

**Systematische Entwicklung und Charakterisierung  
neuartiger homochiraler Metall-Organischer  
Koordinationsverbindungen mit Azol-basierten Liganden**

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Mathematisch-naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der  
Universität Augsburg von

**M. Sc. Katharina Knippen**



Augsburg, März 2024

Erstprüfer:  
Zweitprüfer:

Prof. Dr. Dirk Volkmer  
Prof. Dr. Achim Wixforth

Datum der mündlichen Prüfung:

25.03.2024

...Danke.....	vii
Abstract .....	viii
Kurzzusammenfassung.....	ix
Abkürzungsverzeichnis .....	x
Abbildungsverzeichnis.....	xiv
Tabellenverzeichnis .....	xxiii
1 Motivation und Zielsetzung.....	1
2 Stand der Forschung.....	3
2.1 Grundlagen zum allgemeinen Aufbau von Metal-Organic frameworks: .....	3
2.2 Azolbasierte MOFs.....	10
2.3 Chirale MOFs: .....	13
2.4 MOFs mit verschiedenen Zentralatomen.....	16
2.5 Potentielle Anwendungen:.....	17
2.5.1 Anwendungen von azolbasierten MOFs .....	18
2.5.2 Anwendungen von chiralen MOFs .....	18
3 Experimentelles .....	20
3.1 Geräte und Analyseverfahren für organische Liganden.....	20
3.1.1 Bestimmung der Schmelzpunkte von organischen Liganden.....	20
3.1.2 Elementaranalyse .....	21
3.1.3 Massenspektrometrie .....	21
3.1.4 Kernresonanzspektroskopie .....	21
3.1.5 Schwingungsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Bereich (UV-VIS) .....	22
3.1.6 Fluoreszenzspektroskopie .....	22
3.1.7 Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR).....	23
3.1.8 Spezifischer Drehsinn .....	23
3.1.9 <i>Vibrational circular dichroismus</i> - (VCD) Spektroskopie.....	24
3.1.10 chirale Hochleistungs-Flüssigchromatografie (HPLC).....	24
3.2 Geräte und Analyseverfahren für MOFanalytik .....	24
3.2.1 Optische Mikroskopie.....	24
3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Roentgenspektroskopie (EDX) .....	25
3.2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	25
3.2.4 Thermogravimetrie.....	26
3.2.5 Gassorption .....	26

3.2.6. Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) .....	26
3.3 verwendete Chemikalien.....	27
3.4 Ligandensynthesen.....	28
3.4.1 Synthese von 5,6,7,8-Tetrahydro- 1 <i>H</i> -naphtho[2,3- <i>d</i> ]triazol, (Cybta, #1) .....	28
3.4.2 Synthese von 2,5-di- <i>tert</i> -butyl-7 <i>H</i> -acenaphtol[1,2- <i>d</i> ][1,2,3]triazol (Dibanta, #3) .....	29
3.4.3 Synthese von H-H'-Bibenzo-Triazol (H <sub>2</sub> -bibta, #4) .....	30
3.4.5 Synthese von 5-[2-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-6-yl)propan-2-yl]-1 <i>H</i> -benzotriazol (H <sub>2</sub> -bpbta, #8) <sup>[168]</sup> .....	30
3.4.4 Synthese von 7,7,7',7'-tetramethyl-6,6',7,7'-tetrahydro-3 <i>H</i> ,3' <i>H</i> -5,5'-spirobi[indeno[5,6- <i>d</i> ]-[1,2,3]triazol] (H <sub>2</sub> -spirta, #16).....	31
3.4.6 Synthese von 1,4-bis(-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (H <sub>2</sub> -bistmi, #18) .....	35
3.4.7 Synthese von 1,3,5-tris-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (H <sub>3</sub> -tristmi, #20) .....	36
3.5 Synthese der Koordinationsverbindungen.....	37
3.5.1 Synthese von Cybta-Zn (#21).....	37
3.5.2 Synthese von Dibanta-Zn (#22) .....	38
3.5.3 Synthese von Dibanta-Co (#23).....	38
3.5.4 Synthese von MFU-4 <sup>[72]</sup> .....	38
3.5.5 Synthese von MFU-4l-katecholat.....	39
3.5.6 Synthese von CFA-1 <sup>[142]</sup> .....	39
3.5.7 Synthese von #24 .....	39
3.5.8 Synthese von CFA-18 <sup>[103]</sup> .....	39
3.5.9 Synthese von CFA-21.....	40
3.5.10 Synthese von CFA-22 <sup>[172]</sup> .....	40
3.5.11 unoptimierte Synthese von #25 .....	41
4 Ergebnisse und Diskussion .....	42
4.1 Untersuchungsergebnisse zu Kuratowskikomplexen:.....	42
4.1.1 Tetrahydro-naphtotriazol (H-Cybta, #1) und dessen Koordinationsverbindung mit Zink (#21) .....	42
4.1.2 Acenaphtho[1,2- <i>d</i> ][1,2,3]triazol (H-Dibanta, #3) und dessen Koordinationsverbindung mit Zink (#22).....	51
4.1.3 Acenaphtho[1,2- <i>d</i> ][1,2,3]triazol (H-Dibanta, #3) und dessen Koordinationsverbindung mit Cobalt (#23).....	59
Zusammenfassung.....	62
4.2 Untersuchungsergebnisse zu MOFs: .....	66
4.2.1 Weiterentwicklung von MFU-4l .....	66
Zusammenfassung.....	78
4.2.2 Weiterentwicklung von CFA-1.....	78

Zusammenfassung.....	94
4.2.3 Entwicklung von 5-[2-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-6-yl)propan-2-yl]-1 <i>H</i> -benzotriazol (H <sub>2</sub> -bpbta, <b>#8</b> ).	95
4.2.4 Entwicklung von Koordinationsverbindung <b>#24</b> .....	96
4.2.5 Entwicklung von <b>CFA-18</b> .....	101
4.2.6 Entwicklung von <b>CFA-21</b> .....	110
4.2.7 Entwicklung von <b>CFA-22</b> .....	115
5 Zusammenfassung und Ausblick .....	128
6 Anhang:.....	131
6.1 Ergänzende Informationen zu <b>#1</b> .....	131
6.2 Ergänzende Informationen zu <b>#2</b> .....	137
6.3 Ergänzende Informationen zu <b>#3</b> .....	138
6.4 Ergänzende Informationen zu <b>#4</b> .....	147
6.5 Ergänzende Informationen zu <b>#5</b> .....	148
6.6 Ergänzende Informationen zu <b>#6</b> .....	149
6.7 Ergänzende Informationen zu <b>#7</b> .....	149
6.8 Ergänzende Informationen zu <b>#8</b> .....	150
6.9 Ergänzende Informationen zu <b>#9</b> .....	151
6.10 Ergänzende Informationen zu <b>#10</b> .....	152
6.11 Ergänzende Informationen zu <b>#11</b> .....	153
6.12 Ergänzende Informationen zu <b>#12</b> .....	154
6.13 Ergänzende Informationen zu <b>#13</b> .....	156
6.14 Ergänzende Informationen zu <b>#14</b> .....	159
6.15 Ergänzende Informationen zu <b>#15</b> .....	161
6.16 Ergänzende Informationen zu <b>#16</b> .....	161
6.17 Ergänzende Informationen zu <b>#17</b> .....	164
6.18 Ergänzende Informationen zu <b>#18</b> .....	165
6.19 Ergänzende Informationen zu <b>#19</b> .....	167
6.20 Ergänzende Informationen zu <b>#20</b> .....	168
6.21 Ergänzende Informationen zu <b>#21</b> .....	172
6.22 Ergänzende Informationen zu <b>#22</b> .....	178
6.23 Ergänzende Informationen zu <b>#23</b> .....	185
6.24 Ergänzende Informationen zu <b>CFA-1</b> .....	187
6.25 Ergänzende Informationen zu <b>#24</b> .....	190
6.26 Ergänzende Informationen zu <b>CFA-18</b> .....	194
6.27 Ergänzende Informationen zu <b>CFA-21</b> .....	195
<b>4<i>S</i>,7<i>R</i>-CFA-21a</b> .....	195

<b>4S,7R-CFA-21b</b> .....	198
<b>4S,7R-CFA-21c</b> .....	200
6.28 Ergänzende Informationen zu <b>CFA-22</b> .....	203
<b>CFA-22a</b> .....	203
6.29 Ergänzende Informationen zu <b>#25</b> .....	211
Literaturverzeichnis.....	213

Hiermit möchte ich allen Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben von ganzen

Herzen *...Danke...* sagen. Zu nennen sind hier insbesondere Herr Professor

Dirk Volkmer für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Arbeitskreis durchzuführen, sowie für die Bewertung dieser Arbeit und die zahllosen nützlichen Vorschläge in vielen Kleingruppentreffen während der Bearbeitung dieses höchstinteressanten Themas. Zudem Herr Professor Achim Wixforth für das zweite Gutachten und die Mitarbeit an der Weiterentwicklung des CFA-1-Themas.

Ganz besonders wichtig war für meine Arbeit auch die Hilfe von Herrn Dr. Björn Bredenkötter und Dr. Hana Bunzen die nicht nur diese Arbeit korrektur gelesen haben, sondern auch wie Herr Andreas Kalytta-Mewes, mit ihrem tiefgreifenden Know-How und den vielen interessanten Ideen sehr geholfen haben, das Thema immer mal wieder von einer anderen Seite zu beleuchten. Nicht zuletzt möchte ich auch all meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl, allen voran meinem lieben Labornachbarn Richard, herzlich danken. Ihr habt mir immer mit fruchtbaren Diskussionen rund um das Thema MOFs zur Seite gestanden und mit einer sehr angenehmen Atmosphäre in diesem Arbeitskreis eine unvergessliche Zeit bereitet. Ohne euch hätte ich es niemals geschafft!

Das wichtigste zum Schluss: Ohne dich, mein lieber Dome, sowie meine Familie und Freunde, die mich Zeit meines Lebens begleitet und unterstützt haben, würde diese Arbeit niemals so vorliegen!

---

## Abstract

The development of new materials has always occupied humankind, but it's only recently that porous materials have kept the research and development of industrial process materials in suspense. From the scientific perspective, a particularly porous class of materials, the Metal-Organic Frameworks (MOFs), have recently been discovered. With their almost infinitely adjustable variations in shape and functionality, through the use of a wide variety of organic linkers and many different metal centers, MOFs open up heretofore unimagined possibilities in terms of material separation, material storage, sensory and catalytic applications. Not in the least, because as a catalyst material, with their exceptional low solubility, MOFs bring about the advantages of heterogeneous catalysts while maintaining the increased selectivity and activity of homogeneous catalysts. This topic is a fascinating and ground breaking complex in the field of materials research.

Within the class of metal-organic frameworks, azole-based MOFs are of particular importance because they show high chemical and thermal stability. If these also contain chiral information, a new material with an enantioselective, heterogeneous application potential could be found, which would enormously advance the field of MOF-based materials research.

In this work, based on foundational research into Kuratowski's complexes as a model compound for later framework compounds, the influence of different organic triazole ligands and their resulting coordination compounds on their photophysical properties was examined, and the chiral metal-organic framework **CFA-1** was further developed with regard to its application potential. Furthermore, various new enantiomerically pure azole-based linkers and their resulting homochiral coordination compounds **CFA-18**, **CFA-21**, **CFA-22** and **#25** were developed. An achiral side phase of **CFA-1** (**#24**) was discovered as well.

The insights gained in this work expand on the existing knowledge of the development of chiral metal-organic frameworks and therefore represent an important advance in the development of tailor-made porous materials for enantioselective applications.

## Kurzzusammenfassung

Schon immer hat die Entwicklung neuartiger Werkstoffe die Menschheit beschäftigt, jedoch erst in jüngerer Zeit halten die porösen Materialien die Forschung und Entwicklung von Werkstoffen für verschiedene industrielle Prozesse in Atem. In aus wissenschaftlicher Sicht jüngster Zeit wurde eine besonders poröse Materialklasse, die der Metal-Organic frameworks (MOFs) entdeckt. Mit ihrer, über die Verwendung unterschiedlichster organischer Linker und vieler verschiedener Metallzentren, schier unendlich justierbaren Variationsmöglichkeit von Gestalt und Funktionalisierung eröffnen sie ungeahnte Möglichkeiten bezüglich Stofftrennungs-, stoffspeicherungs-, sensorischen und katalytischen Anwendungen. Nicht zuletzt, weil sie als Katalysatormaterial mit ihrer außergewöhnlichen Schwerlöslichkeit die Vorteile heterogener Katalysatoren bewirken, während die erhöhte Selektivität und Aktivität von homogenen Katalysatoren erhalten bleibt, ist dieses Thema ein faszinierender Komplex an bahnbrechender Materialforschung. Innerhalb der Klasse der Metal-Organic frameworks sind die azolbasierten MOFs von besonderer Bedeutung, weil sie eine hohe chemische und thermische Beständigkeit zeigen. Wenn diese zudem eine chirale Information enthalten, könnte ein neues Material mit einem enantioselektiven, heterogenen Anwendungspotential gefunden sein, die das Forschungsgebiet der MOF-basierten Materialforschung enorm voranbringt.

In dieser Arbeit wurde, ausgehend von einer Grundlagenforschung an Kuratowski-Komplexen als Modellverbindung für spätere Gerüstverbindungen, der Einfluss unterschiedlicher organischer Triazol-Liganden und ihrer resultierenden Koordinationsverbindungen auf ihre photophysikalischen Eigenschaften überprüft, sowie das chirale Metal-Organic framework **CFA-1** hinsichtlich seines Anwendungspotentials weiterentwickelt. Des Weiteren wurden verschiedene neue enantiomerenreine azolbasierte Linker und deren resultierende homochirale Koordinationsverbindungen **CFA-18**, **CFA-21**, **CFA-22** und **#25** entwickelt und eine achirale Nebenphase von **CFA-1** (**#24**) entdeckt. Die erlangten Erkenntnisse dieser Arbeit erweitern das bestehende Wissen zur Entwicklung chiraler Metal-Organic frameworks und stellen folglich einen wichtigen Fortschritt bei der Entwicklung maßgeschneiderter poröser Materialien für enantioselektive Anwendungen dar.

## Abkürzungsverzeichnis

1/2/3-D	ein/zwei/drei-dimensional
$\mu_B$	Bohrsches Magneton ( $9,274010 \cdot 10^{-24}$ J/T)
Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
AK	Arbeitskreis
ATR	(Attenuated Total Reflection) abgeschwächte Totalreflexion
ÄQ	Äquivalent
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BHT	Butylhydroxytoluol, Stabilisator
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
BINAP	2,20-bis(diphenylphosphino)-1,10-binaphthyl
BPA	Bisphenol-A
bta	Benzotriazol
BuOH	n-Butanol
CCDC	(Cambridge Crystallographic Data Centre) Tochterorganisation der CSD für Kristallographiedaten
CD	circularer Dichroismus
CFA	(Coordination Framework Augsburg) Koordinationsnetzwerk aus Augsburg
CNN	(Convolutional Neural Network) künstliches neuronales Netzwerk
CNT	(Carbon Nanotube) Kohlenstoffnanoröhrchen
COF	(Covalent Organic Framework) Kovalent gebundene organische Netzwerke
CSD	(Cambridge Structural Database) digitale Datenbank für dreidimensionale Strukturdaten
Cybta	Tetrahydro-Naphtotriazol
d	(days) Tage
DBU	Diazabicycloundecen
DC	Dünnschichtchromatografie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dibanta	Acenaphtho[1,2-d][1,2,3]triazol
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	Dimephtylaminopyridin

DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
ee	(Enantiomeric Excess) Enantiomerenüberschuss
ESI	ElektroSpray-Ionisation
<i>et al.</i>	(et alii) und andere
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	(EnergyDispersive X-Ray) Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESR	Elektronenspinresonanz
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
FIB	(Focus Ion Beam) fokussierter Ionenstrahl
FT-IR	(Fourier Transform InfraRed) Fourier transformierte Infrarotspektroskopie
H (Einheit)	Magnetfeldstärke in Oe
h	(hours) Stunden
H-Cybta (#1)	Cyclohexylbenzotriazol
H-Dibanta (#2)	2,5-di- <i>tert</i> -butyl-7 <i>H</i> -acenaphthol[1,2- <i>d</i> ][1,2,3]triazol
H <sub>2</sub> -BBTA	1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -benzo(1,2- <i>d</i> :4,5- <i>d'</i> )bistriazol
H <sub>2</sub> -bibta (#4)	H-H'-Bibenzotriazol
H <sub>2</sub> -bpta (#16)	5-[2-(1 <i>H</i> -benzotriazol-6-yl)propan-2-yl]-1 <i>H</i> -benzotriazol
H <sub>2</sub> -bistmi (#18)	1,4-bis-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -4,7-methanoindazol-3-yl)benzol
H <sub>2</sub> -BTDD	bis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazolo[4,5- <i>b</i> ],[4',5'- <i>i</i> ])dibenzo[1,4]dioxin
H <sub>2</sub> -spirta (#12)	7,7,7',7'-tetramethyl-6,6',7,7'-tetrahydro-3 <i>H</i> ,3' <i>H</i> -5,5'-spirobi[indeno[5,6- <i>d</i> ]-[1,2,3]triazol]
H <sub>2</sub> -TQPT	6,6,14,14-tetramethyl-6,14-dihydroquinoxalino[2,3- <i>b</i> ]phenazinbistriazol
H <sub>3</sub> -tristmi (#20)	1,3,5-tris-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -4,7-methanoindazol-3-yl)benzol
HMOF	Homochirales Metal-Organic Framework
HOMO	( <i>highest occupied molecular orbital</i> ) höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	(High Performance Liquid Chromatography) Hochleistungs- flüssigchromatografie
HR-ESI	(HighResolution- ElectroSpray Ionisation) Hochaufgelöste Massenspektrometrie
HSAB	(Hard and Soft Acid and Base) Harte und weiche Säuren und Basen

IR	(Instrument Response function) Instrumentenstandard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kap.	Kapitel
LDA	Lithiumdiisopropylamin
LED	(LightEmitting Diode) Leuchtdiode
LUMO	( <i>highest occupied molecular orbital</i> ) Niedrigstes besetztes Molekülorbital
MAF	(Metal-Azolate Framework) azolathaltige Metall-Organische Gerüstverbindung
MeOH	Methanol
MFU	Metal-Organic Framework Ulm University
MHz	Megahertz
MMM	(mixed matrix membranes) Kompositmembranen
MOF	(Metal-Organic Framework) Metall-Organische Gerüstverbindung
MPF	(Metal-Peptide Framework) Metall-Peptidverbundene Koordinationsverbindung
MS	Massenspektrometrie
n-BuLi	n-Butyllithium
NMF	N-Methylformamid
NMR	(Nuclear Magnetic Resonance) Kernresonanzspektroskopie
Oe	Oersted
PCP	(Porous Coordination Polymer) poröses Koordinationspolymer
PCN	(Porous Coordination Network) poröses Koordinationsnetzwerk
Pd@C	Palladium auf Aktivkohle
PhEtOH	1-Phenylethanol
PIM	(Polymer of Intrinsic Microporosity) Polymere mit intrinsischer Mikroporosität
PTFE	(Polytetrafluorethylen) Teflon
Prof.	Professor
rpm	(Rounds Per Minute) Umdrehungen pro Minute
QY	(QuantumYield) Quantenausbeute
RT	Raumtemperatur
RWTH	Rheinisch-Westfälische technische Hochschule
SAW	(Surface Acoustic Wave) akustische Oberflächenwelle
SBU	(Secondary Building Unit) Sekundärbaustein
Smp.	Schmelzpunkt
SCXRD	(Single-Crystal X-Ray Diffraction) Einkristallstrukturdiffraktometrie

TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UiO	( <i>Universitet i Oslo</i> ) bekanntes MOF aus Oslo
UV	Ultraviolett
V	Volumen
VCD	(Vibrational Circular Dichroism) Vibrationszirkulardichroismus
vgl.	vergleiche
VIS	(Visible) sichtbares Licht
VTXRPD	(Variable Temperature X-Ray Powder Diffraction) Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen
wt%	(Weight %) Gewichtsprozent
XRPD	(X-Ray Powder Diffraction) Pulverröntgendiffraktometrie
Y	(Yield) Ausbeute
ZIF	(Zeolitic Imidazolate Framework) zeolitisches Imidazolgerüst

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung von Faujasit (links) und Zeolith-A (rechts) als typische Zeolithstrukturen. <sup>[4]</sup> .....	1
Abbildung 2: Anzahl der Veröffentlichungen mit dem Begriff "Metal-organic framework" in den verschiedenen Jahren von ihrer Entdeckung 1995 bis 2021 mit Hilfe von scifinder. ....	4
Abbildung 3: Schaufelradstruktur für <b>HKUST-1</b> nach <sup>[47]</sup> .....	4
Abbildung 4: Kristallstruktur von MIL-53 nach <sup>[53]</sup> .....	5
Abbildung 5: Kristallstruktur von UiO-66 nach <sup>[57]</sup> .....	5
Abbildung 6: Schematische Darstellung von MFU-4 mit seinen zwei verschiedenen Hohlräumen A und B. <sup>[70]</sup> .....	7
Abbildung 7: Isoretikuläre Vergrößerung der Einheitszellen der MFU-4-Familie. <sup>[73]</sup> <b>MFU-4XL/CFA-7</b> (rechts) ist das erste interpenetrierte MOF dieser Familie (vgl. Abbildung 8).....	7
Abbildung 8: Interpenetrierte Kristallstruktur des ersten interpenetrierten MOFs <b>CFA-7</b> (MFU-4XL). <sup>[73]</sup> .....	8
Abbildung 9: Fünfgliedrige Heterozyklen: a) Imidazol, a') Pyrazoll, b) 1,2,3-Triazol, b') 1,2,4-Triazol und c) Tetrazol.....	10
Abbildung 10: Typische SBU-Einheiten mit zweiwertigen Metallkationen und Triazol-Liganden. <sup>[103]</sup> .....	11
Abbildung 11: Pseudo-perspektivische Darstellung eines Kuratowski-Komplexes nach. <sup>[100]</sup> .....	11
Abbildung 12: Neunkerniger Kuratowskikomplex nach. <sup>[111]</sup> .....	12
Abbildung 13: Kristallstruktur von MFU-4 (links) und der korrespondierenden MAF-Struktur MAF-X25 (rechts). ....	12
Abbildung 14: Chirale Kristallstruktur mit helikalen Poren in <b>CFA-1</b> . <sup>[77]</sup> .....	14
Abbildung 15: Strategie zur Entwicklung eines MOFs mit enantioselektivem Anwendungspotential. <sup>[76]</sup> .....	19
Abbildung 16: Optische Mikroskopieaufnahme der Einkristalle von <b>#21</b> ; a: hergestellt mit Diffusionsversuch, b: hergestellt mit direktem hochskalierten Versuch in erhitztem DMF. ....	44
Abbildung 17: Einkristallstrukturanalyse von <b>#21</b> . Die H-Atome und verbliebenes Lösungsmittel wurden zur besseren Übersicht entfernt. ....	44
Abbildung 18: Thermogravimetrische Analyse des Kuratowskikomplexes <b>#21</b> aus der hochskalierten Synthesevorschrift.....	45
Abbildung 19: Vergleichendes UV-VIS-Spektrum des Liganden <b>#1</b> (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex <b>#21</b> (blau).....	46
Abbildung 20: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Excitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden <b>#1</b> (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex <b>#21</b> (blau) in Lösung gemessen. ....	46
Abbildung 21: Abklingverhalten von <b>#1</b> (hellblau) und <b>#21</b> (blau) in Lösung. ....	47
Abbildung 22: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Excitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden <b>#1</b> (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex <b>#21</b> (blau) im Feststoff gemessen.....	48
Abbildung 23: Abklingverhalten von <b>#1</b> (hellblau) und <b>#21</b> (blau) im Feststoff bei 350 und 450 nm gemessen.....	48
Abbildung 24: Konzentrationsabhängige [mol/L] UV-VIS Untersuchung von <b>#1</b> aus dem Komplex <b>#21</b> zurückgewonnen in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 290 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt. ....	49

Abbildung 25: Konzentrationsabhängiges ( $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L – $8,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L) Fluoreszenzverhalten von <b>#21</b> in Chloroform. Anregung bei 290 nm (schwarz) und Emission bei 357 nm (blau).....	50
Abbildung 26: Vergleich der Quantenausbeuten von reinem Liganden <b>#1</b> und der resultierenden Koordinationsverbindung <b>#21</b> .....	50
Abbildung 27: Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse von (Dibanta-H) <sub>4</sub> . Ellipsoiddarstellung mit 50% Wahrscheinlichkeit. A: Kristallstruktur mit eingeblendeten Tetramer-Abständen B: Kristallstruktur mit eingeblendeten Ebenen-Abständen. tBu-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.....	52
Abbildung 28: Optische Mikroskopieaufnahme der Einkristalle von <b>#22</b> ; a: hergestellt mit Diffusionsversuch, b: nach Umkristallisation. ....	53
Abbildung 29: Einkristallstrukturanalyse von <b>#22</b> . Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt. ....	53
Abbildung 30: Thermogravimetrische Analyse des Kuratowskikomplexes <b>#22</b> .....	54
Abbildung 31: Vergleichendes UV-VIS-Spektrum des Liganden <b>#3</b> (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex <b>#22</b> (blau).....	54
Abbildung 32: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Excitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden <b>#3</b> (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex <b>#22</b> (rot) in Lösung gemessen. ....	55
Abbildung 33: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Excitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden <b>#3</b> (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex <b>#22</b> (rot) im Feststoff gemessen.....	56
Abbildung 34: Optischer Eindruck von Verbindung <b>#3</b> (a) und <b>#22</b> (b).....	56
Abbildung 35: Abklingverhalten von <b>#3</b> (orange) und <b>#22</b> (rot) in Lösung bei 440 bzw. 470 nm gemessen.....	57
Abbildung 36: Abklingverhalten von <b>#3</b> (orange) und <b>#22</b> (rot) im Feststoff bei 440 bzw. 470 nm gemessen.....	57
Abbildung 37: Vergleich der Quantenausbeuten von reinem Liganden ( <b>#3</b> ) und der resultieren Koordinationsverbindung ( <b>#22</b> ). ....	58
Abbildung 38: Makroskopischer Sichteindruck der frisch abfiltrierten Probe <b>#23</b> .....	59
Abbildung 39: Optische Mikroskopieaufnahme der Kristalle von <b>#23</b> ; a: hergestellt mit Diffusionsversuch, b: nach Umkristallisation. ....	60
Abbildung 40: Einkristallstrukturanalyse von <b>#23</b> . Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt. ....	60
Abbildung 41: Gegenüberstellung von thermischen Stabilitäten der Kuratowskikomplexe <b>#21</b> (blau), <b>#22</b> (rot) und <b>#23</b> (grün) gemessen mit TGA.....	61
Abbildung 42: Vergleichendes UV-VIS-Spektrum des Liganden <b>#3</b> (schwarz) und den daraus resultierenden Komplexen <b>#22</b> (rot) und <b>#23</b> (blau). ....	62
Abbildung 43: Vergleich der Zwischenräume innerhalb der Kristallstruktur von <b>#21</b> (rechts) und <b>#22</b> (links). ....	63
Abbildung 44: Gegenüberstellung der Fluoreszenzverhalten in Lösung von <b>#1</b> und <b>#21</b> (hellblau-blau) sowie <b>#1</b> und <b>#22</b> (orange-rot).....	63
Abbildung 45: Gegenüberstellung der Abklingverhalten in Lösung von <b>#1</b> und <b>#21</b> (hellblau-blau) bei 357 nm gemessen sowie <b>#3</b> und <b>#22</b> (orange-rot) bei 440 bzw. 470 nm gemessen. ....	64
Abbildung 46: Gegenüberstellung der Abklingverhalten im Feststoff von <b>#1</b> und <b>#21</b> (hellblau-blau) bei 350 und 450 nm gemessen sowie <b>#3</b> und <b>#22</b> (orange-rot) bei 440 bzw. 470 nm gemessen. ....	64
Abbildung 47: Sichteindruck der Proben auf dem XRD-Probenträger: links, unausgetauschtes Zn- <b>MFU-4l</b> , rechts, katecholausgetauschtes Zn- <b>MFU-4l-Kat</b> . ....	67

Abbildung 48: a) Einkristalle des <b>Zn-MFU-4l</b> und b) Einkristalle des katecholausgetauschten <b>Zn-MFU-4l</b> an Luft abreagiert. ....	68
Abbildung 49: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des literaturbekannten <b>MFU-4l</b> (schwarz), dem selbst hergestellten <b>MFU-4l-Kat</b> (blau, KS-433) und dem simulierten vollausgetauschten <b>MFU-4l-Kat</b> (rot).....	68
Abbildung 50: <sup>1</sup> H-NMR von <b>MFU-4l</b> (400 MHz, D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 298 K). ....	69
Abbildung 51: <sup>1</sup> H-NMR von tert. Butyl-katecholisiertem <b>MFU-4l</b> (400 MHz, D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 298 K).....	69
Abbildung 52: FTIR-Spektrum eines <b>MFU-4l</b> (links) und eines <b>MFU-4l-Kat</b> (rechts).....	70
Abbildung 53: Gravimetrische Bestimmung des Katecholanteils eines Katecholausgetauschten <b>MFU-4l-Kat</b> mit TGA. ....	71
Abbildung 54: ESR-Spektrum von unfunktionalisierten <b>MFU-4l</b> bei 5K. ....	72
Abbildung 55: ESR-Spektrum des Tert. butyl-Katechol. ....	73
Abbildung 56: ESR-Spektrum des n <b>MFU-4l-Kat</b> (KS352) bei 5 K. ....	73
Abbildung 57: Veranschaulichung des Curie-Weiss-Gesetzes von katecholisiertem <b>MFU-4l-Kat</b> (KS352) durch Auftragung der inversen Lorentzintensität gegen Temperatur.....	74
Abbildung 58: Zeitabhängige Radikalanzahl in einem <b>MFU-4l-Kat</b> (KS352).....	75
Abbildung 59: ESR-Spektrum von <b>MFU-4l-TbuKat</b> (KS422) bei 5 K.....	76
Abbildung 60: Zeitabhängige Radikalanzahl in <b>MFU-4l-TbuKat</b> (KS422). ....	77
Abbildung 61: Katecholausgetauschter Kuratowskikomplex. ....	77
Abbildung 62: Vergleich von <b>#4</b> nach der Synthese in Essigsäure (oben) und in HCl (unten). ....	79
Abbildung 63: Einfluss verschiedener Ansatzgrößen bei der <b>CFA-1</b> -Synthese. a) Ansatzgröße nach Schmieder <sup>[77,107]</sup> , b) Batchsynthese mit vierfacher Konzentration im Rundkolben.....	80
Abbildung 64: Vergleich der Pulverdiffraktogramme aus der simulierten Einkristallanalyse (schwarz), dem hochskalierten Ansatz im Rundkolben (rot) und der Mikrowellensynthese mit hexagonaler Kristallmorphologie (blau).....	81
Abbildung 65: Porengrößenverteilung der trigonal (schwarz) und der hexagonal (rot) prismatischen Kristalle. ....	81
Abbildung 66: TGA der trigonal (schwarz) und der hexagonal (rot) prismatischen Kristalle von <b>CFA-1</b> . ....	82
Abbildung 67: FT-IR- Messung der trigonal (schwarz) und der hexagonal (rot) prismatischen Kristalle. ....	82
Abbildung 68: Veränderung der Kristallmorphologie von CFA-1 über die Reaktionsgeschwindigkeit. ....	83
Abbildung 69: Beeinflussung des Verhältnisses von Breite und Länge: a) breite und kurze Kristalle bei 65 °C und b) schmale und lange Kristalle bei 120 °C. ....	83
Abbildung 70: Pulverdiffraktogramm des unausgetauschten <b>CFA-1</b> (schwarz) und des cobaltausgetauschten <b>CFA-1</b> (rot).....	85
Abbildung 71: FT-IR Messung des unausgetauschten <b>CFA-1</b> (schwarz) und des cobaltausgetauschten <b>CFA-1</b> (rot). ....	86
Abbildung 72: TGA des unausgetauschten <b>CFA-1</b> (schwarz) und des cobaltausgetauschten <b>CFA-1</b> (rot).....	86
Abbildung 73: <b>CFA-1</b> Kristalle nach Austausch mit Kupferacetat.....	87
Abbildung 74: Pulverdiffraktogramm des unausgetauschten <b>CFA-1</b> (schwarz) und des kupferausgetauschten <b>CFA-1</b> (rot). ....	88
Abbildung 75: FT-IR-Messung des unausgetauschten <b>CFA-1</b> (schwarz) und des kupferausgetauschten <b>CFA-1</b> (rot). ....	88
Abbildung 76: TGA des unausgetauschten <b>CFA-1</b> (schwarz) und des kupferausgetauschten <b>CFA-1</b> (rot).....	89

Abbildung 77: Ausschluss einer Diffusionslimitierung mittels REM: a: ganzer Kristall, b: geschnittener Kristall, c: EDX der Schnittfläche bzgl. Zinkionen, d: EDX der Schnittfläche bzgl. Kupferionen. ....	89
Abbildung 78: Strömungskanal nach Wixforth et al. <sup>[63]</sup> .....	90
Abbildung 79: Links- (blau) bzw. rechts- (rot) drehende <b>CFA-1</b> Kristalle mit unterschiedlicher Chiralität. ....	91
Abbildung 80: CNN zur Unterscheidung der links- bzw. rechtsdrehenden Kristalle von <b>CFA-1</b> inklusive des Grades der Sicherheit der Bestimmung. Rote Rahmen betiteln die rechtsdrehenden Kristalle, während blaue Rahmen linksdrehende Kristalle einrahmen. ....	92
Abbildung 81: Wiederfindungsrate des bisher entwickelten CNN. a: händisch gelabelte Kristalle (rot = rechtsdrehend, blau = linksdrehend). b: vom Programm bestimmte Kristalle (grün = linksdrehend, rosa = rechtsdrehend). ....	92
Abbildung 82: Circularer Dichroismus der hexagonal prismatischen Kristalle von <b>CFA-1</b> . ....	93
Abbildung 83: a: Optische Mikroskopieaufnahme und b: Elektronenmikroskopieaufnahme einer Monolage <b>CFA-1</b> mittels Silanisierung und Ultraschall. ....	94
Abbildung 84: Erste Kristalle mit dem H <sub>2</sub> -bpbta Linker. ....	96
Abbildung 85: Unterschiede in der räumlichen Anordnung des Linkers H <sub>2</sub> -bibta bei <b>CFA-1</b> (links) und <b>#24</b> (rechts). ....	97
Abbildung 86: Optische Mikroskopieaufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) des acikulären Wachstums von <b>#24</b> . ....	97
Abbildung 87: Optische Mikroskopieaufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) von <b>#24</b> , welches bei langsameren Heizraten synthetisiert wurde. ....	98
Abbildung 88: SBU von <b>#24</b> . ....	98
Abbildung 89: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von <b>#24</b> . ....	99
Abbildung 90: Thermogravimetrische Analyse (links) und VTFRPD (rechts) von <b>#24</b> . ....	99
Abbildung 91: Einheitszelle von <b>#24</b> . ....	100
Abbildung 92: HPLC-Messung der racemischen Verbindung <b>#10</b> (links) und der enantiomeren Verbindung <b>#11</b> (rechts). ....	102
Abbildung 93: Räumliche Anordnung des Diastereomers <b>#11</b> , welches bei der Trennung in n-Heptan ausfällt. ....	102
Abbildung 94: HPLC-Messung der racemischen Verbindung <b>#16'</b> (links) und der enantiomeren Verbindung <b>#16</b> (rechts). ....	103
Abbildung 95: Experimentell erhaltenes (schwarz) und errechnetes (rot) IR- und VCD-Spektrum von H <sub>2</sub> -spirta ( <b>#16</b> ). ....	104
Abbildung 96: Räumliche Anordnung der Linker von <b>CFA-1</b> (links, <b>#3</b> ) und <b>CFA-18</b> (rechts, <b>#16</b> ) im Vergleich. ....	104
Abbildung 97: Optische (a) und Elektronenmikroskopieaufnahme (b) von <b>CFA-18</b> . ....	105
Abbildung 98: Vergleich der SBU verschiedener bekannter Bistriazol-MOFs. Links: Kuratowskieuinheit, rechts: MAF. ....	105
Abbildung 99: Kristallstruktur des enantiopuren <b>CFA-18</b> im Vergleich mit einer konventionellen MAF-Struktur MAF-27-Cl (MnCl <sub>2</sub> (BTDD)). <sup>[103]</sup> .....	106
Abbildung 100: Teilausschnitt einer <b>CFA-18</b> -Kristallstruktur entlang der c-Achse. ....	106
Abbildung 101: Experimentelles (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von <b>CFA-18</b> . ....	107
Abbildung 102: Thermogravimetrische Analyse (links) und VTFRPD (rechts) von <b>CFA-18</b> . ....	107
Abbildung 103: Vergleich der Winkel zwischen den Ebenen, die durch die aromatischen Atome im quantenmechanisch optimierten freien Linker (links) bzw. im koordinierten Linkermolekül (rechts) vorliegen. ....	108
Abbildung 104: Erste Synthesen mit anderen Metallsalzen. a: Co(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; b: Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O. ....	108

Abbildung 105: Strukturformel des entwickelten längeren stickstoffbasierten Bistriazolatlincers nach [184].	109
Abbildung 106: Optische Mikroskopieaufnahmen von a: 4S,7R-CFA-21a, b: 4S,7R-CFA-21b, c: 4S,7R-CFA-21c und d: 4S,7R-CFA-22.	112
Abbildung 107: a) Packungsdiagramm von 4S,7R-CFA-21b in c-Richtung. b) Packungsdiagramm von 4S,7R-CFA-21b in a-Richtung. c) Packungsdiagramm von 4S,7R-CFA-21a in a-Richtung. d) Packungsdiagramm von 4S,7R-CFA-21c in c-Richtung.	113
Abbildung 108 Räumliche Anordnung der Kupfer- Linkerketten in 4S,7R-CFA-21.	114
Abbildung 109: Vereinfachte Darstellung der kristallografischen Unterschiede von 4S,7R-CFA-21. Anionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.	114
Abbildung 110: Vergleich der thermischen Stabilitäten von 4S,7R-CFA-21a (rot), 4S,7R-CFA-21b (blau) und 4S,7R-CFA-21c (schwarz).	115
Abbildung 111: Unterschied in den Torsionswinkeln von 4S,7R -CFA-22a (links) und 4S,7R-CFA-22b (rechts).	117
Abbildung 112: Darstellung des Netzwerkes und der Einheitszelle von a) 4S,7R-CFA-22a und deren Änderung bei Trocknung zu b) 4S,7R-CFA-22b.	117
Abbildung 113: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-22a.	118
Abbildung 114: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-22b.	118
Abbildung 115: Thermogravimetrische Analyse (links) und VTXRPD (rechts) von 4S,7R-CFA-22a/b.	119
Abbildung 116: Experiment zum Phasenübergang mit Lösungsmittelbenetzung: Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme von 4S,7R-CFA-22a/b bei Benetzung mit Alkohol (Rotton) und getrockneter Probe (schwarz).	120
Abbildung 117: Vereinfachte Darstellung von 4S,7R-CFA-22a (a) und 4R,7S-CFA-22a (b, Lösungsmittel rac-PhEtOH) unter Gesichtspunkten einer übersichtlichen Topologie mit deren Drehsinn.	121
Abbildung 118: Räumliche Anordnung von eingelagertem R- und S 1-Phenylethanol sowie die resultierenden Abstände zum Stereozentrum von 4R,7S-CFA-22a nach [188].	122
Abbildung 119: HPLC-Spektrum von 1-Phenylethanol, welches aus 4S,7R-CFA-22 extrahiert wurde. [188]	123
Abbildung 120: HPLC-Spektrum von 1-Phenylethanol, welches aus 4R,7S-CFA-22 extrahiert wurde. [188]	123
Abbildung 121: Optische Mikroskopieaufnahme von #25.	124
Abbildung 122: Zweidimensionales Netzwerk #25. a: Sicht entlang der c-Achse, b: a-Achse und c: b-Achse. (7R)-7,8,8- trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-Gruppen, ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> und Isopropanolmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.	126
Abbildung 123: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von der Vorstufe von #1 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).	131
Abbildung 124: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von #1 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).	132
Abbildung 125: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von #1 (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).	132
Abbildung 126: Massenspektrum von #1 (ESI-TOF <sup>+</sup> ).	133
Abbildung 127: Bestimmung der gerätspezifischen Darstellung des Fluoreszenzverhaltens von Anthracen. Messung der Emission bei konstanter Anregung von 356 nm und Messung der Extinktion bei konstanter Emission von 400 nm.	133
Abbildung 128: Ermittlung der gerätspezifischen Geradengleichung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz von Anthracen. Diese Steigung entspricht einer Quantenausbeute von 27 %. [164,166]	134

Abbildung 129: Fluoreszenzverhalten von <b>#1</b> in festem Zustand. Anregung bei 290 nm (schwarz) und Emission bei 445 nm (rot). .....	135
Abbildung 130: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#1</b> mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz. ....	135
Abbildung 131: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#1</b> in Lösung bei 357 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).....	136
Abbildung 132: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#1</b> im Feststoff bei 357 nm und 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot). ....	136
Abbildung 133.: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#2</b> (600 MHz, Chloroform-d, 300 K). ....	137
Abbildung 134: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#2</b> (151 MHz, Chloroform-d, 300 K). ....	137
Abbildung 135.: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#3</b> (600 MHz, Aceton-d <sub>6</sub> , 300 K). ....	138
Abbildung 136: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#3</b> (151 MHz, Aceton-d <sub>6</sub> , 300 K). ....	138
Abbildung 137: Massenspektrum <b>#3</b> (ESI-TOF). ....	139
Abbildung 138: Optimierte Geometrie der Quadruplexstruktur des 1H-Tautomers von <b>#3</b> (ωB97XD/6-31G(d,p) Level der Theorie).....	140
Abbildung 139: Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR Spektren von <b>#3</b> (600 MHz, Aceton-d <sub>6</sub> ). ....	142
Abbildung 140: Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR Spektren von <b>#3</b> (600 MHz, Toluol-d <sub>8</sub> ). ....	143
Abbildung 141: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von <b>#3</b> sublimiert in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 275 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt. ....	144
Abbildung 142: Konzentrationsabhängiges (0,9·10 <sup>-6</sup> mol/L – 4,9·10 <sup>-6</sup> mol/L) Fluoreszenzverhalten von <b>#3</b> in Chloroform. Anregung bei 275 nm (schwarz) und Emission bei 440 nm (rot). ....	144
Abbildung 143: Fluoreszenzverhalten von <b>#3</b> in festem Zustand. Anregung bei 275 nm und 330 nm (schwarz) und Emission bei 445 nm(rot).....	145
Abbildung 144: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#3</b> mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz. ....	145
Abbildung 145: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#3</b> in Lösung bei 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).....	146
Abbildung 146: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#3</b> im Feststoff bei 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot)...	146
Abbildung 147: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#4</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	147
Abbildung 148: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#5</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	148
Abbildung 149: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#6</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	149
Abbildung 150: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#8</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> /MeOD-d <sub>6</sub> , 298 K).....	150
Abbildung 151: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#8</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> /MeOD-d <sub>6</sub> , 298 K).....	150
Abbildung 152: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#9</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	151
Abbildung 153: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#10</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	152
Abbildung 154: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#11</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	153
Abbildung 155: Massenspektrum von <b>#11</b> (HR-ESI-TOF <sup>+</sup> ).....	153
Abbildung 156: Kristallpackung des <b>#11</b> aus der Einkristallstrukturanalyse.....	154
Abbildung 157: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#12</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	154
Abbildung 158: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#12</b> (100 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	155
Abbildung 159: <sup>13</sup> C-APT-NMR Spektrum von <b>#12</b> (100 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	155
Abbildung 160: Massenspektrum von <b>#12</b> (HR-ESI-TOF <sup>+</sup> ).....	156
Abbildung 161: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#13</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	156
Abbildung 162: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#13</b> (100 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	157
Abbildung 163: Massenspektrum von <b>#13</b> (HR-ESI-TOF <sup>+</sup> ).....	157

Abbildung 164: Von oben nach unten: experimentelles VCD-Spektrum, errechnetes VCD-Spektrum, experimentelles IR-Spektrum, errechnetes IR-Spektrum von <b>#13</b> . Der globale Verschiebungsfaktor 0,985 wurde verwendet.....	158
Abbildung 165: Kristallpackung des racemischen <b>#13'</b> aus der Einkristallstrukturanalyse. ....	158
Abbildung 166: Kristallpackung des enantiomerenreinen <b>#13</b> aus der Einkristallstrukturanalyse. ...	159
Abbildung 167: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#14</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	159
Abbildung 168: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#14</b> (100 MHz, Chloroform-d, 298 K). ....	160
Abbildung 169: Massenspektrum von <b>#14</b> (HR-ESI-TOF <sup>+</sup> ).....	160
Abbildung 170: Von oben nach unten: experimentelles VCD-Spektrum, errechnetes VCD-Spektrum, experimentelles IR-Spektrum, errechnetes IR-Spektrum von <b>#14</b> . Der globale Verschiebungsfaktor 0,985 wurde verwendet.....	161
Abbildung 171: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#16</b> (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , 298 K). ....	161
Abbildung 172: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#16</b> (100 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , 298 K). ....	162
Abbildung 173: Massenspektrum von <b>#16</b> (HR-ESI-TOF <sup>+</sup> ).....	162
Abbildung 174: Kristallpackung des <b>#16</b> mit Kristallwasser aus der Einkristallstrukturanalyse. ....	163
Abbildung 175: Kristallpackung des <b>#16</b> aus der Einkristallstrukturanalyse.....	163
Abbildung 176: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#17</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	164
Abbildung 177: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#17</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	164
Abbildung 178: Massenspektrum von <b>#17</b> (HR-ESI-TOF). ....	165
Abbildung 179: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#18</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	165
Abbildung 180: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#18</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	166
Abbildung 181: Massenspektrum von <b>#18</b> (HR-ESI-TOF). ....	166
Abbildung 182: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#19</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	167
Abbildung 183: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#19</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	167
Abbildung 184: Massenspektrum von <b>#19</b> (HR-ESI-TOF). ....	168
Abbildung 185: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#20</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	168
Abbildung 186: <sup>13</sup> C-NMR Spektrum von <b>#20</b> (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C).....	169
Abbildung 187: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>S-H<sub>3</sub>-tristmi</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , MeOD, 20°C). ....	169
Abbildung 188: Massenspektrum von <b>#20</b> (HR-ESI-TOF). ....	170
Abbildung 189: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#21</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).....	172
Abbildung 190: <sup>13</sup> C-NMR Spectrum von <b>#21</b> (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).....	172
Abbildung 191: ORTEP-Style Abbildung von Verbindung <b>#21</b> .....	173
Abbildung 192: Kristallpackung von <b>#21</b> . ....	173
Abbildung 193: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von <b>#21</b> in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 275 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt. ....	174
Abbildung 194: Konzentrationsabhängiges (0,9·10 <sup>-6</sup> mol/L – 4,9·10 <sup>-6</sup> mol/L) Fluoreszenzverhalten von <b>#21</b> in Chloroform. Anregung bei 275 nm (schwarz) und Emission bei 440 nm (rot). ....	174
Abbildung 195: Fluoreszenzverhalten von <b>#21</b> in festem Zustand. Anregung bei 325 nm und 390 nm (schwarz) und Emission bei 448 nm und 325 nm (rot).....	175
Abbildung 196: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#21</b> mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz. ....	175
Abbildung 197: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#21</b> in Lösung bei 357 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).....	176
Abbildung 198: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#21</b> im Feststoff bei 448 nm und 357 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot). ....	176
Abbildung 199: Stickstoffsorption von <b>#21</b> . ....	177
Abbildung 200: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>#22</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 298 K). ....	178

Abbildung 201: $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von <b>#22</b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 298 K). .....	178
Abbildung 202: Massenspektrum von <b>#22</b> (ESI-TOF <sup>+</sup> ). .....	179
Abbildung 203: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von <b>#22</b> . .....	179
Abbildung 204: Kristallpackung von <b>#22</b> . .....	180
Abbildung 205: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von <b>#22</b> in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 288 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt. ....	181
Abbildung 206: Konzentrationsabhängiges ( $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L – $5,4 \cdot 10^{-7}$ mol/L) Fluoreszenzverhalten von <b>#22</b> in Chloroform. Anregung bei 288 nm (schwarz) und Emission bei 470 nm (rot). ....	181
Abbildung 207: Fluoreszenzverhalten von <b>#22</b> in festem Zustand. Anregung bei 465 nm (schwarz) und Emission bei 288 nm und 330 nm (rot). ....	182
Abbildung 208: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#22</b> mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz. ....	182
Abbildung 209: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#22</b> in Lösung bei 470 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot). ....	183
Abbildung 210: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von <b>#22</b> im Feststoff bei 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot)...	184
Abbildung 211: Stickstoffsorption <b>#22</b> . .....	184
Abbildung 212: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von <b>#23</b> in Ethanol gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 315 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt. ....	185
Abbildung 213: Konzentrationsabhängiges ( $1,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L – $3,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L) Fluoreszenzverhalten von <b>#23</b> in Ethanol. Anregung bei 315 nm. ....	185
Abbildung 214: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#23</b> mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz. ....	186
Abbildung 215: Thermogravimetrische Analyse von <b>CFA-1</b> (schwarz links) und <b>Co-CFA-1</b> (blau links) laut <sup>[107]</sup> und hexagonale Prismen <b>CFA-1</b> (rechts). ....	187
Abbildung 216: Stickstoff-Sorption von <b>CFA-1</b> a: Sorptionskurve, b: errechnete Porengrößenverteilung. ....	187
Abbildung 217: IR-Spektrum von <b>CFA-1</b> . .....	188
Abbildung 218: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von <b>#24</b> . Schwarz: Simulation anhand des Einkristalls, rot: Pulverdiffraktogramm der aciculär gewachsenen Kugeln, blau: Pulverdiffraktogramm der mit langsamer Heizrate entstandenen Plättchen. ....	190
Abbildung 219: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) IR-Spektrum von <b>#24</b> . .....	190
Abbildung 220: Vergleichendes IR-Spektrum von <b>#24</b> (blau), <b>CFA-1</b> (rot) und dem zugrundeliegenden Linker <b>#4</b> (schwarz). ....	191
Abbildung 221: Normiertes Fluoreszenzspektrum; Anregung (schwarz) und Emission (rot) von <b>CFA-1</b> . .....	191
Abbildung 222: Normiertes Fluoreszenzspektrum; Anregung (schwarz) und Emission (rot) von <b>#24</b> . .....	192
Abbildung 223: $^1\text{H}$ -Festkörper-NMR Spektrum von <b>#24</b> . .....	192
Abbildung 224: $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR Spektrum von <b>#24</b> . * sind Rotationsseitenbanden. ....	193
Abbildung 225: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von in HCl (1M) aufgeschlossenem und in Chloroform extrahiertem <b>CFA-18</b> (400 MHz, Chloroform-d, 298 K) zum Nachweis des unversehrten Linkers in <b>CFA-18</b> . .....	194
Abbildung 226: IR-Spektrum von <b>CFA-18</b> . links: gesamter untersuchter Bereich, rechts: ausgewählter Bereich und Gegenüberstellung von <b>CFA-18</b> (schwarz) und $\text{H}_2\text{-spirta}$ ( <b>#16</b> , blau). ....	194
Abbildung 227: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von <b>CFA-18</b> . ....	195
Abbildung 228: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von <b>4S,7R-CFA-21a</b> . .....	195

Abbildung 229: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-21a. ....	196
Abbildung 230: VTXRPD von 4S,7R-CFA-21a. ....	196
Abbildung 231: Normiertes IR-Spektrum von #18 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4S,7R-CFA-21a. ....	197
Abbildung 232: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-21a. ....	197
Abbildung 233: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-21b. ....	198
Abbildung 234: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-21b. ....	198
Abbildung 235: VTXRPD von 4S,7R-CFA-21b. ....	199
Abbildung 236: Normiertes IR-Spektrum von #18 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4S,7R-CFA-21b. ....	199
Abbildung 237: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-21b. ....	200
Abbildung 238: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-21c. ....	200
Abbildung 239: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-21c. ....	201
Abbildung 240: VTXRPD von 4S,7R-CFA-21c. ....	201
Abbildung 241: Normiertes IR-Spektrum von #18 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4S,7R-CFA-21c. ....	202
Abbildung 242: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-21c. ....	202
Abbildung 243: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-22a. ....	203
Abbildung 244: Optische Mikroskopieaufnahme von 4R,7S-CFA-22a. ....	203
Abbildung 245: VTXRPD von 4S,7R-CFA-22a-b. ....	204
Abbildung 246 Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4R,7S-CFA-22b. ....	204
Abbildung 247: Normiertes IR-Spektrum von #20 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4S,7R-CFA-22a. ....	205
Abbildung 248: EDX-Spektrum von 4S,7R-CFA-22. ....	205
Abbildung 249: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-22a. ....	206
Abbildung 250: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S-CFA-22a. ....	206
Abbildung 251: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S-CFA-22a mit eingelagertem S-Ph-EtOH. ....	207
Abbildung 252: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S-CFA-22a mit eingelagertem R-Ph-EtOH. ....	207
Abbildung 253: Verfeinerung von rac-Ph-EtOH auf 4R,7S-CFA-22a. ....	208
Abbildung 254: Verfeinerung von rac-Ph-EtOH auf 4S,7R-CFA-22a. ....	208
Abbildung 255: Verfeinerung von rac-ButOH auf 4R,7S-CFA-22a. ....	209
Abbildung 256: Verfeinerung von rac-ButOH auf 4S,7R-CFA-22a. ....	209
Abbildung 257: ORTEP-Style Abbildung von 4S,7R-CFA-22b. ....	210
Abbildung 258: HPLC-Spektrum eines racemischen 1-Phenylethanol. ....	210
Abbildung 259: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von #25. ....	211

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien und deren Reinheit sowie Hersteller. ....	27
Tabelle 2: Lebenszeiten der Verbindungen <b>#1</b> und <b>#21</b> in Lösung und Feststoff gemessen. ....	49
Tabelle 3: Lebenszeiten der Verbindungen <b>#3</b> und <b>#22</b> in Lösung und Feststoff gemessen. ....	58
Tabelle 4: Gegenüberstellung aller gemessener Fluoreszenzlebenszeiten von <b>#1</b> , <b>#3</b> , <b>#21</b> und <b>#22</b> ...	65
Tabelle 5: Dreifachbestimmung eines mit EDX ermittelter Atomprozentanteil von Zn und Cl bei <b>MFU-4l-Kat</b> . ....	70
Tabelle 6: Vergleich der Flächen unter den Absorbtiionsbanden für <b>MFU-4l</b> (links) und katecholausgetauschtem <b>MFU-4l</b> (rechts). ....	71
Tabelle 7: Ergebnisse der Hyperfeinstrukturanalyse von <b>MFU-4l</b> . ....	72
Tabelle 8: Optimierung der Reaktionsbedingungen für postsynthetischen Austausch zu Co- <b>CFA-1</b> . ...	84
Tabelle 9: Vergleich der Gitterparameter von <b>CFA-1</b> und <b>#24</b> . ....	100
Tabelle 10: Kristallografische Daten für <b>CFA-18</b> . ....	110
Tabelle 11: Vergleich der Einheitszellengrößen von <b>CFA-22a</b> bei verschiedenen Lösungsmitteln. ....	120
Tabelle 12: Vergleich der Einheitszellengröße in Abhängigkeit der Chiralität von Lösungsmittel und Gitterchiralität. <sup>[188]</sup> ....	121
Tabelle 13: Kristallografische Daten für alle Campherpyrazol MOFs <b>CFA-21</b> und <b>CFA-22</b> . ....	127
Tabelle 14: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#1</b> . ...	134
Tabelle 15: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#1</b> . ...	135
Tabelle 16: Einkristallstrukturanalysendaten von <b>#3</b> . ....	141
Tabelle 17: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#3</b> . ...	145
Tabelle 18: Selected bond distances (Å) and angles (°) for <b>CFA-21</b> and <b>CFA-22</b> compounds ....	171
Tabelle 19: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#21</b> . ...	175
Tabelle 20: Vergleich der Einkristallstrukturanalysendaten von <b>#21</b> und <b>#22</b> . ....	180
Tabelle 21: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von <b>#22</b> . ...	183
Tabelle 22: Zusammenfassung aller ermittelten Quantenausbeuten. ....	186
Tabelle 23: Einfluss der Konzentrationen während der Synthese auf die Kristallgröße von <b>CFA-1</b> abweichend von der Literaturvorschrift. <sup>[77]</sup> ....	187
Tabelle 24: Empirische Ermittlung der Enantiomerenanreicherung von <b>CFA-1</b> im Strömungskanal durch Zählen. ....	189
Tabelle 25: Durchschnittlicher Cu-Gehalt von 4S,7R- <b>CFA-22</b> aus 6 EDX-Spektren ermittelt. ....	205
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen für alle Campherpyrazol-Verbindungen. ....	212

## 1 Motivation und Zielsetzung

In der Chemie ist die Materialforschung ein weitreichendes Forschungsgebiet mit hohem Anwendungspotential. Schon immer hat die Naturwissenschaftler die Erweiterung der altbekannten Substanzklassen fasziniert und so wurde vor allem in der Festkörperchemie ein wahres Portfolio an festen Materialien entwickelt, das bis heute in der chemischen Industrie, aber auch im Alltag, häufig genutzt wird. Eine besonders nützliche Klasse der Festkörpermaterien nimmt hier die Gruppe der porösen Materialien ein, deren nützliche Eigenschaften mit Aktivkohle schon im alten Ägypten entdeckt wurden.<sup>[1]</sup> Später wurden in der Natur weitere poröse Materialien entdeckt, wie zum Beispiel die so genannten Zeolithe (Namensursprung altgriechisch von ζέω, zeos = sieden und λίθος, lithos = stein), deren Strukturen später synthetisch nachempfunden und für diverse industrielle Prozesse, aber auch für verschiedene Haushaltsprodukte, verwendet wurden.<sup>[1-3]</sup> Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Gerüstsilikatverbindungen, bei denen einzelne Siliziumionen aus den SiO<sub>4</sub>-Tetraedern mit Aluminiumionen ausgetauscht sind. Weil Silizium (IV) eine andere Ladung trägt als Aluminium (III), ergibt sich eine negative Überschussladung im Kristallgitter, die mit einem Kation neutralisiert werden muss und für bestimmte Verwendungszwecke verwendet werden kann.<sup>[4]</sup> Zeolithgitter sind besonders robust, haben eine definierte Struktur mit sehr monodispersen Poren und sind durch gut verfügbare Edukte einfach herzustellen. Allerdings werden für die Synthese hohe Temperaturen und Drücke benötigt und letztendlich sind die Variationen ihrer Porenstrukturen begrenzt.

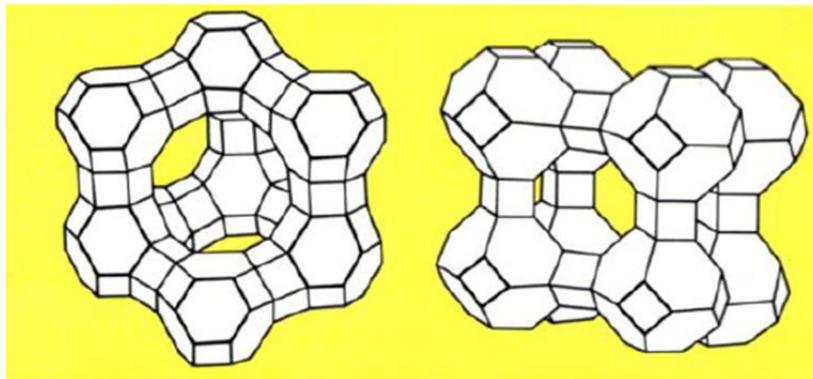


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Faujasit (links) und Zeolith-A (rechts) als typische Zeolithstrukturen.<sup>[4]</sup>

Die Porengrößen von porösen Materialien können in drei verschiedene Klassen eingeteilt werden. Zum einen werden makroporöse Stoffe definiert, wenn ihr Porendurchmesser über 50 nm liegt, wohingegen mesoporöses Material einen Porendurchmesser von 50 bis 2 nm zeigt und Mikroporen einen kleineren Durchmesser als 2 nm aufweisen.<sup>[5]</sup> Mit der fortschreitenden Entwicklung vieler chemischer Prozesse und industrieller Anwendungen wurden die Anforderungen an poröse Materialien immer genauer definiert und dahingehend immer spezialisiertere poröse Materialien wie bestimmte Aktivkohlen,<sup>[6]</sup> weitere Zeolithe,<sup>[7,8]</sup> Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT)<sup>[9]</sup> und andere<sup>[10]</sup> entwickelt. Nun waren nicht nur die Porendurchmesser von Bedeutung, sondern auch die Dimensionalität<sup>[11]</sup> und Einheitlichkeit der Poren, es wurde sich mit dem Stofftransport in die und aus den Poren beschäftigt und Materialien entwickelt, in deren Poreninnenraum bestimmte Funktionalitäten lokalisiert sind.<sup>[12-14]</sup> Viele der entwickelten Materialien zeigten Vorteile, viele hatten jedoch auch ihre Schwächen. Während z. B. Aktivkohlen immer eine gewisse Hierarchie an Porendurchmessern aufweisen und somit oft einen besseren Stofftransport gewährleisten können, weisen sie eine große Porenvariabilität auf.<sup>[15]</sup> Derweil haben Zeolithe mit ihren unterschiedlichen Strukturen<sup>[8]</sup> sehr definierte Poren, bleiben aber in ihrer Porengeometrie recht eingeschränkt. Der Porendurchmesser von CNT lässt sich variabel von der Größe und mit einer geringen Polydispersität einstellen, jedoch ist nur eine einzige Porendimensionalität möglich. Erst in den 90er Jahren entwickelte sich eine neue und in jedem dieser Parameter sehr variable Feststoffklasse, die so genannten **Metal-Organic Frameworks (MOFs)**.<sup>[16,17]</sup> Es handelt sich hierbei

um ein alternierendes Netzwerk aus organischen Linkermolekülen und koordinierten metallhaltigen Kerneinheiten mit einer potentiellen Porosität.<sup>[18]</sup> Weil die mögliche Vielfalt an zentralen Metalleinheiten mit verschiedenen Reaktivitäten groß und die der eingesetzten organischen Molekülen beliebig funktionalisiert werden kann und daher quasi unendlich ist,<sup>[19,20]</sup> bietet das Grundkonzept eines MOFs alle Möglichkeiten, poröse Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften für ihre spätere Anwendung zu entwickeln. Gleichzeitig sind MOFs ähnlich zu den oft angewandten Zeolithen recht stabil und werden im Vergleich zu deren Herstellungsparametern bei moderaten Bedingungen hergestellt.<sup>[3,21]</sup>

Die ersten Metall-organischen Gerüstverbindungen, die entwickelt wurden, enthielten Carbonsäuren als Verknüpfungsbaustein, jedoch erwiesen sich diese als sehr hydrolyseanfällig.<sup>[22]</sup> Daher wurden die Eigenschaften verschieden funktionalisierter organischer Linkermoleküle getestet und es stellte sich heraus, dass pyrazol-, triazol- und tetrazolbasierte Linkermoleküle zu sehr stabilen MOFs führen (vgl. Kap. 2.2). Auf dem Gebiet der Entwicklung neuer azolbasierter MOFs mit speziellen funktionellen Eigenschaften ist der Arbeitskreis (AK) Prof. Volkmer einer der führenden Arbeitskreise. In den letzten Jahren wurden am Lehrstuhl für anorganische Chemie II an der Universität in Ulm (**Metal-Organic Framework Ulm University, MFU-1 bis 4**) sowie später am Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg (**Coordination Framework Augsburg, CFA-1 bis 23**) diverse Gruppen funktioneller MOFs systematisch für individuelle Anwendungen konstruiert.<sup>[1]</sup>

Die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von MOFs reichen von Gasspeichermaterialien<sup>[22–27]</sup> und Gaswäsche<sup>[1,28]</sup> über Sensoren,<sup>[29]</sup> pharmazeutischen Wirkstofftransport (*drug delivery*)<sup>[30–33]</sup> bis hin zu (homochiralen-) Katalysatormaterialien.<sup>[34]</sup> Vor allem die Katalyse mit MOFs scheint ein fruchtbares Forschungsfeld zu sein, da sich in einer Gerüstverbindung mit potentiell reaktiven Metallen und einer entsprechenden Porengeometrie die Selektivität eines enzymähnlichen homogenen Katalysators mit den Vorteilen eines heterogenen Katalysators in beliebiger Art vereinen lassen.<sup>[35]</sup> Hauptsächlich über die organischen Linkermoleküle lassen sich hier zusätzlich katalytisch interessante Funktionalisierungen einfügen, die die spätere Anwendung des Materials um weitere Fähigkeiten ergänzen. Ein besonderes Augenmerk soll in dieser Arbeit vor allem auf die Entwicklung von enantiomerenreinen chiralen Materialien gelegt werden, weil es die bisher geschilderten Anwendungsmöglichkeiten um **enantioselektive** Verwendungen erweitert.<sup>[36]</sup>

Diese Arbeit beschäftigt sich daher nun mit der systematischen Entwicklung und Weiterentwicklung von chiralen azolbasierten Metall-Organischen Gerüstverbindungen. Dazu wurden zunächst die Eigenschaften eines, für 1,2,3-triazol-basierte Linkermoleküle typischen Komplexbausteins, dem so genannten Kuratowski Komplex, untersucht und dann mit verschiedenen Linkerklassen (Triazolen und Pyrazolen) die (homo-) chiralen MOFs aufgebaut. Diese werden charakterisiert, funktionalisiert und potentielle Anwendungen untersucht. So kann in Zukunft ein regelrechtes Baukastenprinzip für maßgeschneiderte Gerüstverbindungen entwickelt werden, je nachdem, welche Eigenschaften für die anvisierte Verwendung notwendig sind.

## 2 Stand der Forschung

Um einen groben Überblick über das bisherige literaturbekannte Wissen auf dem Gebiet der MOFs zu bekommen, wird in den folgenden Kapiteln auf den Stand der Forschung eingegangen. Dazu werden im Kapitel 2.1 zunächst die allgemeinen Grundlagen zum Aufbau von MOFs erläutert, sowie dann in Kapitel 2.2 auf die Besonderheiten azolbasierter Komplexe und MOFs nach ihrer *secondary building unit* (SBU) eingegangen. Im Kapitel 2.3 wird die Konstruktion eines chiralen MOFs erläutert, sowie in Kapitel 2.4 die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten azolbasierter MOFs (Kap. 2.4.2) und chiraler MOFs (Kap. 2.4.3) verdeutlicht.

### 2.1 Grundlagen zum allgemeinen Aufbau von Metal-Organic frameworks:

Metall-Organische Gerüstverbindungen (MOFs) oder auch poröse Koordinationspolymere (PCPs) stellen eine kristalline Materialklasse innerhalb der Koordinationsnetzwerke dar und bestehen laut der Definition der Organisation *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) aus „mindestens bi-funktionalen organischen Linkermolekülen sowie metallhaltigen Kerneinheiten mit einer zumindest *potentiellen* Porosität“,<sup>[18,37]</sup> deren Porenweiten von einigen Ångström (Å) bis zu einigen Nanometern (nm) reichen kann.<sup>[20]</sup> Die einzelnen anorganischen und organischen Baueinheiten sind abwechselnd im Kristallgitter angeordnet und über koordinative Wechselwirkung dreidimensional miteinander verknüpft.<sup>[38]</sup>

Aufgrund der Stärke der koordinativen und kovalenten Bindungen, aus denen das gesamte Gitter aufgebaut ist, bilden sie hochstabile,<sup>[21,39]</sup> geometrisch hochsymmetrische Strukturen aus, die dadurch kristallografisch sehr genau definiert werden können.<sup>[40,41]</sup> Zudem können sie durch die große Vielfalt an möglichen Bausteinen für die unterschiedlichsten Anwendungspotentiale (Kap. 2.4) ganz genau designed werden.<sup>[1]</sup> Es handelt sich bei MOFs nicht im klassischen Sinne um eine metallorganische Verbindung, sondern lediglich um organisch-anorganische Hybridverbindungen.<sup>[39]</sup> Diese wurden in den 90er Jahren von Prof. Yaghi entdeckt, der auch ihren heutzutage etablierten Namen MOF prägte,<sup>[17,38,42–44]</sup> und repräsentieren damit eine der jüngeren Werkstoffklassen in der Festkörperchemie.

Obwohl die Materialklasse MOF schon seit über 25 Jahren existiert, wurde bisher keine einheitliche Nomenklatur für sie entwickelt. Zwar wollte Prof. Yaghi anfangs alle neuen MOFs mit der Abkürzung MOF und einer fortlaufenden Nummer durchnummerieren, jedoch verlief die rasante Entwicklung<sup>[37]</sup> neuer MOFs so schnell (vgl. Abbildung 2), dass die Namensgebung nicht koordiniert werden konnte. Zudem wurden verschiedene Unterklassen ausgebildet und einzeln gezählt, wie die fluorierten MOFs<sup>[32]</sup> (FMOFs), homochiralen MOFs (HMOFs) *porous interpenetrated zirconium organic frameworks*<sup>[44]</sup> (*PIZOFs*), *zeolitic imidazolate frameworks*<sup>[45]</sup> (ZIFs) und *metall-azolate frameworks* (MAFs) bis hin zu leicht abweichenden, aber verwandten Strukturen wie kovalent gebundenen *covalent organic frameworks*<sup>[46]</sup> (COFs), *metal peptide frameworks* (MPFs) und *porous coordination polymers* (PCPs). So erhielten viele MOFs zusätzlich einen Namen aus einem Kürzel, das häufig aus ihrem Entwicklungsort und einer fortlaufenden Nummer besteht. Manche MOFs, wie z.B. **HKUST-1** (*Hong Kong University of Science and Technology*)<sup>[47]</sup> können unter einem solchen, sowie dem zentral vergebenen Begriff **MOF-199**<sup>[48]</sup> gefunden werden. Aufgrund der vielen verschiedenen Namensstämme, teilweiser Doppelbenennung mit alternativen Namen und der rasanten Entwicklung verschiedener MOF-Klassen<sup>[39]</sup> ist nicht genau bekannt, wie viele MOFs seit ihrer ersten Entdeckung erfunden wurden. Fest steht jedoch, dass es zehntausende sein werden.<sup>[40,49]</sup>

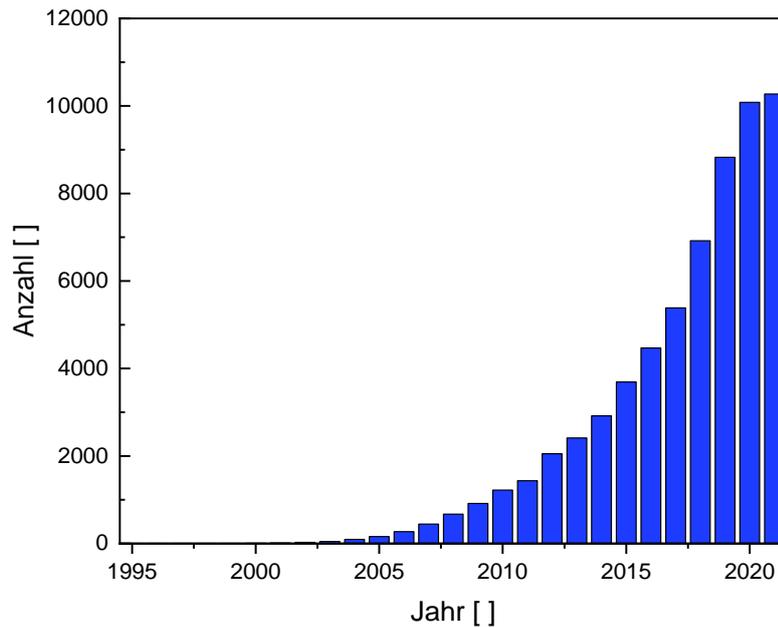


Abbildung 2: Anzahl der Veröffentlichungen mit dem Begriff "Metal-organic framework" in den verschiedenen Jahren von ihrer Entdeckung 1995 bis 2021 mit Hilfe von scifinder.

Die meisten neu entwickelten MOFs wurden in einer digitalen Datenbank, der so genannten *cambridge structural database* (CSD) bzw. ihrer Tochterorganisation für Festkörperstrukturen, dem *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCSD), verzeichnet. Hier können die Kristallografiedaten, sowie deren vergebenen Namen und die daraus resultierenden Veröffentlichungen aller MOFs eingesehen werden. Weil in der Forschung häufig schon bekannte MOF-Familien immer weiterentwickelt werden, begegnen dem aufmerksamen Leser gewisse Forschungsinstitute in den Kürzeln der MOF-Namen verborgen sind immer wieder. Die wohl bekanntesten und best erforschten MOFs sind aufgrund ihrer außergewöhnlichen Anwendungspotentiale neben **HKUST-1** wahrscheinlich das aus Frankreich stammende **MIL-53** (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*) und das norwegische **UiO-66** (*Universitetet i Oslo*).<sup>[43]</sup>

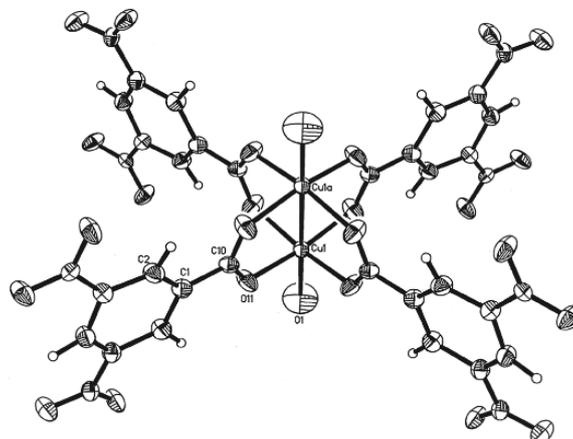


Abbildung 3: Schaufelradstruktur für **HKUST-1** nach <sup>[47]</sup>.

**HKUST-1** wurde im Jahre 1999 entwickelt und besteht aus dimeren Kupfer<sup>2+</sup>-Kerneinheiten, die quadratisch planar über Benzol-1,3,5-tricarboxylat-Einheiten miteinander verknüpft sind, sowie einem Neutralliganden, der an die freie Koordinationsstelle am Kupfer koordiniert.<sup>[47]</sup> Dieses Verknüpfungsmotiv ist weithin als Schaufelrad (engl. „*Paddlewheel*“, Abbildung 3) bekannt und gelangte unter Materialentwicklern aufgrund seiner reversibel hygroskopischen Eigenschaften zu internationaler Bekanntheit. In variationsreichen Studien wurde dieses Verknüpfungsmotiv mit vielen anderen zweiwertigen Metallkationen erweitert und so wird oft von einer **HKUST-1**-Familie gesprochen.<sup>[50]</sup> Mit einigen Austauschreaktionen wurde so eine für MOFs außergewöhnliche elektrische Leitfähigkeit entwickelt.<sup>[51]</sup> Die **HKUST-1**-Familie wird in vielen Veröffentlichungen als Studienobjekt verwendet und zeigt großes Potential in selektiver Sorptionschemie,<sup>[40,48]</sup> mit der es z. B. zur Ammoniakentfernung aus Abgasströmen verwendet werden kann.<sup>[46,52]</sup>

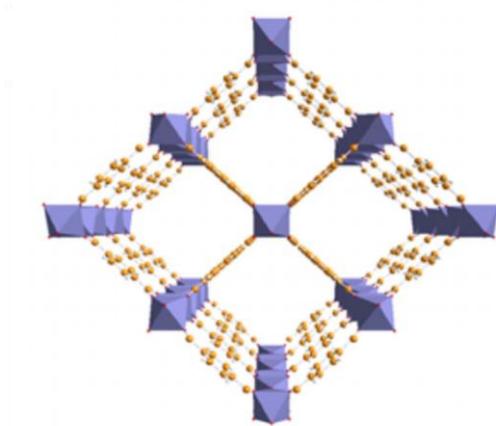


Abbildung 4: Kristallstruktur von MIL-53 nach <sup>[53]</sup>.

**MIL-53** hingegen wurde im Jahre 2002 veröffentlicht<sup>[54]</sup> und besteht aus dreifach positiv geladenen Chromkationen, die oktaedrisch von vier Terephthalsäure- (Benzol-1,4-dicarboxylat) Linkern und zwei entgegengesetzten Hydroxidfunktionen umgeben sind. Es ergeben sich eindimensionale Poren entlang der c-Achse, die mit einer Porenöffnung von 8,5 Å zugänglich für Lösungsmittelmoleküle sind (Abbildung 4).<sup>[55]</sup> Auch dieses Netzwerk zeigte außergewöhnlich interessante Eigenschaften wie eine enorme Flexibilität<sup>[38]</sup> und wurde daher in den Folgejahren intensiv erforscht. Es wurden infolge dessen einige Metallanaloga sowie Strukturen mit verschiedenen funktionalisierten Linkern<sup>[53,55]</sup> entwickelt, die unterschiedlichste Eigenschaften und Verwendungspotentiale zeigen.<sup>[56]</sup>

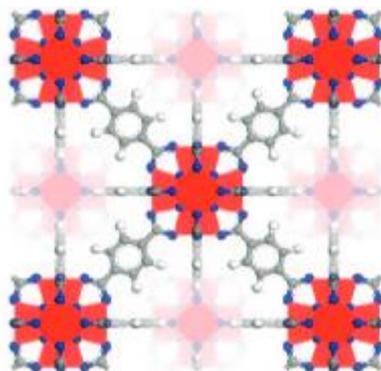


Abbildung 5: Kristallstruktur von UiO-66 nach <sup>[57]</sup>.

**UiO-66** besteht aus Terephthalatlinkern, die einen zirkoniumionbasierten Cluster ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ) kubisch umgeben. Das resultierende Koordinationsnetzwerk ist porös mit zwei verschiedenen oktaedrischen und tetraedrischen Poren, die durch dreieckige Porenzugänge miteinander verbunden sind.<sup>[57]</sup> Das Koordinationsnetzwerk wurde 2008 erfunden und seitdem intensiv erforscht, weil es eine deutlich

erhöhte thermische und chemische Stabilität im Vergleich zu anderen Carboxylat-MOFs zeigt.<sup>[58]</sup> Im Zuge dessen wurden z. B. Zirkoniumionen gegen Hafniumionen ausgetauscht<sup>[44]</sup> und mit Defektlinkern (z. B. Formiat) die koordinierende Linkeranzahl reduziert. Es entstehen bestimmte Defektstrukturen, deren katalytische Eigenschaften besondere Vorteile gegenüber defektfreiem **UiO-66** zeigen.<sup>[59]</sup>

Durch ihre prominenten Namensträger, deren Weiterentwicklung stetig voranschreitet, gelangten auch die Institute, an denen sie entwickelt wurden, zu internationaler Bekanntheit. Doch auch andere MOF-Schmieden wie die aus Ulm stammenden **MFU** (*Metal-Organic Framework Ulm University*) und **CFA** (*Coordination Framework Augsburg*) aus Augsburg tauchen immer wieder in der Literatur auf und stehen für ein regelrechtes Portfolio an MOF-Materialien in ihrer speziellen Kategorie (vgl. Kap. 4.2.2).

MOFs eignen sich aufgrund ihrer über den Linker außergewöhnlich genau einstellbaren Porosität mit freien Volumina bis zu 90 %<sup>[60]</sup> und Oberflächen bis zu 7000 m<sup>2</sup>/g<sup>[44]</sup> und nahezu beliebig variablen Porenzugangsdurchmessern<sup>[61,62]</sup> ganz besonders für sorptionsbasierte Anwendungspotentiale wie Gasspeicher, Stofftrennung, selektive Sensoren<sup>[61,63]</sup> und vor allem Katalyse.<sup>[20,32,64,65]</sup> Um eine solche Anwendung zu etablieren, müssen die vorhandenen Poren für die zu adsorbierenden Gastmoleküle (von Lösungsmitteln und überschüssigen Edukten<sup>[19]</sup>) freigemacht werden, ohne dass die Kristallinität der MOF-Struktur verloren geht. Für die Aktivierung eines Netzwerkes bezüglich verbliebener Moleküle aus der Synthese wird meist thermische Aktivierung, superkritisches Trocknen oder thermische Aktivierung in Kombination mit vermindertem Druck verwendet.<sup>[38,43]</sup> Die Bedingungen sind hier oft schonender als die Aktivierung von Zeolithen,<sup>[66]</sup> jedoch stoßen Materialentwickler leider häufig auf das allseits bekannte Problem „*natura abhorret a vacuo*“ („die Natur schreckt vor der Leere zurück“), welches beschreibt, dass leerer Raum in der Natur meist vermieden wird.<sup>[1]</sup> Daher kollabieren die Netzwerke bei Aktivierung häufig unwiederbringlich<sup>[21]</sup> oder aber sie zeigen wie **MIL-53** ein flexibles Verhalten, bei dem der frei werdende Raum in den theoretisch vorhandenen Poren reversibel wieder Gastmoleküle aufnehmen und wieder abgeben kann. Dieses Verhalten nennt man *atmen*.<sup>[44,67]</sup> Solch flexible Koordinationsverbindungen zeigen ausgesprochen faszinierende Anwendungspotentiale. Weil diese Verbindungen meist auf verschiedene Gastmoleküle unterschiedlich reagieren, können Netzwerke konstruiert werden, die z. B. auf externe Stimuli reagieren.<sup>[41,68]</sup> Atmende MOFs stellen so eine besondere Klasse der Koordinationsverbindungen dar, weil sie aufgrund ihrer hohen Flexibilität besonders in Gasphasenanwendungen wie Sensoren oder Stofftrennung besonders potent sind.<sup>[33,40,67]</sup> Dieses responsive Verhalten kann allerdings meist schlecht vorhergesagt werden, weil in atmenden Strukturen verschiedene Porendurchmesser und Umgebungseffekte existieren, je nachdem, ob die Struktur mit Gastmolekülen beladen ist oder nicht. Hier kann z. B. auch die Porosität des Netzwerkes nicht mit der standardmäßigen Messmethode der Gassorption und darauffolgender BET-Ermittlung bestimmt werden.<sup>[11,55]</sup> Reversibel atmende MOFs sind bisher rar gesäht,<sup>[60,67]</sup> jedoch gibt es zusätzlich zu den wohlbekannteren atmenden MOFs (z. B. **MIL-53**) bereits einige Beispiele aus der MOF-Schmiede Volkmer (Augsburg) mit **CFA-6**<sup>[56]</sup> und **CFA-8**.<sup>[69]</sup>

Trotz einiger auftretender Probleme bei der Herstellung dauerhaft poröser Materialien wurde seit dem Zeitpunkt ihrer Entdeckung eine rasant steigende Anzahl an Veröffentlichungen auf dem Gebiet der MOFs erarbeitet (Abbildung 2). Weil die Variation der metallhaltigen Kerneinheiten groß, die der organischen Linkermoleküle aber noch viel größer und mit verschiedenen Funktionalisierungen geradezu unfassbar groß ist,<sup>[19]</sup> ergibt sich eine schier unendliche Anzahl an potenziellen MOF-Netzwerken für unzählige Anwendungspotentiale (vgl. Kap. 2.4).<sup>[43]</sup> Diese einzigartige Variabilität kann an der Entwicklung der **MFU-4** Familie leicht erklärt werden:

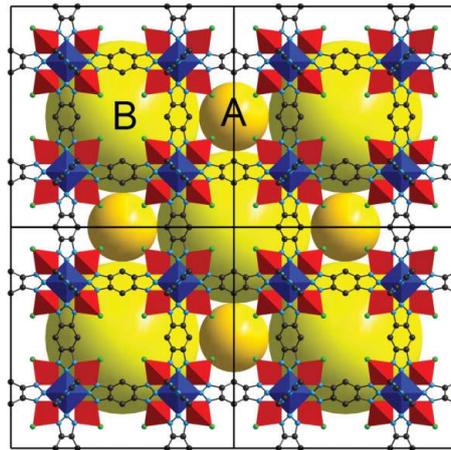


Abbildung 6: Schematische Darstellung von MFU-4 mit seinen zwei verschiedenen Hohlräumen A und B.<sup>[70]</sup>

Eines der ersten MOFs, das die Arbeitsgruppe um Prof. Volkmer entwickelte, war im Jahre 2009 das so genannte *Metal-Organic Framework Ulm University-4* (**MFU-4**, Abbildung 6).<sup>[70]</sup> Es besteht aus zinkbasierten Verknüpfungseinheiten (vgl. Kuratowskiesinheit Kap. 2.2), welche über das bifunktionelle Triazolmolekül Benzobistriazol ( $H_2$ -BBTA) miteinander verbunden sind. **MFU-4** bildet eine kubische Kristallstruktur der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  aus, deren zwei verschiedene Poreninnerräume  $3,88 \text{ \AA}$  und  $11,94 \text{ \AA}$  groß sind.<sup>[71]</sup> **MFU-4** eignet sich dank seiner vergleichsweise kleinen Poren als besonders effektiver Wasserstoffspeicher sowie für Stofftrennung kleiner Moleküle wie z.B. Wasserstoff von Deuterium.<sup>[26,39]</sup> Der vergleichsweise kleine Porenzugangsdurchmesser schließt jedoch Anwendungen an größeren Molekülen aus, weil für diese die limitierenden Porenzugänge selbst bei höheren Temperaturen und somit höherer Schwingung schlichtweg nicht passierbar sind. Dieses Problem aufgreifend, wurde im Jahre 2011 das eng verwandte **MFU-4l** entwickelt (Abbildung 7).<sup>[72]</sup> Es entsteht als zinkbasiertes Analogon mit dem verlängerten Bistriazolodibenzodioxin ( $H_2$ -BTDD) und hat Porengrößen von  $11,97 \text{ \AA}$  und  $18,56 \text{ \AA}$ .

Im Grundmuster gleich verknüpfte, aber sich in der Linkerlänge unterscheidende Strukturen werden nach den Wortstämmen griechisch ἴσος, isos = gleich<sup>[74]</sup> und dem lateinischen reticulum = Netz<sup>[75]</sup> abgeleitet als isoretikuläre Strukturen oder IRMOFs<sup>[38,76]</sup> bezeichnet und können außergewöhnlich gut zur Identifizierung und Beschreibung einzelner, durch den Linker beeinflussten

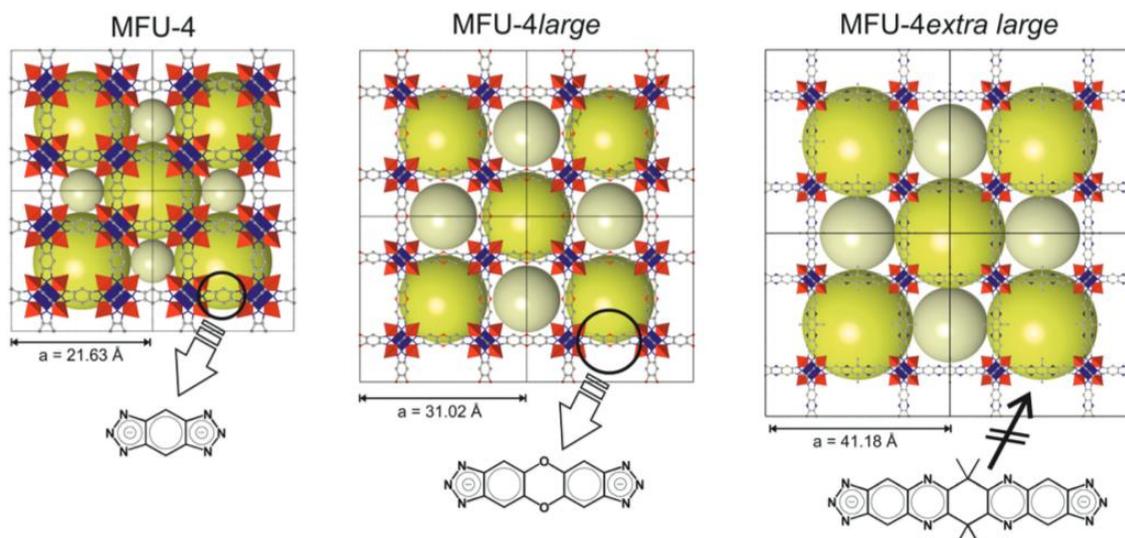


Abbildung 7: Isoretikuläre Vergrößerung der Einheitszellen der MFU-4-Familie.<sup>[73]</sup> **MFU-4XL/CFA-7** (rechts) ist das erste interpenetrierte MOF dieser Familie (vgl. Abbildung 8).

Einheitszellenunterschiede<sup>[39,33]</sup> und der daraus resultierenden makroskopischen Stoffeigenschaften für bestimmte Anwendungspotentiale herangezogen werden.<sup>[33]</sup>

Mit der Entwicklung des organischen Linkers H<sub>2</sub>-TQPT (= 6,6,14,14-tetramethyl-6,14-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]phenazinbistriazol) sollte ein noch größeres **MFU-4XL** (Abbildung 7 rechts) entstehen,<sup>[73]</sup> jedoch wurden die Poren durch die isoretikular verknüpften, jedoch immer längeren Linker so groß, dass zum einen eine nicht unerhebliche mechanische Instabilität resultiert<sup>[43]</sup> und zum andern sich ein weiteres Kristallgitter in den Poren des ersten anordnen kann. Stattdessen baut sich ein ineinander verschachteltes Kristallgitter **CFA-7** (Abbildung 8)<sup>[73]</sup> auf. Dieser Aufbau wird interpenetriertes Gitter genannt. Die anfangs großen und zugänglichen Poren sind bei interpenetrierten Kristallgittern mit einem mittig weiteren Kristallgitter belegt, sodass die Gitter solcher MOFs zwar stabiler, die sorptionsbedingten Anwendungspotentiale aber maßgeblich verringert werden.<sup>[76,77]</sup> Im Gegensatz dazu können MOF-Strukturen ebenfalls zu Verwebungen, dem so genannten *Interweaving* neigen. Hier ordnen sich die Kristallstrukturen nicht mit maximalem Abstand an und blockieren nicht die Poren, sondern wechselwirken mit einer außergewöhnlichen Nähe miteinander, sodass das Porenvolumen nur im geringen Maße beeinflusst wird.<sup>[68,78,79]</sup> Interpenetration oder Interweaving kann unter Umständen mit größeren Lösungsmittelmolekülen oder Synthesen bei unterschiedlichen pH-Werten vermieden werden.<sup>[38,44]</sup>

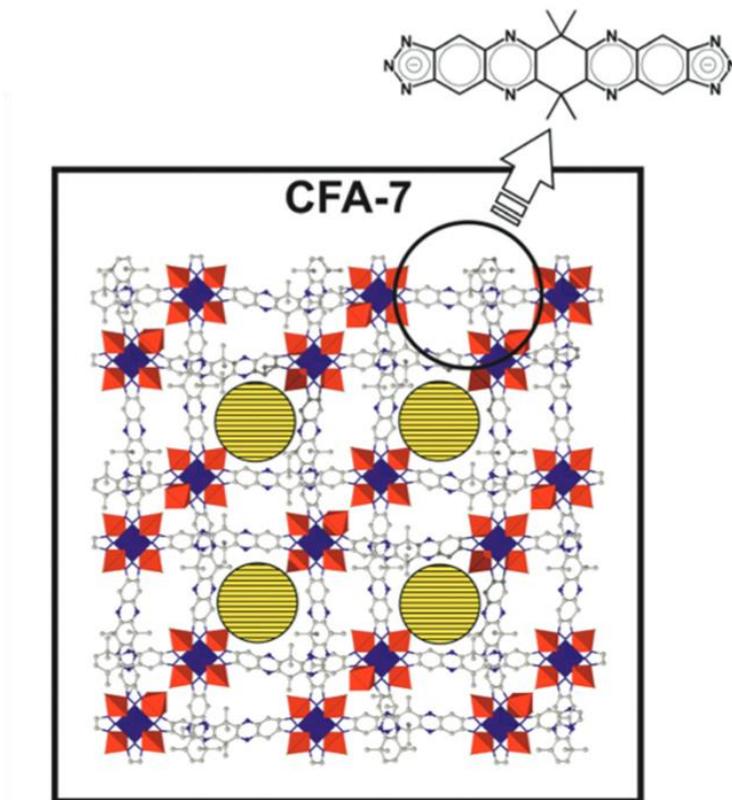


Abbildung 8: Interpenetrierte Kristallstruktur des ersten interpenetrierten MOFs **CFA-7** (MFU-4XL).<sup>[73]</sup>

Zusätzlich zu den unterschiedlich langen Linkern H<sub>2</sub>-BBTA (**MFU-4**), H<sub>2</sub>-BTDD (**MFU-4l**) und H<sub>2</sub>-TQPT (**CFA-7**) können mit verschiedenen funktionellen Gruppen die elektronischen Eigenschaften sowie die Polarität des Linkers und somit die Eigenschaften innerhalb der Poren beeinflusst werden.<sup>[80]</sup> Zudem kann in jeder dieser Strukturen postsynthetisch die peripheren metallhaltigen Verknüpfungseinheiten mit verschiedenen Übergangsmetallen oder die Anionen ausgetauscht werden, was erneut zu abweichenden Charakteristika der resultierenden Koordinationsverbindung führt (vgl. Kap. 2.2).<sup>[35,78,80–82]</sup>

Jedes isoretikulare MOF hat auch bei kleinen Unterschieden im Linker ganz eigene resultierende Eigenschaften<sup>[45,83]</sup> und muss mit einer eigens entwickelten und nicht zwangsläufig übertragbaren Synthese hergestellt werden.<sup>[33,38]</sup> Metal-Organic frameworks werden oft in solvothermalen Synthesen hergestellt,<sup>[36]</sup> in denen ein fest verschlossenes Reaktionsgefäß mit dem enthaltenen Lösungsmittel über dessen Siede- oder Zersetzungspunkt hinaus erhitzt wird und daher ein erhöhter Druck resultiert. Im Vergleich zur Herstellung von vergleichbaren porösen Verbindungen wie Zeolithen sind die Reaktionsbedingungen ausgesprochen mild,<sup>[84]</sup> jedoch können verschiedene Additive wie Metallsalze oder bestimmte Basen den Druckanstieg dabei begünstigen<sup>[85]</sup> und daher sollten die Reaktionsgefäße fortwährend überprüft werden. Reaktionen unter autogenem Druck sind potenziell gefährlich und sollten auf jeden Fall in druckbeständigen Gefäßen oder sogar Autoklaven<sup>[86]</sup> durchgeführt werden. Die Erhitzung des Reaktionsgefäßes kann dabei entweder durch traditionelles Heizen in einem Heizblock, Sandbad oder auf einer Heizplatte vorstattgehen oder mikrowellenunterstützt. Mikrowellenunterstützte MOF-Synthesen führen zwar meist zu schnelleren und einheitlicheren Reaktionsergebnissen, jedoch sind die Kristalle meist kleiner.<sup>[39]</sup> Dies kann zum einen an der direkteren Erhitzung des Lösungsmittels liegen, zum anderen läuft aufgrund der Bildung von so genannten *hotspots*, also lokal überhitzten Bereichen, eine deutlich schnellere Kristallisation ab. Häufig kann also mit der Art der Erhitzung Einfluss auf die erwünschte Kristallmorphologie genommen werden (vgl. Kap. 4.2.2).<sup>[87]</sup>

Außer der solvothermalen Synthese können MOFs auch hydrothermal,<sup>[36]</sup> mit Ultraschall,<sup>[88]</sup> elektrochemisch<sup>[39,89]</sup> oder lösungsmittelfrei in der Kugelmühle<sup>[90]</sup> hergestellt werden. Diese Synthesen stellen allerdings den Ausnahmefall dar und können daher nicht als die Regel angesehen werden.<sup>[43]</sup>

Für die Aufklärung der Struktur wird meist die Einkristallstrukturanalyse verwendet. Hierfür muss das MOF sauber kristallisierte Einkristalle mit einer Größe von mindestens 5-10 µm ausbilden. Weil die Kristallografie von MOFs wegen der möglicherweise enthaltenen Gastmoleküle im Inneren der Poren ausgesprochen anspruchsvoll ist, können größere oder aktivierte Einkristalle bei niedrigen Temperaturen oft besser analysiert werden. Andererseits können auch höhere Temperaturen den entscheidenden Erfolg bringen, wenn das in den Poren enthaltene Lösungsmittel besser schwingen kann.<sup>[43]</sup> Häufig lassen sich mit gewissen Einflussparametern die Synthesen zu großen, mit Einkristallstrukturanalyse analysierbaren Einkristallen hin optimieren.<sup>[43]</sup> So führt eine Synthese bei niedrigeren Temperaturen häufig zu größeren Kristallen, weil weniger Kristallkeime gebildet werden und je nach Sättigung der Eduktlösungen Keimbildung und Kristallwachstum kompetitiv sind.<sup>[91]</sup> Nach unten ist die Synthesetemperatur jedoch begrenzt, weil die solvothermalen Bedingungen essentiell sind und bei höheren Temperaturen die Reaktivitäten und die Löslichkeiten viel besser sind.<sup>[68]</sup> Zudem können verschiedene Temperaturgradienten großen Einfluss auf die Ausbildung von Einkristallen haben.<sup>[39]</sup> Ähnlich wie bei der Erhitzung mit der Mikrowelle werden die Kristalle kleiner, wenn schneller und direkter erhitzt wird. Zudem kann die Morphologie bei unterschiedlichen Aufheizraten deutlich variieren. Während manchmal nur verschiedene Kristallmorphologien mit der gleichen Kristallstruktur ausgebildet werden (vgl. Kap. 4.2.2), können in manchen Fällen sauberere Kristallstrukturen erhalten werden. So ist es schon häufig mit einer langsameren Heizrate, unterschiedlichem pH-Werten oder der Wahl eines besser koordinierenden Lösungsmittels gelungen, aciculäres Wachstum zu umgehen (vgl. Kap. 4.2.4).<sup>[91,92]</sup> Für eine optimalere Synthese ist manchmal auch die Zugabe von Impfkristallen oder Auxiliaren wie z. B. LiCl hilfreich.

Die Optimierung von MOF-Synthesen kann aufgrund des riesigen Parameter-Spielraumes bezüglich Temperatur, Reaktionszeit, Lösungsmittel,<sup>[93]</sup> Eduktkonzentration, Heizrate, pH und der Zugabe von Impfkristallen und Auxiliaren<sup>[43]</sup> bei manchen MOFs recht langwierig werden. Vor allem das Screening neuer Koordinationsverbindungen kann in einer langen Suche voller fehlgeschlagener Synthesen enden. So wurden in einer Veröffentlichung von dem bekannten MOF-Entwickler Férey *et al.*<sup>[39]</sup> von 384 gescreenten MOF Synthesen nur 2 kristalline Produkte gefunden. Um den zeitlichen Aufwand solcher Screenings zu minimieren, wurde erfolgreich weitgehend automatisierte *high throuput*-Methoden<sup>[44]</sup> entwickelt. Um zudem schon im Voraus einen gewissen Überblick über die möglichen

Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde vom AK Férey ein Programm namens AASBU geschaffen, welches die Kristallstrukturen und die makroskopischen Eigenschaften eines theoretisch vorhergesagten MOF-Gerüsts anhand der Bausteine vorhersagt.<sup>[38]</sup>

## 2.2 Azolbasierte MOFs

Die Linker der ersten publizierten MOFs bestanden zunächst aus multifunktionellen Carbonsäuren, deren Carboxylatgruppen an Metallverknüpfungspunkte koordinieren können.<sup>[42]</sup> Carbonsäuren und die daraus entstehenden MOFs sind allerdings in der Regel hydrolyseanfällig und thermisch wenig stabil,<sup>[94]</sup> was eine gehörige Einschränkung in späteren Anwendungen bedeuten kann.<sup>[95–97]</sup> Daher wurden in den darauffolgenden Jahren nach und nach viele verschiedene Funktionalitäten an organischen Linkermolekülen für MOFs erforscht. Hierzu gehören zum einen Phosphonate, Aminosäuren aber auch verschiedene Azolate. Eine der vielversprechendsten Funktionalitäten für Koordinationsverbindungen mit zweiwertigen Metallkationen sind, aufgrund ihrer kürzeren Bindungslängen und daraus resultierenden schlechteren Zugänglichkeit der Metallzentren für Lösungsmittel, N-Donor Liganden.<sup>[97]</sup> Vor allem fünfgliedrige N-Heterozyklen, die Azole (s. Abbildung 9), bieten hervorragende Voraussetzungen hierfür, weil mehrere direkt benachbarte N-Donoratome häufig selektiv an Übergangsmetallatome binden<sup>[98]</sup> und im Gegensatz zu z. B. Carboxylfunktionen nur eine Koordinationsbindung zum Metallzentrum ausbilden, wenn diese an bis zu drei Metallzentren gleichzeitig binden können.<sup>[93]</sup> Auch das *hard and soft acids and bases* (HSAB) -Konzept legt nahe, dass azolbasierte Liganden fester an Metallkationen der Übergangsmetalle binden als O-Donor Liganden, weil eine Azolat-Funktion eine weichere Lewis-Base darstellt als eine Carboxylat-Funktion und ein zweiwertiges Übergangsmetall eher eine weiche Lewissäure ist.<sup>[46,95,99]</sup> Basierend auf den Erkenntnissen der Irvin-Williams Reihe kann zudem die Vorhersage getroffen werden, dass Koordinationsverbindungen mit Azolen mit späten Übergangsmetallen am stabilsten sind.<sup>[94]</sup>

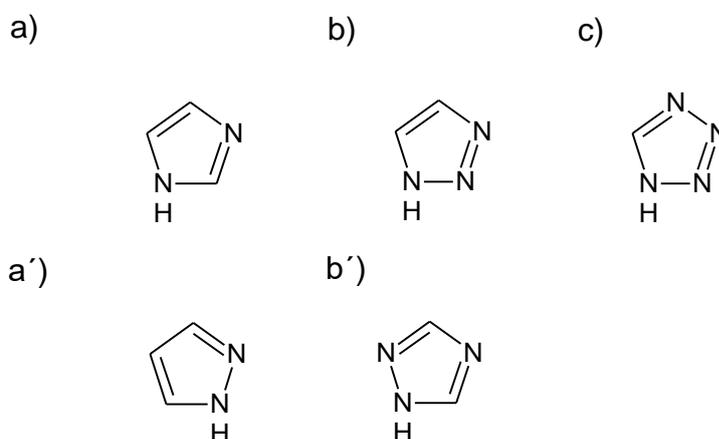


Abbildung 9: Fünfgliedrige Heterozyklen: a) Imidazol, a') Pyrazoll, b) 1,2,3-Triazol, b') 1,2,4-Triazol und c) Tetrazol.

Häufig korreliert die thermische Stabilität mit der Valenz der Übergangsmetalle,<sup>[43]</sup> daher werden viele MOFs mit Zink gebildet. In den letzten Jahren beschäftigte sich der Arbeitskreis von Prof. Volkmer erfolgreich mit multifunktionellen Imidazolen (a), Pyrazolen (a'), Triazolen (b und b') und Tetrazolen (c, Abbildung 9) und entwickelt verschiedene Koordinationsnetzwerke mit den unterschiedlichen Linkerklassen und metallhaltigen Verknüpfungspunkten entsprechend ihrer erwarteten Anwendungspotentiale. Die Eigenschaften von Koordinationsverbindungen aus verschiedenen substituierten N-Heterozyklen können anhand ihrer verwendeten Bausteine grob abgeschätzt werden. Die Gruppe der 1,2,4-Triazole hat einen deutlich höheren Azin-Charakter,<sup>[100]</sup> höheres Dipolmoment, Schmelzpunkt und eine höhere HOMO-Energie als 1,2,3-Triazole. 1,2,3-Triazole haben hingegen ein

interessantes Tautomerieverhalten, das besagt, dass  $^1\text{H}$  und  $^3\text{H}$ -Tautomere des aromatischen Triazols deutlich stabiler sind als das  $^2\text{H}$ -Tautomer.<sup>[101]</sup> Dies bedingt bei Verbindungen mit 1,2,3-Triazolen mit den richtigen metallhaltigen Kerneinheiten eher interessante photophysikalische Eigenschaften (vgl. Kap. 4.1).<sup>[98,100,102]</sup> Weil 1,2,3-Triazole zudem weit weniger gut erforscht sind als 1,2,4-Triazole,<sup>[100]</sup> hat es sich der AK Volkmer unter anderem zur Aufgabe gemacht, Koordinationsverbindungen aus 1,2,3-Triazolaten zu entwickeln und jene besser zu verstehen. Nennenswert ist hier die SBU, die sich häufig mit zweifach positiv geladenen Übergangsmetall-Kationen wie Zink, Mangan, Kobalt und Eisen mit 1,2,3-Triazol-Einheiten bildet:

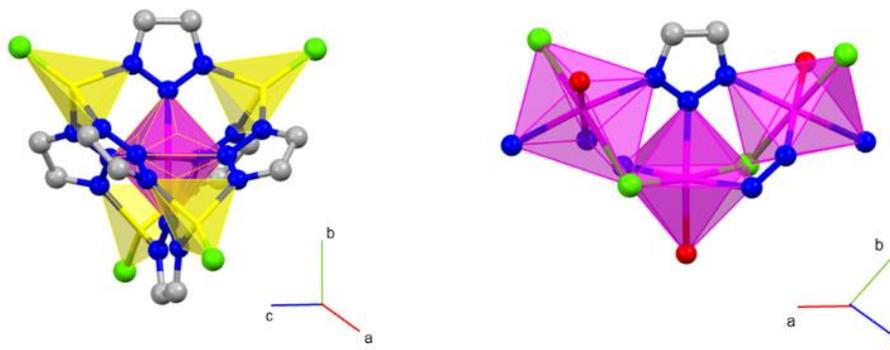


Abbildung 10: Typische SBU-Einheiten mit zweiwertigen Metallkationen und Triazol-Liganden.<sup>[103]</sup>

Die oktaedrische Kuratowski-Einheit (vgl. Abbildung 10 links) wurde nach dem Mathematiker C. Kuratowski benannt, der in seinem mathematischen Theorem zur Planarität von Graphen bewies, dass eine Koordinationsumgebung wie die des hier diskutierten Komplexes nicht planar gezeichnet werden kann.<sup>[104]</sup> Stattdessen wird vorgeschlagen, wie in Abbildung 11,<sup>[100]</sup> eine pseudo-perspektivische Darstellung für Kuratowskikomplexe zu etablieren.

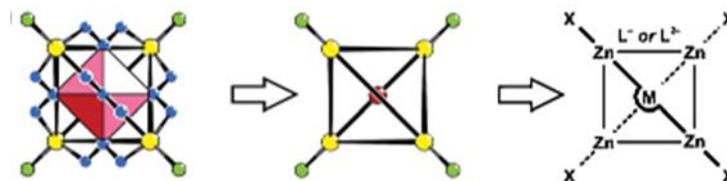


Abbildung 11: Pseudo-perspektivische Darstellung eines Kuratowski-Komplexes nach [100].

Eine Kuratowskieinheit kann mit einfach funktionalisierten Triazolaten null-dimensionale<sup>[39]</sup> Komplexe (vgl. Kap. 4.1)<sup>[98,105,106]</sup>, sowie mit bifunktionalisierten Triazolaten dreidimensionale MOFs ausbilden.<sup>[70,72,104,107,108]</sup> In der Struktur ist ein oktaedrisch umgebenes Metall $^{2+}$ -Kation an jeweils das mittlere Stickstoff der sechs koordinierenden Triazol-Gruppen gebunden. Die peripheren Triazol-Stickstoffe koordinieren an weitere vier tetraedrisch umgebene Metall $^{2+}$ -Kationen, deren Ladung mit einem  $\text{Cl}^-$ -Anion gesättigt wird (Abbildung 10). Die Metallkationen des Komplexes können dabei alle gleich, oder aufgeteilt nach einem postsynthetischen Metallaustausch,<sup>[73,109]</sup> je nach ihrer Koordinationsumgebung heteronuklear sein.<sup>[105,106]</sup> Es ergibt sich die Summenformel  $[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}_4\text{Cl}_4\text{L}_6]$ . Doch auch das Anion aus der Kuratowskieinheit kann postsynthetisch ausgetauscht werden. So gibt es Beispiele, in denen das Chloridion aus der kuratowskibasierten **MFU-4**-Gruppe oder das Acetat im leicht abgewandelten Kuratowski des **CFA-1** gegen eine OH-Gruppe ausgetauscht wurde.<sup>[109,110]</sup>

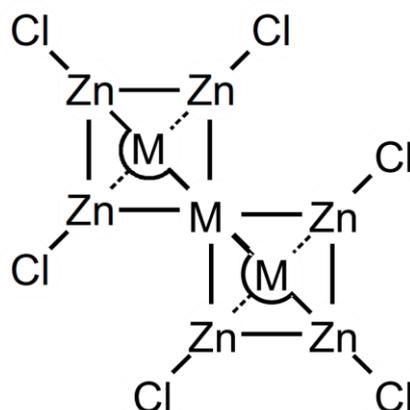


Abbildung 12: Neunkerniger Kuratowskikomplex nach [111].

Bei allen bisherigen Synthesen eines Kuratowskikomplexes bildete sich ein geringer Anteil eines bestimmten Nebenproduktes aus. Der pentanukleare Kuratowskikomplex kann ein neunkerniges verwachsenes Dimer der Summenformel  $[M^I_3M^II_6Cl_6L_{12}]$  (Abbildung 12)<sup>[111]</sup> ausbilden. Auch hier sind homo- und heteronukleare Komplexe möglich, was aufgrund spannender elektronischer, photophysikalischer und magnetischer Eigenschaften von großem Interesse ist. So ist es z.B. bei einem heteronuklearen Kuratowskikomplex aus Zink<sup>2+</sup>- und Eisen<sup>2+</sup>-Ionen möglich, dass die Metalle sowohl im high-spin, als auch im low-spin Zustand vorliegen.<sup>[111]</sup>

Komplexe mit der Kuratowski-Einheit dienen in den letzten Jahren mit verschiedenen Liganden als geeignete Modellverbindung zur Untersuchung verschiedener Funktionalisierungsreaktionen und Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften in den entsprechenden dreidimensionalen Koordinationsverbindungen.<sup>[98,105]</sup> Sie konnten ebenfalls erfolgreich in einigen azolbasierten MOFs verwendet werden und bilden mit unterschiedlichen bifunktionalisierten Linkern die isoretikularen MOFs der **MFU-4**-Familie<sup>[70,72,73]</sup> (vgl. Kap. 2.1) sowie leicht modifiziert mit einem Acetat-Anion das chirale MOF **CFA-1**<sup>[107]</sup> aus (vgl. Kap. 2.3).

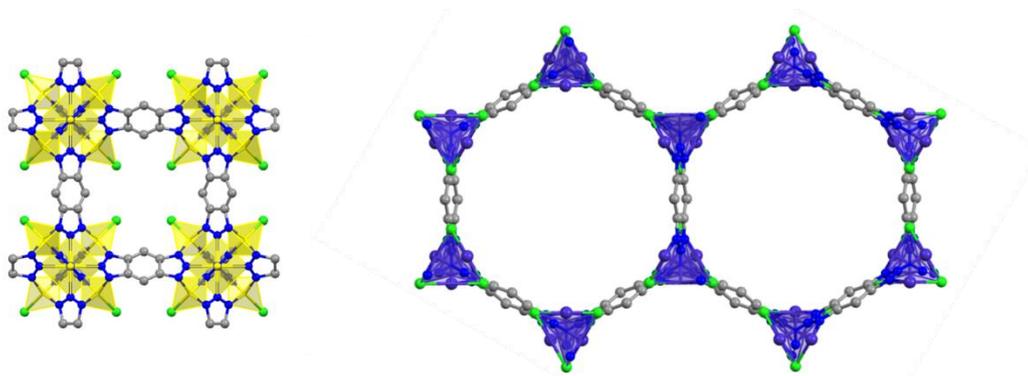


Abbildung 13: Kristallstruktur von MFU-4 (links) und der korrespondierenden MAF-Struktur MAF-X25 (rechts).

Neben der hier beschriebenen Kuratowski-Einheit bilden Bistriazolate mit zweifach positiv geladenen Übergangsmetallen wie Mangan, Cobalt oder Nickel<sup>[46]</sup> bei bestimmten Reaktionsbedingungen jedoch ebenfalls eine weitere bekannte SBU aus, die aus unendlichen Ketten helikal angeordneter oktaedrisch koordinierter Metallionen aufgebaut ist.<sup>[112]</sup> Jeweils drei Oktaeder vollführen eine 360 °-Drehung (Abbildung 10, rechts) und können so als vollständige SBU angesehen werden.<sup>[103,46]</sup> Die so genannten *metal azolate frameworks* (MAFs)<sup>[44,113,114]</sup> wurden erstmals im Jahre 2014 von Zhang *et al.* veröffentlicht<sup>[113]</sup> und sind das triazolotbasierte Analogon zu den carboxylbasierten MOFs MOF-74<sup>[115]</sup> oder CPO-27<sup>[116]</sup>. Weil die helikalen Strukturen innerhalb der MAF-Strukturen jeweils abwechselnd eine P- und eine M- Drehrichtung haben, kristallisieren MAF-Strukturen in der zentrosymmetrischen

Raumgruppe R-3 aus. Der Bistriazolatlanker H<sub>2</sub>-BBT kann so je nach Reaktionsbedingungen und Metallzentrum verschiedene MOF-Gitter mit unterschiedlichen Koordinationsumgebungen und unterschiedlichen Eigenschaften aufbauen: Während es in einer solvothermalen Synthese mit Zinkchlorid in DMF das bekannte kuratowskibasierte MOF **MFU-4** bildet, wird mit Manganchlorid in Isopropanol die MAF-Struktur **MAF-X25** (Abbildung 13) mit weit größeren Poren und unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften erhalten.<sup>[117]</sup>

### 2.3 Chirale MOFs:

Vor allem eine Eigenschaft hat die Forscher in den letzten Jahren fasziniert: Schon 1848 entdeckte Louis Pasteur an Natriumammoniumtartratkristallen eine optische Rotation, welche Lord Kelvin 45 Jahre später veranlasste, sich mit diesem Phänomen auseinanderzusetzen und den allgemein bekannten Begriff Chiralität (von griechisch χείρ = Hand) zu prägen.<sup>[118–121]</sup> Spätestens seit dem Thalidomid-Skandal von Grünenthal in den 50er Jahren<sup>[118,119,122]</sup> und der Würdigung chiraler Strukturen mit einem Nobelpreis im Jahre 2011,<sup>[76]</sup> ist in anwendungsbasierten Studien für Pharmazie,<sup>[68]</sup> Biologie und Technik die Chiralität einer Verbindung von großer Bedeutung. Weil Enantiomere sehr verwandte physikalische Eigenschaften tragen, ist ihre Auftrennung nicht trivial, sondern im Gegenteil, häufig wenig effizient und im industriellen Maßstab sehr kostenintensiv.<sup>[118]</sup> Weil jedoch gegensätzliche Enantiomere unterschiedlich im Körper metabolisiert werden<sup>[68,123]</sup> und anders als im Körper, viele Laborsynthesen in racemischen Mischungen enden,<sup>[123]</sup> resultiert ein ständig wachsender Bedarf an enantioselektiven Katalysatematerialien und Materialien zur enantiomeren Stoffselektion.<sup>[65,119,124]</sup> Leider gibt es unter etablierten Katalysatormaterialien wie z. B. Zeolithen wenig chirale Vertreter<sup>[3,118]</sup> und so sind MOFs mit ihrer ausgesprochenen funktionalen Vielseitigkeit und enormen Schwerlöslichkeit besonders vielversprechende Kandidaten für heterogen betriebene Enantiomerentrennung.<sup>[118,119]</sup>

So erweckte schon im Jahre 2000 das erste homochirale MOF (HMOF) **POST-1** von Kim *et al.* großes Interesse, weil mit diesem weinsäurebasierten Koordinationsnetzwerk schon enantioselektive Katalyse von bestimmten Umesterungen möglich war<sup>[76,119,125,126]</sup> und eine enantioselektive Chromatografie von Naturstoffen entwickelt wurde.<sup>[118,123]</sup> Doch auch dieses MOF ist carboxylatbasiert<sup>[123]</sup> und zeigt keine guten Stabilitäten in Wasser, daher soll sich in dieser Arbeit besonders mit der Entwicklung und Weiterentwicklung chiraler azolbasierter MOFs beschäftigt werden. Grundsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten, eine chirale Information in eine Koordinationsverbindung einzubauen:<sup>[19,44,119]</sup>

- 1) Um chiral zu sein, muss das Netzwerk nur in einer der 65 chiralen Raumgruppen kristallisieren.<sup>[119]</sup> Daher ist es grundsätzlich auch möglich, ein chirales MOF aus achiralen Bausteinen zu kreieren. Dazu müssen sich diese mit so genannter „*self resolution*“, (Selbstorganisation) zu einem chiralen Netzwerk zusammensetzen wie es bei z. B. **CFA-1** der Fall ist. **CFA-1** ist das erste triazolbasierte chirale MOF mit Kuratowskieuheiten und wurde im Jahr 2013 von Herrn Philipp Schmieder im AK-Volkmer entdeckt.<sup>[107]</sup> Es ist aus einer zinkhaltigen Kuratowski-Einheit (vgl. Kap. 2.2) mit scorpionat halb-sandwichähnlichen Acetat-Anionen statt Chlorid-Anionen aufgebaut und zeigt daher einen erschwerten Anionenaustausch.<sup>[98]</sup> Die frei drehbare Einfachbindung des achiralen Linkers H-H'-Bibenzotriazol (H<sub>2</sub>-bibta) wird bei der Kristallisation um einen Scherwinkel von 42 ° verdreht in das Kristallgitter eingebaut und arretiert. Dadurch entsteht während der Kristallisation eine achsiale Chiralität im Linker selbst und im Kristallgitter eine helikal verdrehte Pore (Abbildung 14) mit einem Durchmesser von 9-12 Å.<sup>[44,77,107]</sup>

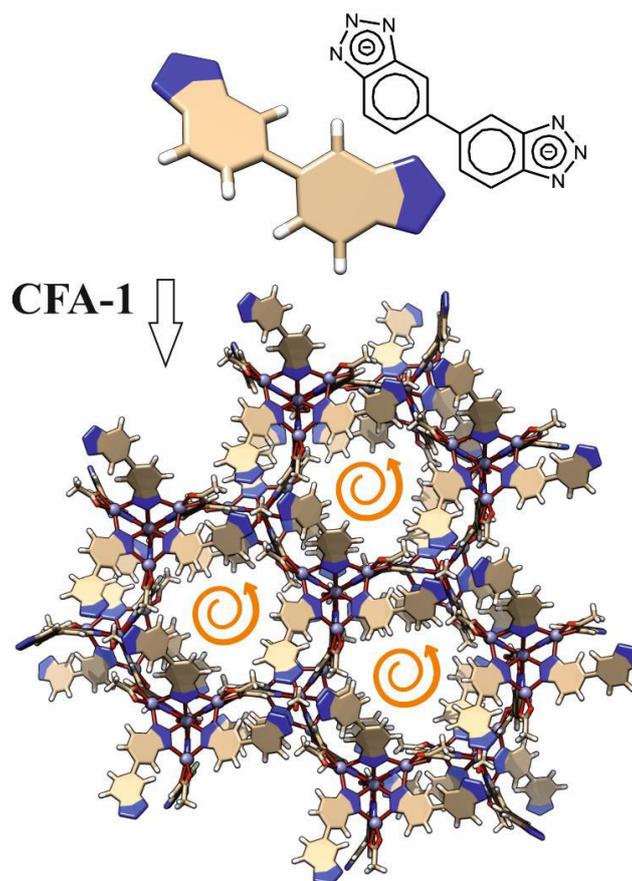


Abbildung 14: Chirale Kristallstruktur mit helikalen Poren in **CFA-1**.<sup>[77]</sup>

Aufgrund der Tatsache, dass nun eine chirale Umgebung herrscht, passen sich alle neu eingebauten Linkermoleküle der vorherrschenden Chiralität an und es entsteht ein homochiraler Einkristall. Da jedoch die Kristallisationsherde statistisch links- oder rechtsdrehend sein können, entsteht insgesamt eine racemische Mischung jeweils P helikal und einmal M helikal verdrehter Einkristalle (Abbildung 79). Obwohl in der Literatur bisher einige Beispiele existieren, in denen mit z. B. Impfkristallen oder chiral dotierten Lösungsmitteln eine Kristallisationsumgebung beeinflusst wurde (chirale Induktion),<sup>[20,119]</sup> scheiterte bisher bei **CFA-1** jeder Versuch, dieses statistische Gleichgewicht präsynthetisch zu stören.<sup>[127]</sup> Tatsächlich ist es bei chiralen MOFs, die durch *self resolution* entstanden sind, häufig so, dass racemische Gemische entstehen.<sup>[119,68,128]</sup> Aufgrund der fehlenden Möglichkeit, auf die Enantiomerenreinheit Einfluss zu nehmen, erscheint diese Art der Einbringung einer definierten chiralen Information in eine Koordinationsverbindung am wenigsten anwendbar.

- 2) Weil homochirale MOFs „*de novo*“ recht schwierig herzustellen sein können,<sup>[129]</sup> wird häufig an einem achiralen MOF eine postsynthetische Modifizierung vorgenommen.<sup>[12,14,43,130]</sup> Es kann zum einen der Linker oder die Verknüpfungspunkte mit einer chiralen Information versehen werden, und zudem in den Fall unterschieden werden, bei dem der Träger der Chiralität angefügt oder der Baustein komplett ausgetauscht wird.<sup>[119]</sup> Um z. B. einen Linker in einem kristallisierten MOF nachträglich zu modifizieren und mit einer chiralen Information zu versehen, wird bei Rosseinsky *et al.* eine chirale Information eingefügt, indem eine kovalente Bindung am bereits im MOF eingebauten Linker mit einer enantiomerenreinen Aminosäuren oder Peptiden herbeigeführt wird.<sup>[131]</sup> Als weiteres Beispiel greifen viele Arbeitskreise auf wohlbekannte chirale Auxiliare wie R- oder S- *1,1'-Bi-2-naphthol* (BINOL) und *2,20-bis(diphenylphosphino)-1,10-binaphthyl* (BINAP) zurück.<sup>[19,20,39,132]</sup> Eine Arbeit von Cui *et al.* beschäftigt sich mit der Umwandlung eines achiralen UiO68-Netzwerkes in ein chirales Netzwerk durch den lösungsmittelinduzierten

Austausch des linearen Carboxylat Linkers durch einen chiralen Metallo-Salen Linker mit derselben Länge und einer ähnlichen Form.<sup>[133]</sup> Im Gegensatz dazu funktionalisieren Kim *et al.* ein fertig gebildetes MIL 101, indem sie an die verknüpfende Metalleinheit einen enantiomerenreinen Aminosäurerest aus L-Prolin koordinativ anfügt.<sup>[134]</sup>

Eine postsynthetische Funktionalisierung mit solchen Resten scheint besonders günstig, weil sie einfach durchzuführen ist und selektiv bestimmte Positionen funktionalisieren kann,<sup>[20]</sup> jedoch muss das anfängliche MOF für eine Postmodifikation schon eine erhebliche Stabilität aufweisen,<sup>[119]</sup> zumal die einzufügenden chiralen Reste häufig sterisch sehr anspruchsvoll und so schwierig einzufügen sind. Je kleiner der eigentliche Linker ist, an den funktionalisiert werden soll, umso kleiner sind oft auch die Porendurchgangsdurchmesser und umso schwieriger ist es, ein großes chirales Molekül zur Postmodifizierung einzufügen.<sup>[44]</sup>

- 3) Die dritte Methode, um ein MOF mit einer chiralen Information zu entwickeln, ist die direkte Verwendung chiraler Bausteine.<sup>[19,20]</sup> Sie gilt als einfachste und fehlerunanfälligste Methode, da ein chiraler Baustein, der ins Gitter eingebaut wird, direkt die Chiralität der Raumgruppe beeinflusst.<sup>[39,135,136]</sup> Da die Natur ein großes Angebot enantiomerenreiner Grundstoffe bereithält, die zudem in einer hohen Reinheit vorliegen und einfach verfügbar sind, haben sich viele Arbeitskreise auf die Verwendung dieser chiralen Auxiliare spezialisiert. Auch hier eignen sich natürlich vorkommende Aminosäuren oder chirale Naturstoffe wie z. B. Campher oder Weinsäure.<sup>[68]</sup>

Ein Nachteil dieser naturstoffbasierten Linkermoleküle ist, dass die chiralen Auxiliare in der Natur häufig nur als S-Enantiomer vorliegen.<sup>[119,123]</sup> Will man hingegen ein rechtsdrehendes homochirales MOF herstellen, ist die Anzahl der dafür infrage kommenden chiralen Auxiliare deutlich eingeschränkter. Ein weiteres Problem von Koordinationsnetzwerken aus naturstoffbasierten Grundbausteinen ist eine erhöhte Flexibilität der chiralen Linker.<sup>[136]</sup> In einer späteren Anwendung kann bei einem sehr flexiblen Linkermolekül die Porosität kollabieren (vgl. Kap. 2.1) oder die chirale Information unter Umständen nicht an ein umzusetzendes Edukt weitergegeben werden.<sup>[124]</sup> Häufig sind chirale Moleküle, die sich nicht aus dem natürlichen *chiral pool* bedienen und im Labor enantiomerenrein hergestellt werden müssen, schwieriger herzustellen, jedoch steht so ein weiteres Feld vieler verschiedener angestrebter Eigenschaften offen.<sup>[68]</sup> Um Koordinationsverbindungen also mit einer robusteren Chiralität zu versehen, wurde erstmals von Mc Keown *et al.* ein weniger flexibler spirobasierter Ligand entwickelt und in zweidimensionalen Koordinationsverbindungen zu einen so genannten *polymer of intrinsic porosity* (PIM)<sup>[14,137,138]</sup> vernetzt. Diese PIMs sind zwar im traditionellen Sinn Makromoleküle und daher vollständig amorph, jedoch ist eine Verwendung der bifunktionellen Spiroliganden in hochkristallinen MOFs denkbar, wenn diese so funktionalisiert sind, dass sich ein dreidimensionales Verknüpfungsmuster ergibt. Ein spirobasiertes Linkermolekül trägt immer, wenn es unterscheidbare Ringe hat, eine achsiale Chiralität ähnlich wie BINOL- oder BINAP-Reste (vgl. Punkt 2), ist aber deutlich weniger flexibel als diese.<sup>[138,139]</sup> Mit einer so reduzierten Flexibilität und daher recht starren chiralen Information kann in einem MOF zwar zum einen davon ausgegangen werden, dass ein eventuell umzusetzendes Eduktmolekül in einer späteren Anwendung von der chiralen Umgebung beeinflusst wird, jedoch kann auch eine reduzierte Rotationsfreiheit zu einer starken Spannung innerhalb des Gerüsts und somit zu einer schlechten Stabilität führen. Tatsächlich ist in der Literatur vermerkt, dass homochirale Netzwerke oft eine reduzierte Stabilität zeigen und sich daher nicht für eine sorptionsbasierte Anwendung eignen.<sup>[68,140]</sup>

## 2.4 MOFs mit verschiedenen Zentralatomen

Eine weitere Möglichkeit, auf die vielfältigen Eigenschaften von Koordinationsverbindungen Einfluss zu nehmen ist die Variation der Zentralatome in der koordinierenden SBU. Die Verknüpfungsmuster, sowie die Stabilitäten und speziellen Eigenschaften der resultierenden MOFs sind stark abhängig von den Übergangsmetallen, die sich in den SBU befinden und können so gegeneinander abgewogen werden. So ist eine Koordination eines Ions mit dem Liganden bei einer vollgefüllten d-Schale zwar besonders stabil, führt aber gleichzeitig zu katalytisch eher unreaktiven Verbindungen.

Die Stabilitäten einer Komplexverbindung in Abhängigkeit zum Zentralatom lässt sich mit der sogenannten Irving-Williamsreihe abschätzen.<sup>[141]</sup> Diese besagt, dass unabhängig von der Art der Liganden die Stabilität der Koordinationsverbindung mit einem zweiwertigen Übergangsmetall entlang der Periode zunimmt, bis ein leichter Verlust der Stabilität mit der Elektronenkonfiguration  $s^2d^{10}$  (Zink) verzeichnet werden kann.



Diese Beobachtung lässt sich auf MOFs übertragen. Weil beim Screening für eine neue MOF-Verbindung die Bildung einer stabilen Koordination zunächst von Vorteil ist, werden die Koordinationen vieler azolatbasierter Liganden mit Zink- oder Kupferionen untersucht. Im Regelfall bilden sich mit Bistriazolaten Koordinationsverbindungen mit Zink<sup>2+</sup>-Ionen aus, die eine Elektronenkonfiguration von  $[\text{Ar}]4s^03d^{10}$  aufweisen. Wurde, wie bei der kuratowskibasierten Verknüpfung, die Bildung von Koordinationsverbindungen nachgewiesen, können prä- oder postsynthetisch weitere Metallionen eingebaut oder ausgetauscht und die Unterschiede auf die resultierenden Eingeschalteten untersucht werden. So ist zum Beispiel bekannt, dass der postsynthetische Austausch von Zinkionen in Kobalt(II)ionen in triazolbasierten MOFs wie **MFU-4l** oder **CFA-1** zwar noch ausreichend stabile Netzwerke hervorbringt, aber zusätzlich spannende Eigenschaften wie katalytisch aktives Redoxpotential geschaffen werden können.<sup>[77,80,142]</sup>

Aber auch weitere Eigenschaften können mit dem Zentralatom besonders beeinflusst werden. Während zum Beispiel MOFs mit einer intrinsischen Leitfähigkeit sehr selten sind,<sup>[143]</sup> verbessert schon ein geringer Gehalt an Eisenionen im Netzwerk die Leitfähigkeit der Koordinationsverbindung um den Faktor 6.<sup>[112]</sup> Häufig ist es bei einer kuratowskibasierten SBU nur möglich, postsynthetisch die tetraedrisch umgebenen peripheren Zinkatome auszutauschen. Bei den Komplexen ist es jedoch zusätzlich möglich, die komplette Einheit mit anderen Übergangsmetallen wie Kobalt zu synthetisieren.<sup>[98]</sup>

Werden bei der Synthese einer Koordinationsverbindung mit dem gleichen Liganden verschiedene Metallionen eingesetzt, können zudem vollkommen verschiedene Verknüpfungsmuster entstehen. So entsteht mit dem Bistriazolatlanker  $\text{H}_2$ -BBTA und Zinkmetallsalzen die Kuratowskieinheit **MFU-4**, während mit anderen Metallsalzen wie Mangan die so genannte MAF-Struktur **MAF-X25** entsteht (vgl. Kap. 2.2). Das Manganion innerhalb der MAF-Strukturen kann einfach von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  oxidiert werden und zeigt daher spannende katalytische Eigenschaften.<sup>[112]</sup>

Aber auch andere Übergangsmetallkationen mit azolatbasierten Liganden werden umfangreich studiert. Hier ist vor allem das einwertig positiv geladene Cu(I) mit einer  $[\text{Ar}]4s^03d^{10}$ -Konfiguration zu nennen, welches spannende redoxaktive Eigenschaften zeigt.<sup>[62]</sup> Diese können, ähnlich der reaktiven Zentren verschiedener Enzyme (z. B. Oxigenase und Oxidase), für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff bei moderaten Bedingungen verwendet werden.<sup>[114]</sup> Infolgedessen sind azolbasierte MOFs mit Cu(I)-Anionen vor allem in der Katalyse<sup>[144]</sup> und anderen biomimetischen Anwendungen als vielversprechende Kandidaten.<sup>[35]</sup>

Pyrazolbasierte Koordinationsverbindungen mit Cu(I)-Anionen wurden beispielsweise mit **CFA-2**,<sup>[114]</sup> **CFA-4**<sup>[32]</sup> und **CFA-9**<sup>[67]</sup> publiziert. Das erste bistriazolbasierte Cu(I)-MOF, welches im AK Volkmer entwickelt wurde, war **CFA-8**. In **CFA-8** koordiniert ein aminverknüpfter Bistriazolatlignand mit Kupfer(I)ionen in einem monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15) und zeigt ein hochporöses atmendes Verhalten mit Porengrößen von maximal 7,8 Å.<sup>[69]</sup> Ebenfalls zeigen Kupfer(I) enthaltene MAF-Strukturen mit Bistriazolatlignand, wie **MAF-2**, bereits lumineszente Eigenschaften, die sich gut für Sensormaterial oder photochemische Anwendungen heranziehen ließen.<sup>[145]</sup>

## 2.5 Potentielle Anwendungen:

Grundsätzliche potentielle Anwendungen für MOFs schließen die generellen Anwendungsgebiete aller porösen Materialien ein. Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass unter den porösen Materialien MOFs viel individueller eingerichtete Anwendungspotentiale umfasst werden können, weil sie aufgrund ihrer sehr genau definierten, aber gleichzeitig ausgesprochen variabel einstellbaren Eigenschaften<sup>[60,33]</sup> entsprechend seiner zu erwartenden Einsatzorte angepasst werden können.<sup>[114]</sup> Zudem erleichtert ihre überaus starke Schwerlöslichkeit die Handhabung in heterogenen Stoffgemischen massiv und eröffnet so erst großindustrielle Anwendungspotentiale.<sup>[20,146]</sup> Daraus folgend sind MOFs sowohl aus akademischer als auch industrieller Sicht von großem Interesse.<sup>[38]</sup>

In der Literatur werden MOFs hauptsächlich für sorptionsbasierte Anwendungspotentiale<sup>[40]</sup> vorgeschlagen und das Porendesign der Verbindung als ausschlaggebender Punkt für ihre spätere Anwendung genannt.<sup>[33]</sup> Zu den hauptsächlich potentiellen Anwendungsgebieten gehören vor allem die Verwendung als Gasspeicher-<sup>[35,44,109]</sup> oder chromatografischer Stofftrennung<sup>[27,43]</sup> und -aufreinigung,<sup>[14,20]</sup> sowie verschiedene Selektionsmaterialien,<sup>[40]</sup> Nanoreaktoren<sup>[19,38]</sup> und sogar (responsiven) *drug delivery* Materialien.<sup>[32,38,43,62,114]</sup> Die Verwendung als heterogene Katalysatoren nimmt zudem eine vielversprechende Rolle ein,<sup>[62,147,140]</sup> weil MOFs zusätzlich zu einer hohen Porosität eine hohe Dichte stark immobilisierter und genau kontrollierter<sup>[35,66]</sup> katalytisch aktiver Zentren mit einer hohen dirigierenden Wirkung aufweisen<sup>[76,82]</sup> und außerdem eine recht hohe thermische und chemische Stabilität bieten.<sup>[40]</sup> Im Vergleich zu etablierten Katalysatormaterialien wie beispielsweise imprägnierter Aktivkohle<sup>[39,148]</sup> eignen sich MOFs nicht nur hervorragend als Trägermaterial für reaktive Nanopartikel,<sup>[19,39,44]</sup> sondern bieten wie Zeolithe<sup>[19]</sup> aufgrund der hohen Metaldichte und durch das außergewöhnlich vielseitige Porendesign<sup>[20,149]</sup> eigene reaktive Zentren an. Zudem sind Reaktionen unter milderer Bedingungen möglich,<sup>[21]</sup> während die thermische und chemische Stabilität eine hohe Anzahl an Katalysezyklen zulässt. Wichtig ist bei der Betrachtung der Effektivität eines Selektions- oder Katalysatormaterials vor allem die Zugänglichkeit der Edukte in die Poren bzw. die Desorptionsfähigkeit der selektierten oder umgesetzten Produkte aus dem porösen Material.<sup>[19,40,150]</sup> In MOFs können beide so hoch sein, dass sogar sterisch anspruchsvolle Reaktionen wie die Herstellung und Auftrennung signifikanter Mengen sehr großer Moleküle wie dem bekannten Wirkstoff Ibuprofen ( $6 \cdot 10^3$  Å)<sup>[39]</sup> durchgeführt werden können.<sup>[118]</sup> Teilweise können sogar Oligomer- und Polymerisationen innerhalb des Netzwerkes stattfinden.<sup>[146]</sup>

Weil vor allem die Aktivierung von Lewis-sauren Metallzentren zur Katalyse stark abhängig von der äußeren Umgebung ist, kann es vorkommen, dass zwei MOFs aus den gleichen Bausteinen aufgrund anderer Porengeometrie dennoch vollkommen andere katalytische Eigenschaften besitzen.<sup>[84]</sup> Viele Studien beschäftigen sich daher intensiv damit, das Porenvolumen von MOFs für die Aufnahme bestimmter Stoffe für deren Umsetzung, Selektion oder Speicherung zu optimieren.<sup>[151]</sup> Für die katalytische Umsetzung<sup>[19]</sup> oder Separation bestimmter Moleküle<sup>[82]</sup> muss dann entweder eine freie Koordinationsstelle am Zentralmetall, oder ein reaktives Zentrum am verbrückenden Linker zur Verfügung stehen.<sup>[39,146]</sup> Unter diesen Voraussetzungen können schon heutzutage MOFs wie **MIL101** mit Chrom oder das bekannte **HKUST-1** sowie **MOF-5**, **MIL-47** und **MIL-53** z.B. als stationäre Phase

bei der chromatografischen Separation (GC oder HPLC) eingesetzt werden.<sup>[65]</sup> Auch als heterogene Katalysatoren wurden schon verschiedene MOFs verwendet.<sup>[21,120]</sup>

### 2.5.1 Anwendungen von azolbasierten MOFs

Auch wenn MOFs vergleichbar stabil wie Zeoliten sein können<sup>[19]</sup> und zusätzlich herabgesetzte Reaktionswärmen benötigen als diese, werden die typischen carboxylbasierten MOFs in ausgesprochenen Hochtemperaturprozessen wie z.B. dem Cracking sowie in wasserbasierten Anwendungen, wie sie häufig in der heutigen Industrie vorkommen, wegen ihrer Hydrolyseanfälligkeit oder nicht ganz erreichter thermischer Stabilitäten diese nicht vollständig ersetzen können.<sup>[38]</sup> Stickstoffbasierte Heterozyklen wie Pyrazole, Triazole und Tetrazole sind aromatisch, daher können MOFs mit diesen Funktionalitäten besonders stabil sein.<sup>[152]</sup> Da azolbasierte MOFs eine viel höhere thermische und chemische Stabilität zeigen als z. B. carboxylbasierte MOFs, erweitert sich auch deren potentiell Anwendungsgebiet. Mit diesen können auch harschere Reaktionssysteme wie wässrige Lösungen, verdünnte Säuren und hohe Reaktionstemperaturen bis ca. 400 °C betrieben werden.<sup>[46]</sup> Zusätzlich bringen die azolbasierten Funktionalitäten interessante Eigenschaften mit sich und es können aufgrund ihrer Aromatizität mit den entsprechenden Metallzentren,<sup>[112]</sup> z. B. poröse Leiter- oder Halbleitermaterialien,<sup>[44,51]</sup> mit gemischtvalenten MOFs<sup>[39,112]</sup> oder photophysikalischen Materialien<sup>[100,152]</sup> aufgrund ungewöhnlicher Bandstrukturen entwickelt werden.<sup>[98]</sup>

Mit diesen besonderen Stabilitäten wurden verschiedene Anwendungspotentiale aussondiert. Zum Beispiel sind prolinfunktionalisierte MOFs bekannt für eine katalytische Funktion in Aldoladditionen<sup>[44,120]</sup> und auch die azolbasierten MOFs aus dem AK Volkmer zeigen unterschiedliche Aktivitäten. So ist eine kationenausgetauschte Version des triazolbasierten MOFs **MFU-4l** in der Olefinoligomerisation katalytisch aktiv<sup>[146]</sup> und nach einem organometallischen Ligandenaustausch werden hochreaktive Substanzen erhalten, in denen Kohlenstoffdioxid gebunden<sup>[35]</sup> und ähnlich wie in Enzymen katalytisch umgesetzt werden kann.<sup>[153]</sup> Das pyrazolbasierte **CFA-5** hingegen kann in katalytischen Anwendungen wie der Oxidation von Tetralin mit Luftsauerstoff verwendet werden.<sup>[62]</sup>

### 2.5.2 Anwendungen von chiralen MOFs

Tragen MOFs eine chirale Information, erweitert sich das bisher skizzierte potentielle Anwendungsgebiet um **enantioselektive** Katalyse-,<sup>[39,119,154]</sup> Gasspeicher- und Separations-Anwendungen,<sup>[44,64,155,156]</sup> die mit traditionellen porösen Materialien nicht zu erreichen sind, weil es z. B. keine Zeolithe mit einer chiralen Information gibt.<sup>[19,39]</sup> Besonders in der asymmetrischen Katalyse,<sup>[3,62]</sup> pharmazeutischen und biotechnologischen Industrie<sup>[44]</sup> und dem enantioselektiven Wirkstofftransport,<sup>[30,32]</sup> hätte eine direkte Herstellung oder verlässliche Selektion des richtigen Enantiomers eines Wirkstoffes aus einem Stoffgemisch eine enorme Bedeutung,<sup>[128]</sup> weil enantiomere Wirkstoffe zwar sehr ähnliche physikalische Eigenschaften,<sup>[156]</sup> aber oft einen unterschiedlichen Metabolismus und somit eine andere Wirkung im Körper zeigen.<sup>[68,123,126,149]</sup> Sie werden daher in der Pharmazie in Eutomer und Distomer unterschieden und müssen aufwändig voneinander getrennt werden.<sup>[123]</sup> Zwei Drittel aller neu entwickelten Pharmazeutika sind chirale Moleküle.<sup>[157]</sup> Mit einer enantiomeren Selektivität vereint ein MOF in seinem Anwendungspotential zum einen die Vorteile eines „künstlich hergestellten Enzyms“<sup>[21,39]</sup> mit den Vorteilen einer heterogenen Reaktionsführung.<sup>[140,154]</sup> Zu diesen zählen der hohe Metallnutzungsgrad, eine erhöhte Stabilität durch räumliche Trennung der Katalysezentren,<sup>[158]</sup> sowie die erleichterte Stoffabtrennung sowie damit verbunden die Wiederverwendbarkeit der Materialien als Katalysator.<sup>[21,76,82,146]</sup> Weil chirale Moleküle zudem wegen der Gefahr der Racemisierung sowieso in geminderten Bereichen gehandhabt werden

müssen, verliert die leicht verminderte Stabilität gegenüber Zeolithen ihre Wichtigkeit und macht chirale MOFs absolut konkurrenzfähig zu bisher verwendeten Katalysatormaterialien.<sup>[19]</sup>

Um ein MOF für enantioselektive Anwendung zu konzipieren, muss es zu allererst eine chirale Information (Abbildung 15, orange) und reaktive Zentren (Abbildung 15, blau)<sup>[66]</sup> tragen. Des Weiteren ist es ebenfalls von Bedeutung, dass diese chirale Information an das für die Anwendung wichtige Edukt weitergegeben werden kann. Dazu benötigt es eine möglichst stabile Konstruktion (Abbildung 15, grün) und ausreichend große Poren, um dem Edukt Zugänglichkeit bzw. nach der Reaktion den Abtransport zu gewähren (Abbildung 15, rot). Sind diese genau an die Größe der umzusetzenden Reaktanden angepasst, erhöht sich durch den Größenausschluss anderer Moleküle zusätzlich die Selektivität.<sup>[21,66]</sup> Der Energiegewinn bei Einlagerung gewisser Gastmoleküle in ein poröses Netzwerk ist von vielen weiteren Faktoren abhängig und kann mit DFT-Rechnungen ermittelt werden. Sie liegt bisher zwischen 1 kJ/mol und 32 kJ/mol. Damit können Enantiomerenüberschüsse bis zu 60 % erreicht werden.<sup>[129]</sup> Leider sind chirale Moleküle von einer gewissen Mindestgröße und große Poren häufig mit einer gewissen Flexibilität belastet, wenn das Lösungsmittel aus der Synthese entfernt wurde, sodass das Gitternetzwerk zu enormen Verzerrungen neigt. Bei diesen Netzwerken gelingt es daher oft nicht, die notwendige chirale Information an das Edukt weiterzugeben.

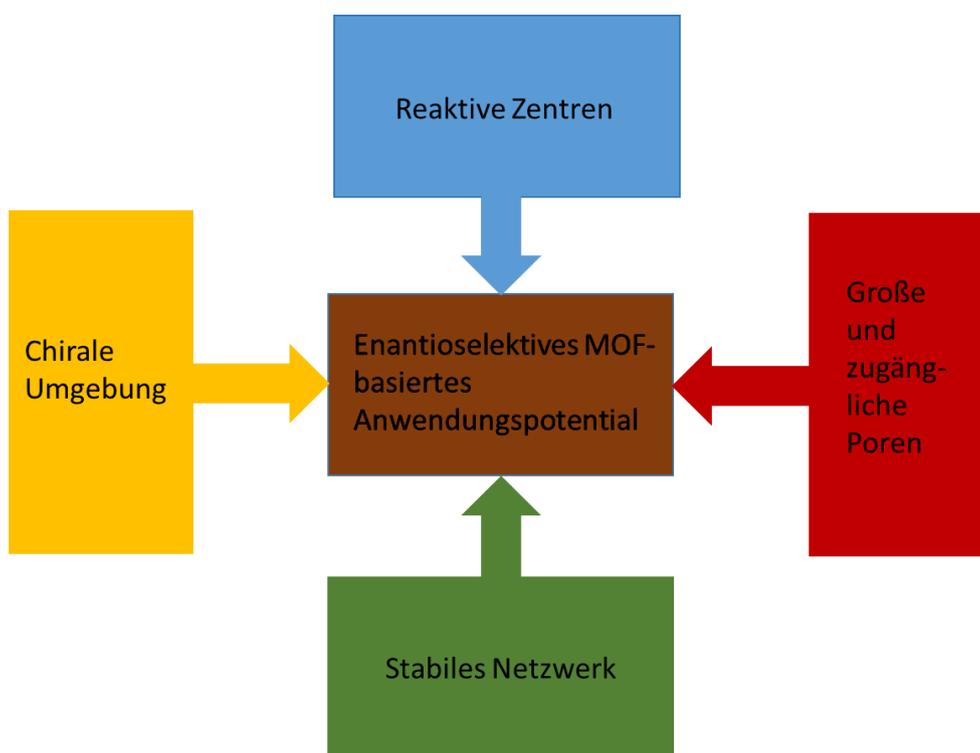


Abbildung 15: Strategie zur Entwicklung eines MOFs mit enantioselektivem Anwendungspotential.<sup>[76]</sup>

Im Extremfall einer atmenden Koordinationsverbindung gelingt es zudem oft nicht, mit quantenchemische Rechnungen eine Oberflächenenergie und weitere Eigenschaften der Poren vorauszusagen, sodass die Eigenschaften während jedes einzelnen Katalysezyklusses händisch bewiesen werden müssen.<sup>[20,66]</sup> Daher steckt die Entwicklung asymmetrischer Katalysatormaterialien aus homochiralen MOFs noch in ihren Kinderschuhen.<sup>[19,20]</sup> Dennoch wurde bereits an einigen prominenten Beispielen bewiesen, dass enantioselektiven Anwendungen mit homochiralen MOFs eine leuchtende Zukunft bevorsteht.<sup>[20,44]</sup> So wurden die ersten anwendbaren asymmetrischen Katalysen mit homochiralen MOFs von Müller *et al.* und Kim *et al.* entwickelt<sup>[76,159]</sup> und von Dubbeldam *et al.* die Verwendung homochiraler MOFs in mehreren enantioselektiven chromatografischen Methoden postuliert.<sup>[27,64,65,123]</sup> Namhafte Professoren wie Shea und Janiak beschäftigen sich als konsequente

Fortführung der bisherig umsetzbaren Anwendungen von homochiralen MOFs mit der Konstruktion von Kompositmaterialien. So werden in der Literatur schon Oberflächen mit chiralen MOFs überzogen (SurMOFs)<sup>[43,44,119,160]</sup> oder sogar so genannte *mixed matrix membranes* (MMM) hergestellt.<sup>[118,119,161]</sup> Eine katalytisch enantioselektiv reaktive Membran oder eine Membran, die einen enantioselektiv gerichteten Transport ermöglicht, würde zu großartigen Anwendungspotentialen führen.<sup>[1]</sup> Auch sensorische Anwendungspotentiale sind mit MOF-Membranen oder Beschichtungen denkbar.<sup>[60,119]</sup>

Auch für die chiralen Koordinationsverbindungen aus dem Arbeitskreis Volkmer wurden verschiedene mögliche Anwendungen untersucht. Das chirale und anionenausgetauschte Triazol-MOF **CFA-1** wurde bereits als CO<sub>2</sub>-Adsorptionsmaterial<sup>[109,110]</sup> genutzt, sowie eine nickelausgetauschte Version von **CFA-1** an einigen heterogenen Katalysen wie die Ethylenoligomerisation<sup>[162]</sup> nachgewiesen. Aufgrund dieser viel versprechenden Anwendungen wurde die theoretische industrielle Verwendung finanziell abgeschätzt.<sup>[35,146,163]</sup> Dinça *et al.* kamen zu dem Schluss, dass ein optimaler Ligand für ein industriell verwendetes MOF einen niedrigen Preis haben, gut verfügbar sein und wenig flexibel, aber hoch variabel sein muss. Dies ist bei **CFA-1** der Fall,<sup>[136]</sup> zudem gibt es viele Ansätze, MOFs als großindustrielle Materialien ökonomischer zu gestalten.<sup>[146]</sup> Mit diesen Voraussetzungen kann es daher nur eine Frage der Zeit sein, bis hier auch enantioselektive Umsetzungen etabliert werden.

## 3 Experimentelles

In diesem Kapitel soll zunächst auf die wichtigsten Charakterisierungsmethoden für Liganden und Koordinationsverbindungen, alle verwendeten Geräte, sowie die experimentellen Synthesen aller Zwischenprodukte und Produkte eingegangen werden.

### 3.1 Geräte und Analyseverfahren für organische Liganden

#### 3.1.1 Bestimmung der Schmelzpunkte von organischen Liganden

Sofern der zu charakterisierende organische Ligand ein Feststoff ist, kann die Reinheit eines hergestellten Produktes zutreffend mit dem Vergleich eines bekannten Schmelzpunktes eingeschätzt werden. Daher gehört seit jeher die Schmelzpunktbestimmung bei der Veröffentlichung einer nicht literaturbekannten organischen Verbindung zu den Standard-Methoden. Hierzu wird die trockene und zu feinem Pulver gemörserte Verbindung in eine abgeschmolzene Kapillare gefüllt und unter einer Lupe langsam erhitzt. Hier kann ein Aggregatzustandwechsel mit dem Auge beobachtet werden. Die in dieser Arbeit bestimmten Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Marke KSP 1 N der Firma A. KRÜSS bestimmt. Dieses Gerät kann Schmelzpunkte zwischen 30 und 360 °C mit einer Genauigkeit von 0.1 °C bestimmen. Es muss hier allerdings erwähnt werden, dass sich azol-basierte organische Verbindungen häufig bei hohen Temperaturen zersetzen statt zu schmelzen. Ist dies der Fall, wurde das bei der Charakterisierung der Liganden erwähnt. Sobald die Verbindung schmilzt oder sich zersetzt, wird die genaue Temperatur notiert und angegeben. Dabei kann es sich auch um einen Schmelz- oder Zersetzungsbereich handeln oder die gesuchte Temperatur kann mit dem hier verwendeten Gerät nicht gemessen werden, weil die gesuchte Temperatur über 360 °C liegt.

### 3.1.2 Elementaranalyse

Eine weitere Standard-Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der Kohlenstoff- Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Anteile (C, H, N, S) eines organischen Produktes ist die Elementaranalyse. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Elementaranalysen werden am Lehrstuhl für chemische Physik und Materialwissenschaften (Prof. Scherer) an einem Vario EL III der Firma Elementar-Analysensysteme GmbH durchgeführt. Hierbei wird die Probe (1-5 mg) bei hohen Temperaturen (1000 °C) verbrannt und das entstehende Gas durch selektiv bindende Säulen geleitet. Mittels verschiedener Säulen für die Detektion der Elemente C, H, N, und S können die Anteile der einzelnen Elemente detektiert und mit verschiedenen Standardlösungen der quantitative Anteil ermittelt werden. Bei porösen Koordinationsverbindungen sind die Ergebnisse für Elementaranalysen bekanntermaßen aufgrund der hohen Stabilität der Verbindungen, sowie auftretender Defektstellen im Netzwerk und der hohen Affinität zur Einlagerung verschiedener Stoffe und deren Koordination in das Porensystem häufig nicht optimal zutreffend.

### 3.1.3 Massenspektrometrie

Alle in dieser Arbeit hergestellten noch nicht literaturbekannten Liganden sowie die daraus resultierenden Kuratowski-Komplexe wurden mit hochauflösender Massenspektrometrie an einem Massenspektrometer des Modells Q-TOF Ultima der Firma Mircomass mit Elektrospray-Ionisation (ESI) untersucht. Dafür wird eine kleine Menge (~1 ng/mL) der Probe in Methanol oder eine Mischung aus Ethylacetat und Methanol (1:100) gelöst und mit einer Hamilton-Spritze in einen Elektronenstrahl injiziert (6-10 µL/min). Die Probe wird ionisiert, beschleunigt und letztendlich entsprechend ihrer Masse im Elektronenstrahl abgelenkt. So können die Massen der verschiedenen Ionen und Zersetzungsbausteine der Verbindung einzeln detektiert werden. Die ESI-Einheit kann hierfür mit positiver und im negativer Beschleunigungsspannung betrieben werden, je nachdem wie sich die Verbindung am besten Ionisieren lässt. Bei Triazolen ist bekannt, dass die Zersetzungsprodukte einer negative Spannungsquelle gut zu detektieren sind. Daher wurden die meisten in dieser Arbeit vermessenen Spektren im ESI(-) gemessen. Die Spektren wurden mit Phosphorsäure kalibriert und bis auf die vierte Nachkommastelle mit der theoretischen Masse verglichen. So konnte die Zusammensetzung einer Probe belegt werden.

### 3.1.4 Kernresonanzspektroskopie

Die letztendliche Bestätigung einer hergestellten Verbindung wird mit Kernresonanzspektroskopie vorgenommen. Dafür werden ca. 10- 20 mg einer Probe in deuteriertem Lösungsmittel gelöst und mit einer gewissen Rotation (20 rpm) in ein starkes Magnetfeld gegeben. In Abhängigkeit zum zu vermessenden Kern (<sup>1</sup>H oder <sup>13</sup>C) werden mit verschiedenen Pulssequenzen die Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  vermessen und mit diesen die Kopplungen der einzelnen Kerne mit ihren Nachbarn ermittelt. Mit diesen Informationen kann der genaue Aufbau einer Verbindung ermittelt werden. Alle Spektren werden mit dem bekannten Restsignal aus den verwendeten deuterierten Lösungsmitteln referenziert.

Die in dieser Arbeit vermessenen Spektren wurden hauptsächlich auf einem MERCURYplus 400 High Resolution System der Firma Varian bei Raumtemperatur vermessen. Die Untersuchungen zu den Tautomeren des Dibanta-Linkers wurden auf einem Hochfrequenz-Gerät (500 MHz und 600 MHz) des Lehrstuhls für funktionelle aromatische Systeme an der Universität Breslau von Herrn Prof. Marcin

Stephien vermessen. Zudem wurden einige Studien zum koordinierten Linker in **CFA-23** am Lehrstuhl für Bioanalytische Chemie an der Universität Dresden bei Herr Prof. Brunner durchgeführt.

### 3.1.5 Schwingungsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Bereich (UV-VIS)

Schwingungsspektroskopie im ultravioletten bzw. im sichtbaren Wellenlängenbereich wird zur Charakterisierung der photophysikalischer Eigenschaften von Stoffen herangezogen. Dazu wird eine Probe entweder in Reflexion oder Transmission mit Licht verschiedener Wellenlängen angestrahlt und das im Detektor ankommende Licht mit einem Referenzstrahl, der als 100% definiert wird, verglichen. Nach Kubelka-Munk kann das reflektierte oder transmittierte Licht unter der Annahme, dass die Schichtdicke unendlich dick ist, angenommen werden, dass die Absorption mit

$$(2) \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} < 1$$

errechnet werden kann. Dabei ist K eine abstrakte Absorptionskomponente, S eine abstrakte Streukomponente und  $R_{\infty}$  die Reflexion bei einer unendlich dicken Schichtdicke. Alle in dieser Arbeit vermessenen Spektren sind mit einem Lambda 750S der Firma Perkin Elmer im Bereich zwischen 200 nm und 800 nm aufgenommen und nach Kubelka-Munk transformiert.

### 3.1.6 Fluoreszenzspektroskopie

Die in dieser Arbeit hergestellten Kuratowski-Komplexe fielen schon bei der dünnschichtchromatografischen Aufreinigung (DC) als intensive fluoreszent unter UV-Licht auf. Weil Unterschiede im Fluoreszenzverhalten auf Unterschiede in Koordinationsstabilitäten und aromatische Übergänge hinweist, sollen die Einflüsse der Koordination unterschiedlicher Liganden mit dem selben Verbindungsmotiv (Kuratowskikomplex) mit der Bestimmung von Anregungs- und Emissionswellenlänge sowie mit Quantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer sichtbar gemacht werden. Daher wurden aufgereinigte Proben der Komplexe und Liganden in hohen Verdünnungen ( $\sim 10^{-6}$  mol/L in Chloroform) in 10 mm Quarzglas-Küvetten mit einem Fluoreszenzspektrometer FLS920 von Edinburgh instruments mit thermoelement gekühltem R928P PMT Detektor auf ihre Fluoreszenz-Maxima und die Quantenausbeuten untersucht, sowie mit einer Picosekunden-Leuchtdiode (LED) mit der Wellenlänge von 300 nm die vorliegende Fluoreszenz-Lebenszeit bestimmt.

Die Fluoreszenzquantenausbeute wird als das Verhältnis von der Anzahl emittierter Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen definiert. Während die absolute Quantenausbeute in einer so genannten Ulbrichtkugel bestimmt werden kann, wird mit einer linearen Regressionsgeraden der konzentrationsabhängigen Absorbanz-Maxima und der Fluoreszenz der zu untersuchenden Probe und eines literaturbekannten Standards (Antracen<sup>[164-166]</sup>) die relative Fluoreszenzausbeute nach Miller *et al.*<sup>[167]</sup> mit der Gleichung

$$(3) \theta_x = \theta_r \frac{A_r}{A_x} \cdot \frac{E_x}{E_r} \cdot \frac{I_r}{I_x} \cdot \frac{\eta_x^2}{\eta_r^2}$$

bestimmt. Hier stellt  $\theta$  die Quantenausbeute, A das Maximum der Absorbanz, E die korrigierte Emission, I die relative Intensität des anregenden Lichts und  $\eta$  der refraktive Index der zu messenden Lösung dar. Da alle zu messenden Lösungen im gleichen Messgerät und bei gleichen Wellenlängen vermessen werden, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$(4) \theta_x = \theta_r \frac{Grad_x}{Grad_r} \cdot 1,1226.$$

Grad gibt hier die Steigung der linearen Regression der Auftragung der Absorptionsmaxima gegen Emission an und der Quotient der quadratischen Brechungsindexe der verwendeten Lösungsmittel Chloroform und Ethanol beträgt 1,226.

Die Fluoreszenzlebensdauer wird als die durchschnittliche Zeit, die ein Fluorophor nach der Anregung im angeregten Zustand verbleibt, bis dieser mittels Emission oder strahlungsfreien Übergänge in den Grundzustand zurückkehrt, definiert. Sie wird mit einem Pikosekundenlaser gemessen, dessen Signal gegen eine instrumentspezifische Reaktionszeit (*instrument response function*, IR) abgewogen wird. Als Signal wird eine Wahrscheinlichkeit der Photonenankunft am Detektor erhalten, aus deren Histogramm der exponentielle Abfall und somit die Fluoreszenzquantenausbeute errechnet werden kann.

Bei allen Messungen muss beachtet werden, dass sie bei der gleichen Temperatur durchgeführt werden, da die verschiedenen Übergänge, die zu den Fluoreszenztausbeuten oder Lebenszeiten führen, bei unterschiedlichen Temperaturen verschieden wahrscheinlich sind. Alle hier beschriebenen Messungen werden bei Raumtemperatur (zwischen 20 und 25 °C) durchgeführt.

### 3.1.7 Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Fourier transformierte Infrarotspektroskopie wird genutzt, um über die Energieinhalte der absorbierten Schwingungen auf die Koordination innerhalb der Moleküle zurückzuschließen. Der Vorteil von einer Fourier-transformierten Messung ist dabei, dass mit einem beweglichen Interferometerspiegel simultan mehrere Wellenlängen vermessen werden können und nicht nach und nach abgerastert werden müssen. Aus dem resultierenden Interferogramm wird mit Fouriertransformation erst ein Spektrum berechnet. Dies spart erheblich Zeit.

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

### 3.1.8 Spezifischer Drehsinn

Bei der Charakterisierung löslicher chiraler Liganden wird der spezifische Drehsinn angegeben. Für die Messung wird linear polarisiertes Licht durch ein feststehendes Gitter auf eine Küvette gestrahlt und ein weiteres paralleles Gitter solange mit oder gegen den Uhrzeigersinn verdreht, bis totale Auslöschung stattfindet. Der Winkel des Gitters bis zur Auslöschung gibt die optische Aktivität der chiralen Verbindung an. Die in dieser Arbeit hergestellten chiralen Liganden wurden am Lehrstuhl von Prof. Herrebout in Ghent an einem Jasco P-2000 Polarimeter bei Standard-Bedingungen (25 °C, 589 nm) aufgenommen. Die vermessene Weglänge zwischen Bariumfluorid-Fenstern ( $\text{BaF}_2$ ) beträgt 0,100 mm. Es wurde der Durchschnitt aus mindestens 15 Messungen gebildet und so eine Messgenauigkeit von 0,0001 erreicht.

### 3.1.9 Vibrational circular dichroism- (VCD) Spektroskopie

Eine weitere Charakterisierungsmethode für chirale Verbindungen ist der zirkulare Dichroismus. Hier wird im Gegensatz zu der Messung des spezifischen Drehsinns jeweils links- und rechtsdrehend zirkular polarisiertes Licht auf die Probe gestrahlt und die einzelnen Strahlen der Messungen von einander abgezogen. Die resultierenden Spektren werden mit den durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) simulierten VCD-Spektren verglichen und so die letztendliche absolute Chiralität bestimmt.<sup>[157]</sup> Vorteil ist hier, dass im Gegensatz zur Bestimmung der absoluten Chiralität über Röntgenstrukturanalyse kein großer defektfreier Einkristall benötigt wird, die Verbindung allerdings löslich sein muss. Weil zudem die Wechselwirkung von chiralen Substanzen mit zirkular polarisiertem Licht sehr gering ist, ist auch das resultierende Signal bei dieser Messmethode sehr gering und es müssen ausgesprochen viele Spektren aufgenommen werden, um eindeutige Ergebnisse zu erhalten. Dadurch dauern die Messungen sehr lange. Die in dieser Arbeit vermessenen VCD-Spektren werden am Lehrstuhl von Herr Herrebout an einem Biotools dual-PEM Chiral/R-2X<sup>TM</sup>- Spektrometer in Ghent durchgeführt. Die PEMs werden bei 1400 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

### 3.1.10 chirale Hochleistungs-Flüssigchromatografie (HPLC)

Zum chromatografischen Nachweis des Enantiomerenüberschusses bei der Herstellung des Linker H<sub>2</sub>-spirta (**#16**) und dessen Zwischenstufen (**#10**, **#11**) sowie den Nachweis zur enantioselektiven Einlagerung chiraler Lösungsmittel in **CFA-22** (vgl. Kap. ) wurde ein HPLC-System Elite La Chrome 2000 (L-2455 diode array detector, L-2300 Säulenofen, L-2200 Autosampler und L-2130 Pumpe) des Herstellers Hitachi verwendet. Für den Nachweis der Enantiomerenreinheit des Spirolinker **#16** und dessen Zwischenstufe **#10** und **#11** wurde ein chirales Säulenmaterial der Firma Astec namens Cyclobond 2000 RSP (5 µm, 4,6\*250 mm) in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril mit 20 mmol Ammoniumacetat verwendet.

Um die enantioselektive Einlagerung von Alkoholen in **CFA-22** nachzuweisen, wurde ein racemisches Gemisch von 1-Phenylethanol in das MOF eingelagert und dann das erneut extrahierte Lösungsmittel an einer stationären Phase Daicel CHIRACEL<sup>®</sup> OD-H (5 µm, 4,6\*250 mm) in einer Mischung aus n-Heptan und Isopropylalkohol (97:3) analysiert und mit dem ursprünglichen Racemat verglichen.

## 3.2 Geräte und Analyseverfahren für MOFanalytik

### 3.2.1 Optische Mikroskopie

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

### 3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

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

### 3.2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

**Pulverdiffraktometrie:** Die Pulver-XRDs, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, wurden größtenteils an einem Seifert 3003 TT Diffraktometer mit einem Meteor 1D Detektor und einer Kupferanode mit anschließend eingebautem Nickelfilter gemessen. Das Bragg-Brentano Diffraktometer enthält zusätzlich einen Probenwechsler mit 12 Plätzen. Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme kristalliner Proben wurden an einem D 8 AD-VANCE mit LynxEye Detektor von Bruker gemessen. Für Untersuchungen an diesem Pulverdiffraktometer wurde die zu untersuchende Probe in eine Glaskapillare gefüllt, welche während der Messung um ihre eigene Achse rotierte. Zusätzlich ist das Diffraktometer mit einer TCPUI Reaktionskammer ausgestattet, welche es ermöglicht, die Proben während der Messung auf bis zu 1000 °C zu erhitzen. Dieses Gerät arbeitet mit einer Cu-Röntgenröhre. Als drittes Pulverdiffraktometer kam ein Epyrean PANalytical Bragg-Brentano Diffraktometer zum Einsatz. Die verwendete Strahlungsquelle bei diesem Gerät ist eine Cu-Röntgenröhre. Zusätzliche Spezifikationen sind der Probenwechsler (15 Plätze), der programmierbare Divergenzspalt und der Bragg-BrentanoHD Spiegel. Des Weiteren kann das Diffraktometer mit der vorhandenen XRK 900 Reaktionskammer von Anton Paar erweitert werden. Dadurch konnten kristalline Pulverproben in unterschiedlicher Atmosphäre, bei Drücken zwischen 1 mbar und 10 bar und Temperaturen im Bereich von 20 bis 900 °C gemessen werden. Eine Erweiterung, die ebenfalls für dieses Diffraktometer zur Verfügung steht, ist die Tief- bzw. Hochtemperatur und Feuchtekammer von Anton Paar. Der einstellbare Temperaturbereich dieser Kammer erstreckt sich von -180 °C bis 400 °C im Vakuum und von -120 °C bis 300 °C an Luft oder Stickstoff-Atmosphäre.

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

### 3.2.4 Thermogravimetrie

Eine thermogravimetrische Analyse von porösen Koordinationsverbindungen gibt nicht nur einen Aufschluss über die generelle Stabilität eines Netzwerkes, sie kann auch anhand der Massenverluste bei Ausheizen eine Vorstellung des Porenvolumens liefern.<sup>[43]</sup> Die Probe wird dabei in einen genau tarierten Tiegel gegeben und im Stickstoffstrom langsam erhitzt, während das Gewicht genau aufgezeichnet wird. Die thermogravimetrischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an der Universität Augsburg mit Hilfe einer TA Instruments Q500 Anlage durchgeführt. Die typisch gewählte Heizrate ist mit 10 K/min angegeben. Gemessen wurde in dem Bereich von Raumtemperatur bis 800 °C.

### 3.2.5 Gassorption

Die im Rahmen der Dissertation vorgenommenen Gasadsorptionsuntersuchungen wurden an einer Autosorp-1 (Ar-Sorptionsisothermen bei 77 K) sowie einer NOVA 2000-Sorptionsanlage (Bestimmung der BET-Oberfläche mit N<sub>2</sub> bei 77 K)<sup>[43]</sup> von Quantachrom durchgeführt. Alle anderen Isothermen wurden an einer Belsorp-MAX von BEL in Kombination mit dem BELCryo-System gemessen.

### 3.2.6. Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Die Elektronenspinresonanz kann prinzipiell zur Charakterisierung aller Materialien herangezogen werden, die ein ungepaartes Elektron, also ein magnetisches Moment besitzen. Sie lässt über ein Absorptionsspektrum mit enorm hoher Genauigkeit Rückschlüsse der magnetischen Umgebung (g-Faktor) der ESR-aktiven Spezies, also verschiedener magnetisch aktiver Übergangsmetalle, Radikale oder organischer Moleküle im Triplettzustand, zu. In dieser Arbeit werden die ungepaarten Spins von Radikalen in einer kristallisierten Koordinationsverbindung (**MFU-4**) untersucht. Die Probe wird mit einem Heliumkryostaten ESR900 von Oxford Instruments stark heruntergekühlt (4 K- RT) und für verschiedene Messungen mit Mikrowellenstrahlung einer ganz bestimmten Wellenlänge in einem variablen, aber homogenen starken Magnetfeld bestrahlt. Dabei spalten sich alle entarteten Energiezustände anhand ihrer Ausrichtung im Magnetfeld auf (Zeemaneffekt). Aus dieser Aufspaltung bei verschiedenen Temperaturen kann die über eine angefittete Lorentzfunktion der g-Faktor, die Curietemperatur und die Néeltemperatur berechnet werden.

Das in dieser Arbeit verwendete ESR-Spektrometer gehört zu der Ausstattung des Arbeitskreises Experimentalphysik V zur Arbeitsgruppe von Herrn Krug von Nidda. Es handelt sich um ein X-Bandspektrometer von Bruker Biospin „Elexys 500CW“ mit einem wassergekühlten Elektromagneten und einer Gunn-Diode für die Mikrowellenstrahlung. Alle Experimente wurden von Herrn Marcel Hirrle durchgeführt, der in Zukunft auch die weitere Bearbeitung dieses Themas vorantreiben wird.

### 3.3 verwendete Chemikalien

Falls in der Synthesebeschreibung nicht näher beschrieben, wurden alle in den Synthesen verwendeten Chemikalien wie erhalten (vgl. Tabelle 1) ohne weitere Aufreinigung verwendet. Falls eine Synthese unter Wasser- oder Luftsauerstoff durchgeführt wurde, wurde dies in den Synthesebeschreibungen vermerkt und es wurden trockene Lösungsmittel verwendet. Diese wurden im allgemeinen Fall von kommerziellen Anbietern erworben. Anderenfalls wurde die Aufreinigungsprozedur nach allgemeinen Literaturvorschriften beschrieben.

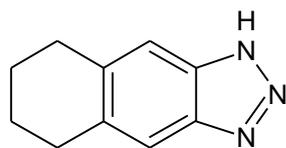
Tabelle 1: Verwendete Chemikalien und deren Reinheit sowie Hersteller.

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	HPLC grade	Alfa Aesar
Ammoniumnitrat	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	HPLC grade	Alfa Aesar
Bisphenol-A (BPA)	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	97 %	Merck
n-Butyllithium (n-BuLi)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	1,6 M in Hexan	Sigma Aldrich
R-Campher	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	99 %	TCI
S-Campher	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	>98 %	TCI
	-	-	Merck
2-Chloracetamid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ClNO	>98 %	Merck
Cobaltacetat Tetrahydrat	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	99 %	Merck
Cobaltnitrat Hexahydrat	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> CoO <sub>6</sub>	>99 %	Merck
Cyclohexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	>99,5 %	Sigma Aldrich
3,3'-Diaminobenzidin	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	98 %	Biosynth
Dichlormethan (DCM)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	>99,9 %	Sigma Aldrich
Diisopropylamin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	≥99,5 %	Sigma Aldrich
Dimethylaminopyridin (DMAP)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	>99 %	Sigma Aldrich
Dimethylformamid (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	99,8 %	TCI
		trocken	Acros
Ethanol (EtOH)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	96 %	VWR
		trocken	Merck
Ethylacetat (EtOAc)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	technisch	Applichem
Ethylencarbonat	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	97 %	Sigma
Ethylendiammintetraessigsäure	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	>98 %	Alfa Aesar
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	>99 %	Sigma Aldrich
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	HPLC grade	Alfa Aesar
Hydrazin Monohydrat	H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	80 % in Wasser	Merck
Hydrazin Monohydrochlorid	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	97 %	Riedel-de Haën
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	technisch	VWR
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	HPLC grade	Alfa Aesar
Kaliumcarbonat	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99 %	Alfa Aesar
Kaliumiodid	KI	99,5 %	Applichem
Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat	CuCl <sub>2</sub> H <sub>12</sub> O <sub>14</sub>	98 %	acbr
2,6-Lutidin	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	98 %	acbr chemicals
Mangan (II) chlorid Dihydrat	MnCl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	97 %	Merck
Methanol	CH <sub>4</sub> O	technisch	VWR
		trocken	Acros
Methansulfonsäure	CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	98 %	Alfa Aesar
(-)Menthylchloroformiat	C <sub>11</sub> ClH <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	99 %	Sigma Aldrich
2,3-Naphtalindiamin	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	98 %	Biosynth
Natriumchlorid	NaCl	technisch	VWR
Natriumhydroxid	NaOH	technisch	VWR
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>99 %	Merck
Nickelacetat Tetrahydrat	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> NiO <sub>8</sub>	>99 %	Acros

N-Methyl-formamid (NMF)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	99 %	Alfa Aesar
Palladium auf Aktivkohle	Pd@C	10 wt%	BASF
1-Phenylethanol (rac)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	98 %	TCI
1-Phenylethanol (R)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	97 % ee	Alfa Aesar
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	98 %	Sigma Aldrich
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	65 %	Sigma Aldrich
		100 %	Merck
Salzsäure	HCl	technisch, 32 %	Applichem
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-97 %	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	98 %, stabilisiert mit 300 ppm BHT, trocken	Applichem
Terephthalsäuredichlorid	C <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	99 %	TCI
Tetramethylammoniumhydroxid	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> NO	99 %	Acros
Trimethylamin	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	99 %	Alfa Aesar
Trimesinsäuretrichlorid	C <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	98 %	TCI
Zinkacetat Dihydrat	ZnC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	99,5 %	Merck
Zinkchlorid	ZnCl <sub>2</sub>	>98,2 %	Fluka

### 3.4 Ligandensynthesen

#### 3.4.1 Synthese von 5,6,7,8-Tetrahydro- 1*H*-naphtho[2,3-*d*]triazol, (Cybta, #1)

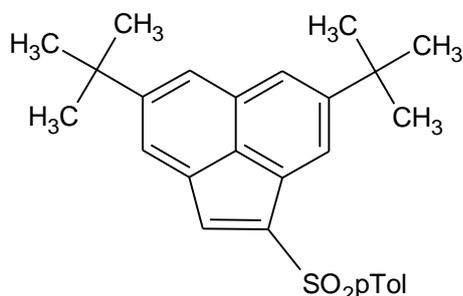


2,3-Naphtalindiamin (10 g, 63 mmol) wird mit 3 g Palladium auf Aktivkohle (Pd@C, 10 wt%) in 150 mL Ethanol suspendiert und in einem Stahlautoklaven mit 60 bar Wasserstoff unter starkem Rühren 5 Tage bei Raumtemperatur (RT) hydriert. Nach Einengen des Lösungsmittels resultiert ein weißes Pulver (5,6,7,8-Tetrahydronaphtalin, #1, Y = 8,54 g, 52 mmol, 83 %). Das Rohprodukt des ersten Reaktionsschrittes wurde in 80 prozentiger Essigsäure (50 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 5 °C gekühlt. Zu diesem Gemisch wurde so langsam eine Lösung aus 3,73 g (54 mmol) Natriumnitrit (NaNO<sub>2</sub>) in Wasser (20 mL) gegeben, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 5 °C ansteigt. Nach zwei Stunden Reaktion bei 5 °C und zwei weiteren Stunden bei RT werden 300 mL Eiswasser hinzugegeben, der hellbeige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Y = 7,36 g, 45 mmol, 72 %, Smp. 163.5-164,5 °C, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 10,78 (br. s, 1H), 7,58 (s, 2H, PhH), 2,93 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,798 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = 141,06, 139,51, 114,18, 77,33, 77,01, 76,69, 30,24, 22,60. ESI-MS (+): m/z: 174,25 [M]<sup>+</sup>; UV-VIS (Chloroform, 298 K) λ [nm](ε in M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 290, 355, 1155, 1410, 1685, 1860, 2345, 2360, 2370, 2380, 2650, 2710, 2760, 2900. Elementaranalyse berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>: C: 69,34, H: 6,40, N: 24,26, gefunden C: 69,48, H: 6,21, N: 23,98.

### 3.4.2 Synthese von 2,5-di-*tert*-butyl-7*H*-acenaphtol[1,2-*d*][1,2,3]triazol (Dibanta, #3)

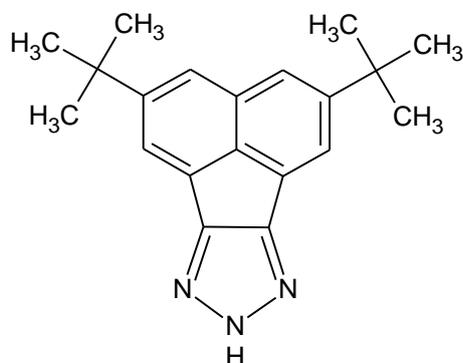
Die Herstellung von Dibanta wurde am Lehrstuhl für organische Chemie von Herr Prof. Stephien an der Universität Breslau vorgenommen.



**Herstellung von Vinylsulfo, #2:** Fein gemörstertes Iod (1,00 g, 3,93 mmol) wird portionsweise in eine zweiphasige Lösung aus 4,7-di-*tert*-Butylacenaphthen (1,00 g, 3,78 mmol) und Natrium-4-Toluolsulfonat hexahydrat (1,18 g, 6,43 mmol) in Dichlormethan (DCM) und Wasser (20 mL, V:V = 1:1) gegeben. Diese Mischung wurde 24 h bei RT intensiv gerührt, dann mit DCM verdünnt und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, 4 prozentiger Natriumsulfitlösung und gesättigter Natriumchlorid (NaCl) -lösung gewaschen.

Nach Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein schaumiger gelber Rückstand, der in 30 mL Toluol aufgenommen und mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-an (0,67 mL, 4,39 mmol) versetzt wird. Nachdem eine Stunde gerührt wurde, wird die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure (HCl, 1M), Natriumcarbonat und gesättigter NaCl gewaschen. Diese Lösung wird erneut getrocknet und eingeeengt und es resultiert das Produkt Vinylsulfo **3** als oranger Schaum.

Y = 1,27 g, 80 %.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  8,13 (d, 1H,  $J_2 = 1,35$  Hz), 7,97 (s, 1H), 7,96 (d, 2H,  $J_2 = 6,85$  Hz), 7,91 (d, 1H,  $J_2 = 1,50$  Hz), 7,81 (d, 1H,  $J_2 = 1,15$  Hz), 7,79 (s, 1H), 7,27 (d, 2H,  $J_2 = 8,00$  Hz), 2,35 (s, 3H), 1,43 (s, 9H), 1,42 (s, 9H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K): 151,9, 151,8, 143,9, 141,4, 139,3, 135,9, 134,4, 132,8, 129,7, 127,5, 126,7, 126,1, 125,4, 124,3, 123,7, 35,6, 35,5, 31,5, 21,4.

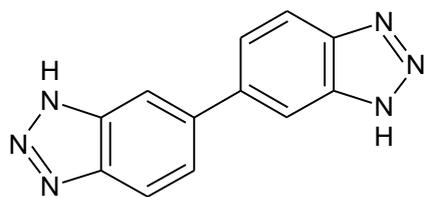


**Herstellung von Dibanta-H, #3:** Vinylsulfonyl **2** (0,800 g, 1,91 mmol) wird mit 124 mg Natriumazid (1,91 mmol) in N,N'-Dimethylformamid (DMF, 8 mL) gelöst und unter Schlenkbedingungen unter Stickstoff für 24 h bei 120 °C gerührt. Nachdem auf RT abgekühlt wurde, wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand erneut in DCM aufgenommen. Diese Mischung wird mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen und Trocknen wird per Säulenchromatografie in DCM:Ethylacetat (EtOAc) aufgereinigt und aus EtOAc umkristallisiert. Das Produkt liegt

als hell beiges Pulver vor.

Y = 260 mg, 44 %.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  8,14 (s, 2H), 7,85 (s, 2H), 1,49 (s, 18H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  153,76, 151,47, 134,29, 130,06, 125,73, 122,94, 120,37, 35,66, 31,54. ESI-MS: 304,18 [M] $^-$ ; UV-VIS (Chloroform, 298 K)  $\lambda$  [nm]: 270, 276, 355, 1155, 1410, 1685, 1860, 2345, 2360, 2370, 2380, 2650, 2710, 2760, 2900.

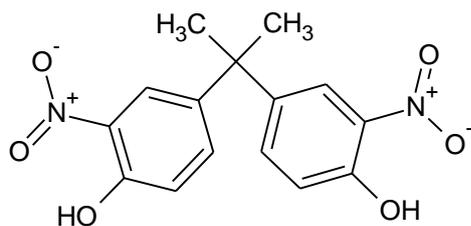
### 3.4.3 Synthese von H-H'-Bibenzo-Triazol (H<sub>2</sub>-bibta, #4)



Die Herstellung von H-H'-Bibenzo-Triazol, #4: findet angelehnt an die hochskalierte literaturbekannte Synthese von P. Schmieder mit leicht abgewandelter Aufarbeitung statt:<sup>[107,127]</sup> 1,5 g (7 mmol) des kommerziell erhältlichen und mittels Sublimation bei 280 °C aufgereinigten 3,3'-Diaminobezidin wird in 30 mL technischer Salzsäure (30 ml, 32 %) gelöst und auf 5 °C abgekühlt. Hierzu werden 2,5 g (36,2 mmol) Natriumnitrit in 25 mL destilliertem Wasser unter Rühren so hinzugegeben, dass die Gesamttemperatur nicht über 5 °C ansteigt. Nachdem weitere zwei Stunden gerührt wurde, fällt bei weiterer Zugabe von 150 mL Wasser H<sub>2</sub>-bibta (#4) als hellbeiger Niederschlag aus. Dieser wird filtriert, mit Wasser und wenig gekühltem Methanol (MeOH) gewaschen und getrocknet.

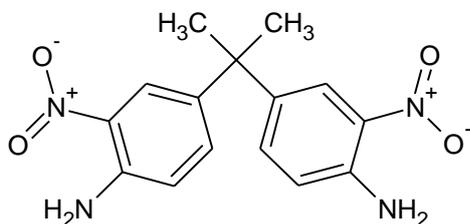
Y = 1,53 g, 92 %. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub> / CDCl<sub>3</sub> (5:1): δ = 8,15 (s, 2H), 7,96 (d, 2H, J<sub>2</sub> = 8,4 Hz), 7,77 (d, 2H, J<sub>2</sub> = 8,4 Hz)

### 3.4.5 Synthese von 5-[2-(1H-Benzotriazol-6-yl)propan-2-yl]-1H-benzotriazol (H<sub>2</sub>-bpbta, #8)<sup>[168]</sup>



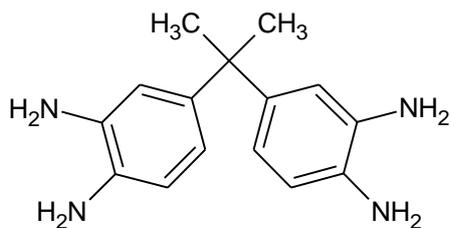
**Herstellung von 4,4'-Propan-2,2-diylbis(2-nitrophenol), #5:** Eine Lösung aus BPA (23 g, 0,1 mol) in 170 mL DCM wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wird HNO<sub>3</sub> (65 %, 22,4 g, 38,1 mL) so hinzugegeben, dass die Temperatur nicht über 5 °C ansteigt. Nach 4 h Reaktionszeit wird Wasser hinzugegeben und mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert. Nach Einrotieren und in MeOH umkristallisieren liegt das Produkt #16 als hellgelbes Pulver vor.

Y = 30,14 g, 94,70 %; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ 10,54 (s, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,31 (d=2,8 Hz, 1H), 7,06 (d=2,8 Hz, 1H), 1,70 (s, 3H).



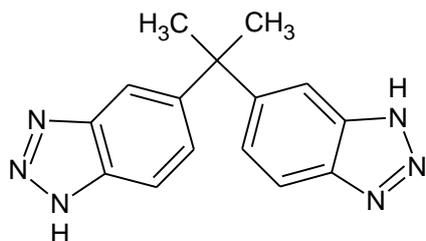
**Herstellung von 4,4'-Propan-2,2-diylbis(2-nitroanilin), #6:** Eine Lösung aus 4,51 g #13 (14,16 mmol) in 120 mL DMF wird mit 1,6 g (17 mmol) Chloracetamid, 4,8 g (34 mmol) Kaliumcarbonat und 0,5 g (3 mmol) Kaliumiodid versetzt und 2 h lang auf 90 °C und dann 4 h lang auf 150 °C erhitzt. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (~10 mbar) abdestilliert, der Feststoff mit EtOAc aufgenommen und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das orange Pulver wird mit Säulenchromatografie in EtOAc:Cyclohexan 1:4 aufgereinigt und das einfach umgelagerte Nebenprodukt zur erneuten Umsetzung aufgehoben. Das Produkt #14 liegt als oranges Pulver vor.

Y = 3,86 g, 86,18 %; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ 8,08 (s, 1H), 7,10 (d, J=8,8 Hz, 1H), 6,72 (d, J=8,8 Hz, 1H), 1,63 (s, 3H).



**Herstellung von 4,4'-Propan-2,2-diyl-dibenzene-1,2-diamin, #7:** Eine Suspension aus 3,86 g (12,2 mmol) des Nitroamins #14 in 250 mL MeOH wird mit 0,6 g Pd@C versetzt und 48 h lang unter starkem Rühren bei 5 bar H<sub>2</sub> hydriert. Weil das Diamin leicht luftempfindlich ist, wird die in EtOH gelöste Verbindung #15 in eine Schlenkfritte überführt, über Celite abfiltriert und unter Stickstoffatmosphäre dreimal mit EtOH gewaschen.

Nachdem das Lösungsmittel abgezogen wurde, liegt ein hellgelber Feststoff vor.



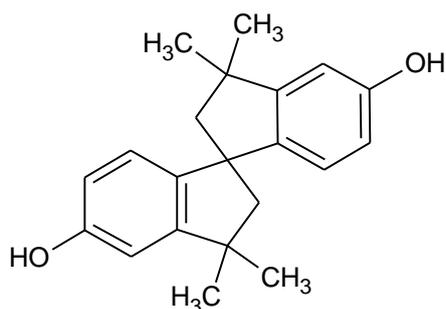
**Herstellung von H<sub>2</sub>-bpbta, #8:** Verbindung #15 wird in 150 mL Essigsäure (80 %) aufgenommen und auf 0 °C abgekühlt. Nun wird eine Lösung aus 2,53 g (36,6 mmol) NaNO<sub>2</sub> in Wasser (10 mL) so hinzuge tropft, dass die Temperatur nicht über 5 °C ansteigt. Dann wird eine halbe Stunde gerührt, auf RT erwärmen gelassen und eine weitere Stunde gerührt. Zum Abbruch der Reaktion werden 600 mL Wasser hinzugegeben und der sich

bildende hellbeige Niederschlag abfiltriert sowie getrocknet. Es resultiert ein hellbeige-gelbliches Pulver.

Y = 2,98 g, 87,7 % (ausgehend von Verbindung #7); Zersetzung ab 163°C Smp.: 184°C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ 7,74 (s, 1H), 7,56 (d, J=8,8 Hz, 1H), 7,02 (d, J=8,8 Hz, 1H), 1,72 (s, 3H).

#### 3.4.4 Synthese von 7,7,7',7'-tetramethyl-6,6',7,7'-tetrahydro-3H,3'-H-5,5'-spirobi[indeno[5,6-d]-[1,2,3]triazol] (H<sub>2</sub>-spirta, #16)

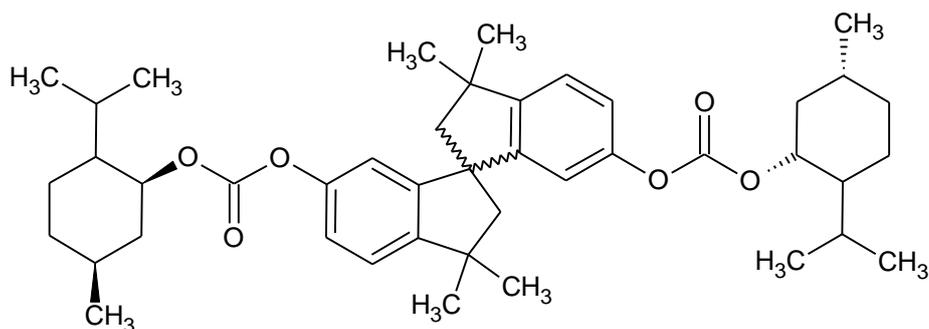
Die Herstellung von H<sub>2</sub>-spirta findet ähnlich der Synthesen in der Bachelorarbeit von Frau Lisa Kanschat<sup>[169]</sup> und der daraus resultierenden Veröffentlichung zu CFA-18<sup>[103]</sup> statt.



**Herstellung von 3,3,3',3'-Tetramethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indan], #9:** Bisphenol-A (BPA, 100 g, 0,438 mol) wird unter Rühren drei Stunden lang mit 5 mL Methansulfonsäure auf 135 °C erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wird dreimal unter starkem Rühren in 550 mL Wasser gegossen und nach Sedimentation abdekantiert. Der gebildete Niederschlag wird eine Stunde lang in 150 mL in DCM gekocht, wobei sich der Niederschlag stark aufhellt. Der nun hellrosane Niederschlag wird abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und in

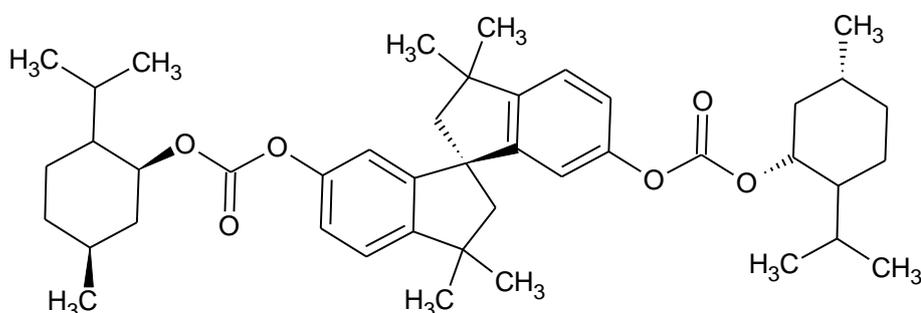
EtOH:Wasser (50:50) umkristallisiert. Es fallen lange farblose Nadeln aus.<sup>[170]</sup>

Y = 74,96 g, 55,6 %. Smp. (*rac*): 215 °C; Smp. (*R-Enantiomer*): 160 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, 20°C) δ 9,00 (s, 1H), 6,99 (d, J<sub>3</sub> = 8,4 Hz, 1H), 6,58 (dd, J<sub>3</sub> = 8 Hz, J<sub>4</sub> = 2,4 Hz, 1H), 6,10 (d, J<sub>4</sub> = 2,4 Hz, 1H), 2,25 (d, J<sub>2</sub> = 12,8 Hz, 1H), 2,09 (d, J<sub>2</sub> = 12,8 Hz, 2H), 1,31 (s, 3H), 1,24 (s, 3H) ppm.



**Herstellung von 3,3,3',3'-Tetramethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diyl bis[(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl] biscarbonat, #10:** Die racemische Verbindung #5 (17,6 g, 57 mmol) wird mit 27,9 mL Triethylamin (TEA, 200 mmol) und 1,22 g Dimethylaminopyridin (DMAP, 10 mmol) in DCM (250 mL) vermischt und 25 g (114 mmol) (-)-Menthylchloroformiat in Methylenchlorid (10 mL) langsam hinzugegeben. Es wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend mit verdünnter Salzsäure (HCl) gewaschen. Nach Trocknung mit Natriumsulfat, Filtration und Einengen liegt ein farbloser Schaum vor.

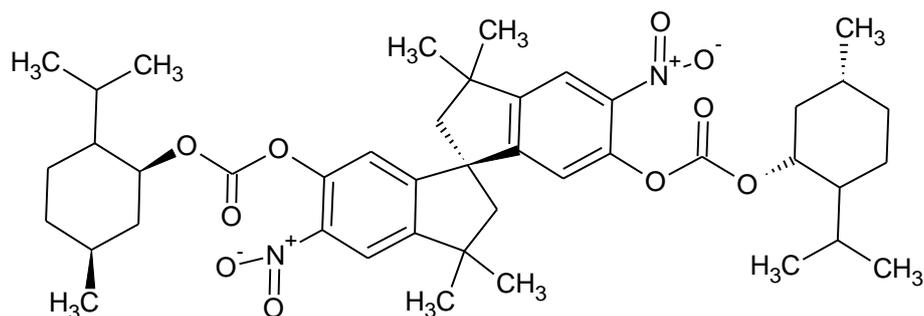
Y = 38,3 g, 99,6 %; Smp.: 130 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$  7,15 (d,  $J_3=8,3$  Hz, 2H), 7,04 (d,  $J_3 = 8,3$  Hz,  $J_4 = 2,2$  Hz, 2H), 6,623 (d,  $J_4 = 2,0$  Hz, 1H), 6,612 (d,  $J_4 = 2,0$  Hz, 1H), 4,61-4,51 (m,  $2\text{H}_{\text{menth}}$ ), 2,37 (d,  $J = 13,2$  Hz, 2H), 2,28 (d,  $J = 13,2$  Hz, 1H), 2,26 (d,  $J = 13,2$  Hz, 1H), 2,17-2,10 (m,  $2\text{H}_{\text{menth}}$ ), 2,05-1,96 (m,  $2\text{H}_{\text{menth}}$ ), 1,72-1,64 (m,  $4\text{H}_{\text{menth}}$ ), 1,48-1,44 (m,  $4\text{H}_{\text{menth}}$ ), 1,39 (s, 6H), 1,34 (s, 6H), 1,13-1,02 (m,  $4\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,92 (d,  $J = 6,5$  Hz,  $6\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,91 (d,  $J = 7,0$  Hz,  $3\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,90 (d,  $J = 7,0$  Hz,  $3\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,89-0,86 (m,  $2\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,795 (d,  $J = 7,0$  Hz,  $3\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,795 (d,  $J = 7,0$  Hz,  $3\text{H}_{\text{menth}}$ ) ppm, Spezifischer Drehwert:  $-46$  °ml/gdm.



**Herstellung von aR-3,3,3',3'-Tetramethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diyl bis[(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl] biscarbonat, #11:** Eine Mischung aus Verbindung #7 (38,2 g, 56,5 mol) und 200 mL Heptan werden bei RT über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird gekühlt, der farblose Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

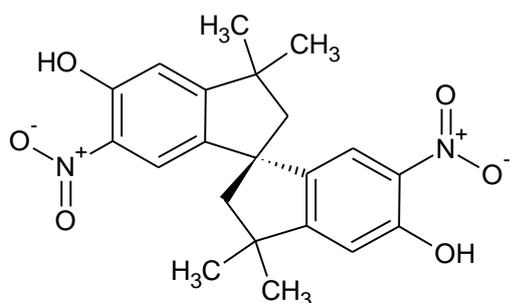
Y = 13,5 g, 96,0 % des theoretischen Maximums; Smp.: 157 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$  7,15 (d,  $J_3 = 8,3$  Hz, 1H), 7,04 (dd,  $J_3 = 8,3$  Hz,  $J_4 = 2,0$  Hz, 1H), 6,54 (d,  $J_4 = 2,0$  Hz, 1H), 4,60-4,52 (m,  $1\text{H}_{\text{menth}}$ ), 2,37 (d,  $J = 13,2$  Hz, 2H), 2,27 (d,  $J = 13,2$  Hz, 1H), 2,16-2,11 (m,  $1\text{H}_{\text{menth}}$ ), 2,04-1,95 (m,  $1\text{H}_{\text{menth}}$ ), 1,72-1,64 (m,  $2\text{H}_{\text{menth}}$ ), 1,48-1,38 (m,  $2\text{H}_{\text{menth}}$ ), 1,39 (s, 3H), 1,34 (s, 3H), 1,13-1,01 (m,  $2\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,92 (d,  $J = 6,5$  Hz,  $3\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,90 (d,  $J = 7,0$  Hz,  $3\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,89-0,86 (m,  $1\text{H}_{\text{menth}}$ ), 0,79 (d,  $J = 7,0$  Hz,  $3\text{H}_{\text{menth}}$ ) ppm; ESI-MS: 1367,90 [ $2\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ , 711,39 [ $\text{M} + \text{K}$ ] $^+$ , 695,38 [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ ; Berechnete Daten für  $\text{C}_{43}\text{H}_{60}\text{O}_6$ : C, 76,75; H, 8,99. Erhaltene Daten: C, 62,66; H, 5,00, Spezifischer Drehwert:  $-2$  °ml/gdm.

HPLC (Acetonitril: Ammoniumacetat, 20 mmol, 1 mLmin $^{-1}$ ) ee = 99 %



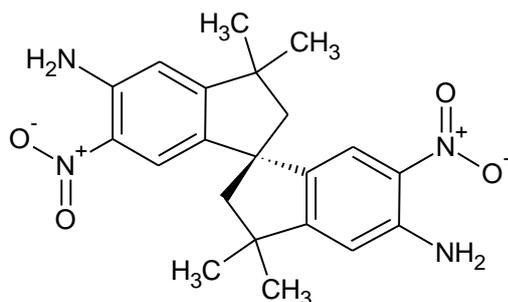
**Herstellung von *aR*-3,3,3',3'-Tetramethyl-5,5'-dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diyl bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl] biscarbonat, #12:** Verbindung #11 (10,56 g, 15,70 mmol) wird in Methylenchlorid (320 mL) gelöst und tropfenweise bei 0 °C mit 10 Äquivalent (ÄQ) einer Nitriersäure aus Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) versetzt. Der Fortschritt der Reaktion wird mit DC überprüft und sobald kein Edukt mehr identifiziert werden kann (ca. 30 min), wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung (NaHCO<sub>3</sub>) in Wasser neutralisiert. Die organische Phase wird eingengt, wonach ein gelbes Pulver erhalten wird.

Y = 11,43 g, 96%; Smp.: 159 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ 7,91 (s, 1H), 6,74 (s, 1H), 4,62-4,56 (m, 1H<sub>menth</sub>), 2,47 (d, J<sub>2</sub> = 13,2 Hz, 1H), 2,30 (d, J<sub>2</sub> = 13,2 Hz, 1H), 2,18-2,12 (m, 1H<sub>menth</sub>), 2,18-2,04 (m, 1H<sub>menth</sub>), 1,73-1,64 (m, 2H<sub>menth</sub>), 1,51-1,44 (m, 2H<sub>menth</sub>), 1,46 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,11-1,01 (m, 2H<sub>menth</sub>), 0,92 (d, J<sub>2</sub> = 7,0 Hz, 6H<sub>menth</sub>), 0,89-0,86 (m, 1H<sub>menth</sub>), 0,81 (d, J<sub>2</sub> = 7,0 Hz, 3H<sub>menth</sub>) ppm; <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C) δ 156,0, 152,3, 151,1, 144,4, 141,5, 120,35, 120,29, 120,06, 119,98, 80,82, 80,78, 58,59, 58,51, 58,4, 58,1, 46,9, 44,0, 40,4, 31,4, 31,3, 29,87, 29,82, 25,9, 23,2, 21,9, 20,7, 16,1 ppm; ESI-MS: 1564,02 [2M + K]<sup>+</sup>, 1548,09 [2M + Na]<sup>+</sup>, 801,37 [M + K]<sup>+</sup>, 785,36 [M + Na]<sup>+</sup>; Berechnete Daten für C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: C, 67,69; H, 7,66; N, 3,67. Erhaltene Daten C, 62,66; H, 5,00, Spezifischer Drehwert: *rac*: -14 °ml/gdm; *aR*: -10°ml/gdm.



**Herstellung von *aR*-3,3,3',3'-Tetramethyl-5,5'-dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol, #13:** Eine Suspension aus dem nitrierten Biscarbonat #12 (11,18 g, 14,65 mmol) in Tetrahydrofuran (THF, 150 mL) wird mit Hydrazinhydrat in Wasser versetzt und 4 h bei 70 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, in kaltem THF gewaschen und bei 65 °C getrocknet.

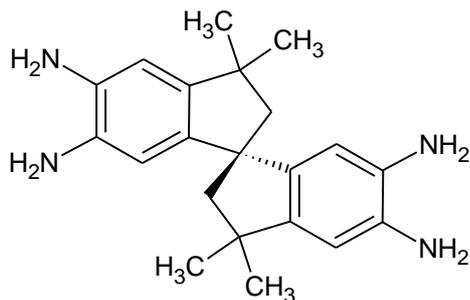
Y = 5.68 g, 97 %; Smp.: 213 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ 10,60 (s, 2H), 7,91 (s, 2H), 6,54 (s, 2H), 2,43 (d, J = 13,2 Hz, 2H), 2,28 (d, J = 13,2 Hz, 2H), 1,44 (s, 6H), 1,37 (s, 6H) ppm; <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ 160,5, 155,3, 145,1, 133,5, 118,7, 118,6, 114,9, 114,8, 58,8, 58,7, 58,6, 58,2, 43,4, 31,7, 31,6, 30,1, 30,0 ppm; ESI-MS: 421,15 [M + Na]<sup>+</sup>, 819,26 [2M+Na]<sup>+</sup>; Berechnete Daten für C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C, 62,66; H, 5,00; N, 7,31. Erhaltene Daten: C, 62,66; H, 5,00; N, 7,31, Spezifischer Drehwert: -7 °ml/gdm.



**Herstellung von *aR*-3,3,3',3'-Tetramethyl-5,5'-dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diamin, #14:** Das Nitrophenol #13 (2,87 g, 7,21 mmol) wird mit Kaliumcarbonat (5,07 g, 2,88 mmol), 2-Chloracetamid (1,62 g, 17,33 mmol) und Kaliumiodid (478 mg, 2,88 mmol) in 100 mL DMF vermischt und für 2 h bei 90 °C, dann 4 h bei 150 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck (~10 mbar) abdestilliert. Der Rückstand wird nach

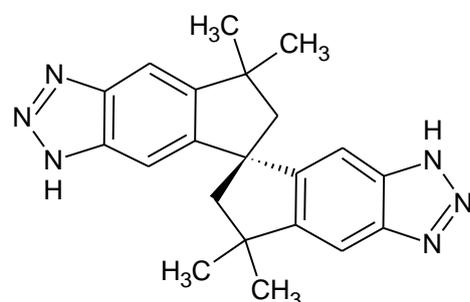
Säulenchromatografie mit 4:1 Cyclohexan:EtOAc in das mono- und disubstituierte Produkt aufgetrennt. Das monosubstituierte Produkt kann erneut umgesetzt werden, #14 wird getrocknet. Es liegt als helloranger Feststoff vor.

Y = 1,87 g, 65%; Smp.: 330 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$  7,92 (s, 1H), 6,23 (s, 1H), 2,37 (d, J = 13,2 Hz, 1H), 2,21 (d, J = 13,2 Hz, 1H), 1,40 (s, 3H), 1,34 (s, 3H) ppm;  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C)  $\delta$  159,4, 144,8, 142,5, 132,4, 119,57, 119,48, 113,49, 113,34, 59,0, 57,7, 43,1, 31,64, 31,58, 30,22, 30,16 ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , *d*<sub>4</sub>-methanol 9:1, 20°C)  $\delta$  159,6, 145,5, 142,1, 131,8, 119,13, 119,11, 113,48, 113,44, 58,9, 57,6, 42,9, 31,4, 30,0 ppm; ESI-MS: 419,18 [M + Na]<sup>+</sup>; Berechnete Daten für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 63,62; H, 6,10; N, 14,13. Erhaltene Daten: C, 62,66; H, 5,00; N, 7,31, Spezifischer Drehwert: 138 °ml/gdm.



**Herstellung von *aR*-3,3,3',3'-Tetramethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indene]-5,5',6,6'-tetraamine, #15:** Das Nitroanilin #14 (1,87 g, 4,72 mmol) wird mit Palladium auf Aktivkohle (Pd@C5 wt%) als Suspension in EtOH (150 mL) mit 5 bar Wasserstoff (H<sub>2</sub>) 48 h bei RT hydriert. Weil das Diamin #11 leicht luftempfindlich ist, wird das Produkt unter Stickstoffatmosphäre abfiltriert und das Ethanol abdestilliert. Das farblose Produkt wird direkt im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, *d*<sub>4</sub>-Methanol, 20°C)  $\delta$  6,53 (s, 1H), 6,15 (s, 1H), 2,20 (d, J = 13,2 Hz, 1H), 2,08 (d, J = 13,2 Hz, 1H), 1,30 (s, 3H), 1,24 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz, *d*<sub>4</sub>-methanol, 20°C)  $\delta$  143,7, 145,5, 133,8, 112,1, 112,0, 109,5, 109,40, 59,9, 56,7, 42,4, 30,89, 30,84, 29,58, 29,52 ppm; ESI-MS: 711,43 [2M + K]<sup>+</sup>, 695,46 [2M + Na]<sup>+</sup>, 375,23 [M + K]<sup>+</sup>, 359,25 [M + Na]<sup>+</sup>, 337,27 [M + H]<sup>+</sup>.



**Herstellung H<sub>2</sub>-spirita, #16:** Das Tetraamin #15 wird unter Stickstoffatmosphäre in Essigsäure (80% in Wasser) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wird eine wässrige Lösung (5 mL) NaNO<sub>2</sub> (1,13 g, 16,38 mmol) so langsam zugetropft, dass die Gesamttemperatur nicht über 5 °C ansteigt. Die resultierende Lösung wird bei 0°C noch eine Stunde gerührt, dann auf RT erwärmt und nochmal eine Stunde gerührt. Dann wird Wasser (400 mL) hinzugegeben wobei hellbeiges Bistriazol H<sub>2</sub>-spirita ausfällt. Nach Filtration und

Säulenchromatografie (CHCl<sub>3</sub>:MeOH 9:1) liegt das Endprodukt #12 vor.

Y = 1,38 g, 82% (ausgehend von Verbindung #10) Smp.: 322 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO, 20°C)  $\delta$  15,55 (s, 1H), 15,33 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 7,26 (s, 1H), 6,96 (s, 1H), 2,50 (d, J = 12,5 Hz, 2H), 2,46 (d, J = 12,5 Hz, 2H), 1,48 (s, 6H), 1,39 (s, 6H) ppm;  $^1\text{H NMR}$  (100 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO, 80°C)  $\delta$

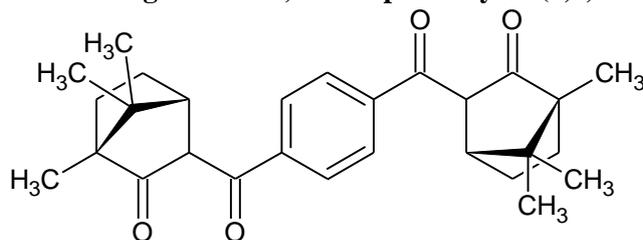
15,19 (s, 2H), 7,69 (s, 2H), 7,11 (s, 2H), 2,53 (d,  $J = 13,1$  Hz, 2H), 2,42 (d,  $J = 13,1$  Hz, 2H), 1,51 (s, 6H), 1,43 (s, 6H) ppm;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $d_4$ -methanol 9:1,  $20^\circ\text{C}$ )  $\delta$  7,59 (s, 2H), 7,15 (s, 2H), 2,58 (d,  $J = 13,1$  Hz, 2H), 2,42 (d,  $J = 13,1$  Hz, 2H), 1,51 (s, 6H), 1,44 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $d_4$ -methanol 9:1,  $20^\circ\text{C}$ )  $\delta$  152,4, 151,9, 139,6, 138,9, 109,51, 109,46, 107,36, 107,24, 60,3, 56,6, 43,0, 32,12, 32,08, 30,46, 30,37 ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2951 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1726 (b), 1628 (m), 1584 (m), 1500 (w), 1463 (m), 1365 (m), 1316 (w), 1295 (w), 1257 (m), 1190 (st), 1071 (m), 993 (m), 850 (st), 803 (st), 750 (st), 634 (b), 592 (w), 562 (w), 540 (st), 475 (st), 410 (st); ESI-MS: 739,33 [ $2\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ , 381,17 [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ ; Berechnete Daten für  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_6$ : C, 70,37; H, 6,19; N, 23,45. Erhaltene Daten: C, 62,66; H, 5,00; N, 7,31, Spezifischer Drehwert:  $167^\circ\text{ml/gdm}$ .

HPLC (Acetonitril:Ammoniumacetat, 20 mmol,  $1\text{ mLmin}^{-1}$ ) ee = 95 %

### 3.4.6 Synthese von 1,4-bis(-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol ( $\text{H}_2$ -bistmi, #18)

Die Herstellung beider Campherpyrazollinker findet nach abgewandelten Synthesen nach Kashima *et al.*<sup>[171]</sup> statt. Die Synthesen finden unter Stickstoffatmosphäre in Schlenktechnik und mit getrockneten Lösungsmitteln statt.

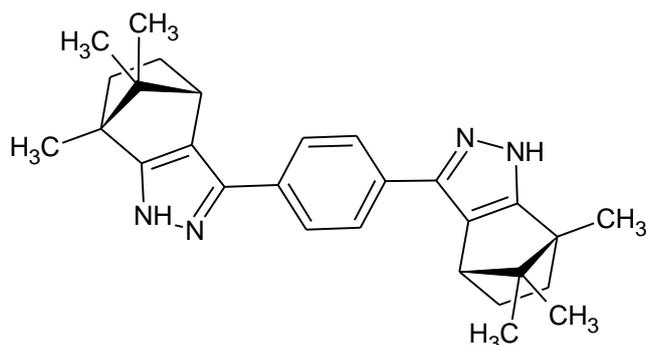
#### Herstellung von 3,3'-Terephthaloylbis(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on, #17:



Um Lithiumdiisopropylamin (LDA) in situ herzustellen, werden unter Stickstoffatmosphäre bei  $-15^\circ\text{C}$  17,6 mL (125 mmol) Diisopropylamin in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran (THF) mit 80 mL n-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 128 mmol) versetzt und 30 min gerührt. Hierzu werden

19,4 g (120 mmol) R- oder S-Campher in 50 mL THF langsam hinzugegeben und eine weitere halbe Stunde bei  $-15^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 10 g (50 mmol) Terephthalsäuredichlorid in 70 mL trockenem THF langsam hinzugegeben, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Der Fortgang der Reaktion wird mit DC kontrolliert und so lange gerührt, bis kein Edukt mehr nachweisbar ist ( $\sim 3$  h). Dann wird die Reaktion mit 100 mL Wasser gequenchet und das Produkt so lange mit verdünnter HCl gewaschen, bis ein neutraler pH-Wert vorliegt. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann eingedunstet. Es resultiert eine hellgelbe Lösung, die aus EtOH umkristallisiert wird und dann ein reinweißes Pulver darstellt. Das  $^1\text{H-NMR}$  zeigt aufgrund der zu erwartenden Keto-Enol-Tautomerie eine Vielzahl von Signalen<sup>[3]</sup> und kann daher nicht zufriedenstellend charakterisiert werden. Die letztendliche Bestätigung der Substanz wird mit hochauflösender Massenspektrometrie (HR-MS) vorgenommen.

Y = 3,71 g, 20 %; Smp.:  $187,3^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD, 5:1,  $20^\circ\text{C}$ )  $\delta$  7,56 (s, 2H), 2,70 (d,  $J = 3,6$  Hz, 1H), 1,64 (m, 5H), 0,84 (s, 3H), 0,78 (s, 3H), 0,65 (s, 3H) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD, 5:1,  $20^\circ\text{C}$ )  $\delta$  213,74, 160,42, 135,60, 127,90, 116,12, 57,83, 43,16, 30,51, 26,94, 20,11, 18,48, 8,69 ppm; HR-ESI (-): m/z berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_4$ : 425,2711, erhalten: 425,2729.

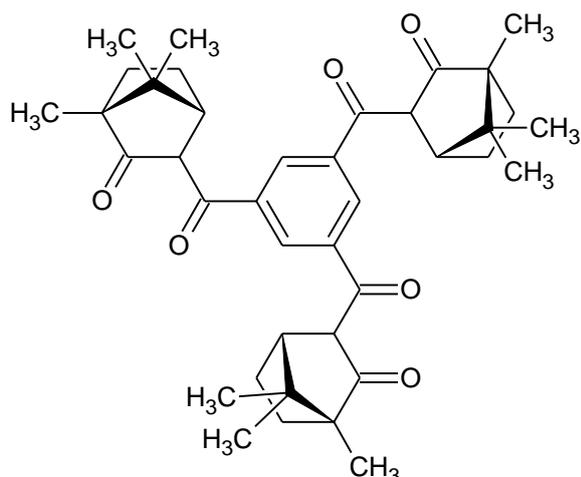


**Herstellung von 1,4-bis((7R/S)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol, (H<sub>2</sub>-bistmi) #18:** Unter Stickstoffatmosphäre wird Verbindung #17 (3,71 g, 8,5 mmol) in heißem EtOH gelöst und mit 2,9 g (40 mmol) Hydrazin Monohydrochlorid sowie 4,1 mL Hydrazin Monohydrat (80 mL, 80 % in Wasser) versetzt. Nach drei Tagen refluxieren wird der farblose Niederschlag abfiltriert, mit gekühltem MeOH

gewaschen und dann getrocknet.

Y = 3,55 g, 98 %; Smp.: 327 °C; <sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, MeOD, 5:1, 20°C) δ 7,67 (s, 2H), 2,90 (d, J = 3,6 Hz, 1H), 1,88 (m, 2H), 1,14 (s, 3H), 0,83 (s, 3H), 0,56 (s, 3H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, MeOD, 5:1, 20°C) δ 165,98, 135,41, 129,67, 126,07, 125,77, 124,31, 61,35, 50,43, 33,32, 27,02, 19,97, 18,69, 9,85; HR-ESI (-): m/z berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>: 433,2384, erhalten: 433,2362, spezifischer Drehwert: 198.39 °ml/gdm.

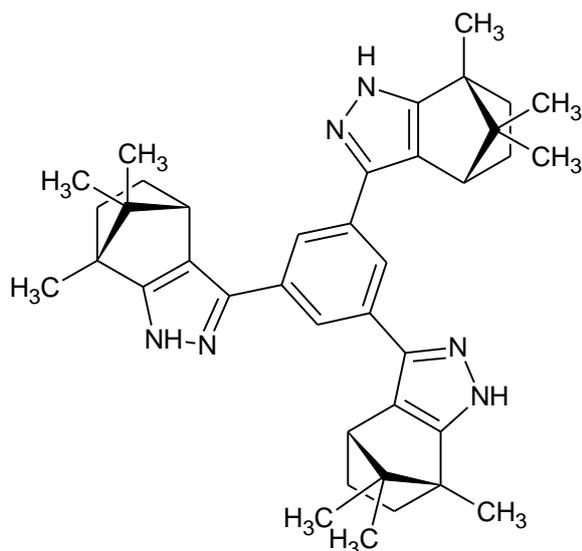
### 3.4.7 Synthese von 1,3,5-tris-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (H<sub>3</sub>-tristmi, #20)



**Herstellung von 3,3',3''-(Benzol-1,3,5-tricarboxyl)-tris(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-on) #19:** Diisopropylamin (4,4 mL, 10 mmol) wird 30 min unter Stickstoffatmosphäre bei -20 °C mit n-BuLi (1,6 M, 18,75 mL, 10 mmol) in trockenem THF gerührt, um LDA herzustellen. Zu dieser LDA-Lösung werden 4,75 g (30 mmol) R- oder S-Campher in 30 mL trockenem THF langsam hinzugegeben und weitere 30 min bei -20 °C gerührt. Bei langsamer Zugabe von 1,8 g (10 mmol) Trimesinsäuretrichlorid färbt sich die Reaktionslösung orange. Sie wird weitere 2 h gekühlt gerührt, dann langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wird abgebrochen,

indem die Lösung auf Wasser (100 mL) gegeben und mit verdünnter HCl neutralisiert wird. Das Produkt #19 wird mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, mit gesättigter NaCl gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, sodass ein gelbes Öl resultiert. Die intensive Keto-Enol Tautomerie verhindert eine eindeutige Identifizierung mit <sup>1</sup>H-NMR, jedoch kann das Produkt mit hochauflösender Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Das gelbliche Öl wird ohne weitere Aufreinigung für die Synthese von Verbindung #20 verwendet.

Y = 5,56 g, 90%; HR-ESI (-): m/z berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub> 611,3382, erhalten: 611,3378.



**Herstellung von 1,3,5-tris((7R/S)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol ( $H_3$ -tristmi), #20:** 5,56 g (9 mmol) der Verbindung #19 werden in 130 mL heißen MeOH gelöst und mit 3,08 g (45 mmol) Hydrazin Monohydrochlorid und 15 mL Hydrazin Monohydrat (80 % in Wasser, 34 mmol) versetzt. Diese Mischung wird drei Tage lang refluxiert. Der entstandene der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit gekühltem Methanol gewaschen und getrocknet.

Y = 3,55 g, 98 %, Smp. > 360 °C;  $^1H$  NMR: (400 MHz,  $CDCl_3$ , MeOD, 5:1, 20°C)  $\delta$  7,62 (s, 2H), 2,92 (d, J = 3,6 Hz, 1H), 1,89 (m, 2H), 1,16 (s, 3H), 0,85 (s, 3H), 0,58 (s, 3H) ppm;  $^{13}C$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ,

MeOD, 1:5, 20°C)  $\delta$  170,44, 138,94, 135,96, 128,49, 125,62, 65,30, 54,31, 52,62, 37,42, 30,75, 24,24, 23,23, 22,92, 14,01 ppm; HR-ESI (-): m/z berechnet für  $C_{39}H_{48}N_6$ : 599,3868, erhalten: 599,3837, spezifischer Drehwert: 147,29 °ml/gdm.

### 3.5 Synthese der Koordinationsverbindungen

#### 3.5.1 Synthese von Cybta-Zn (#21)

In einem offenen Schnappdeckelglas (5 mL) werden 5,0 mg Cybta (#1, 0,029 mmol) und wasserfreies  $ZnCl_2$  (3,4 mg, 0,025 mmol) in 2 mL Dimethylformamid (DMF) gelöst und in einem weiteren größeren Schnappdeckelglas (20 mL) positioniert, welches 0,5 mL 2,6-Lutidin enthält. Das größere Schnappdeckelglas wird verschlossen, damit sich die Atmosphäre mit Lutidindampf sättigen kann und innerhalb von zwei Tagen durch Diffusion die Reaktionslösung alkalisiert. Nach zwei Tagen haben sich an der Glaswand farblose oktaedrische Kristalle abgesetzt (Abbildung 16). Diese werden durch Filtration gesammelt, mit DMF gewaschen und im Vakuum bei 200 °C getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse werden die Kristalle in Chloroform aufgenommen und mit Methanol überschichtet. An der Grenzfläche bilden sich oktaedrische Einkristalle aus, die direkt aus der Lösung entnommen werden.

Y = 31 mg, 83 %;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8,10 (s, 2H), 2,93 (s, 4H), 1,78 (s, 4H);  $^{13}C$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  141,06, 139,51, 114,08, 77,33, 77,01, 76,69, 30,24, 22,60; UV-VIS ( $CHCl_3$ , 298 K):  $\lambda$  [nm] 290, 1155, 1410, 1685, 1860, 2345, 2360, 2370, 2380, 2650, 2710, 2760.

Für eine größere Produktmenge kann auch ein hochskalierter Versuch durchgeführt werden. Hierfür werden im Rundkolben 1,44 g (8,3 mmol) H-Cybta mit 2 g  $ZnCl_2$  in 40 mL DMF mit 0,5 mL 2,6-Lutidin über Nacht auf 120°C erhitzt. Es resultieren längliche leicht beige Kristalle (Abbildung 16b), die in Chloroform gelöst und mit MeOH umgefällt werden. Die Ausbeute ist leicht geringer, jedoch mit fast 80 % immernoch hoch.

### 3.5.2 Synthese von Dibanta-Zn (#22)

Der Linker Dibanta-H (#3, 20 mg, 0,065 mmol) wird mit wasserfreiem Zinkchlorid (15 mg, 0,11 mmol) in 2 mL DMF in einem Schnappdeckelglas (5 mL) gelöst. Das offene Schnappdeckelglas wird in einem weiteren größeren Schnappdeckelglas (20 mL) positioniert, welches mit 0,5 mL 2,6-Lutidin befüllt wurde. Der größere Container wird fest verschlossen und drei Tage ohne Erschütterungen stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle werden nach der Reaktionszeit durch Filtration gesammelt, mit wenig DMF gewaschen und bei 200 °C im Vakuum getrocknet. Um für die Einkristallröntgendiffraktometrie große Einkristalle zu erhalten, wird der getrocknete Komplex umkristallisiert. Dazu wird #22 in Chloroform gelöst und mit MeOH überschichtet. Nach zwei Tagen beginnen an der Grenzfläche große längliche Kristalle zu wachsen, welche für die Messung direkt aus der Reaktionslösung entnommen werden.

Y = 75,3 mg, 51 %; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 9,11 (s, 2H), 7,81 (s, 2H), 1,56 (s, 18H); <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 152,54, 151,56, 133,07, 129,69, 123,98, 123,17, 123,01, 35,88, 31,52; ESI-MS (+): m/z berechnet für Zn<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 2318,59, erhalten 2318,65; UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>, 298 K): λ [nm] (ε in M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) 280, 288, 320, 1155, 1410, 1685, 1860, 2365, 2650, 2710, 2760.

### 3.5.3 Synthese von Dibanta-Co (#23)

Verbindung #3 (20 mg, 0,64 mmol) und wasserfreies CoCl<sub>2</sub> (15 mg, 0,125 mmol) werden in 8 mL DMF gelöst. Die Lösung wird in einem Schnappdeckelglas der Größe 10 mL gefüllt und offen in einem weiteren Schnappdeckelglas der Größe 20 mL mit 0,5 mL 2,6 Lutidin gestellt. Dieses Gefäß wird verschlossen und zwei Tage erschütterungsfrei stehen gelassen. Im kleineren Schnappdeckelglas bildet sich ein rosaner Niederschlag, der durch Filtration gesammelt und mit DMF und Ethanol gewaschen wird. Nach Trocknung bei 200 °C im Vakuum verfärben sich die Kristalle grün und können per Diffusionsansatz aus Chloroform und MeOH umkristallisiert werden. Es bilden sich lange grüne Nadeln an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten aus, die direkt zur Einkristallmessung verwendet werden können (Abb. Abbildung 39).

Y = 14,6 mg, 9,8 %.

### 3.5.4 Synthese von MFU-4<sup>[72]</sup>

Ein großer Überschuss trockenes Zinkchlorid (7,78 g, 57,2 mmol) wird in einer zuerst zur Lösung des Linkers erhitzten und dann wieder abgekühlten Lösung aus 760 mg (2,77 mmol) H<sub>2</sub>-BTDD in 760 mL DMF gelöst. Diese Lösung wird in einem Rundkolben unter Reflux 18 Stunden lang auf 145 °C erhitzt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, mit DMF (3\* 50 mL) sowie Methanol (3\*50 mL) gewaschen und getrocknet (24 h bei 180 °C).<sup>[72]</sup>

Y = 940 mg, 90 %; IR (ν (cm<sup>-1</sup>)): 3420, 3076, 2924, 2854, 1731, 1576, 1460, 1346, 1171, 915, 802, 732, 601, 500; Elementaranalyse berechnet (%): C 34,28, H 0,96, N 19,99; gefunden: C 33,98, H 1,21, N 19,55.

### 3.5.5 Synthese von MFU-4l-katecholol

Unter Schutzgas (Ar) werden 1 mmol 1,2-Hydroxybenzol (0,110 g) oder di-tert-butyl-1,2-Hydroxybenzol (0,222 g) in 100 mL THF gelöst und mit mindestens 3 *freeze-pump* Zyklen entgast. Zu dieser Lösung werden 0,04 g (1 mmol) Natronlauge gegeben. Die Lösung wird leicht grünlich und es fällt ein weißes Salz aus. Die überstehende Lösung wird mit 0,278 g (1 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid zusammengegeben und über Nacht unter Aron gerührt. Die nun blaue Lösung (1 mL) wird mit 25 mg entgastem MFU-4l in 5 mL trockenem und entgastem THF gegeben und bei leicht erhöhter Temperatur (50 °C) über Nacht stehen gelassen. Das ausgetauschte grüne MOF wird unter Schutzgas abfiltriert, getrocknet und für die Messung direkt in eine evakuierte ESR-Kapillare eingeschmolzen.

### 3.5.6 Synthese von CFA-1<sup>[142]</sup>

Ein leichter Überschuss an Zinkacetat Dihydrat (37 mg, 0,17 mmol) im Vergleich zum Linker H<sub>2</sub>-bibta (#4, 10 mg, 0,04 mmol) wird in N-Methylformamid (NMF, 4 mL) gelöst und in ein verschließbares Glasröhrchen mit Schraubverschluss (10 mL) gefüllt. Diese Lösung wird drei Tage lang bei 90 °C in einem Heizblock erhitzt. Nachdem die gebildete Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden die farblosen Kristalle abfiltriert, mit NMF (3×1 mL) und Methanol (3×3 mL) gewaschen und bei 250 °C im Vakuum getrocknet.

Y = 51 mg, 89 %. IR ( $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)): 1567, 1438, 1197, 759, 559 (s. Abbildung 217); Elementaranalyse berechnet (%): C 41,75, H 2,39, N 19,92; gefunden: C 40,85, H 2,20, N 19,156.

### 3.5.7 Synthese von #24

Eine Mischung aus Zinkacetat Dihydrat (77 mg, 0,35 mmol) und Verbindung #4 (10 mg, 0,04 mmol) werden in 8 mL NMF gelöst und mit 50  $\mu$ L Ethylencarbonat sowie 200  $\mu$ L Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) versetzt. In einem 25 mL großen Stahlautoklaven mit Teflon- (PTFE) Einsatz fest verschlossen, wird das Reaktionsgemisch drei Tage lang auf 200 °C erhitzt (Achtung: Die Zersetzung von NMF führt bei diesen Temperaturen zu hohen Drücken!). Nach Abkühlen auf RT wird der hellorange Niederschlag abfiltriert, mit NMF (3 × 3 mL) und MeOH (3 × 3 mL) gewaschen und bei 250 °C im Vakuum getrocknet.

Y = 43,1 mg, 41 %; IR ( $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)): 3340,08, 2937,89, 1891,65, 1615,13, 1462,65, 1322,93, 1280,62, 1181,39, 1159,87, 1141,63, 1038,03, 1011,76, 926,03, 854,53, 799,81, 787,04, 760,78, 665,57, 602,82, 557,957, 464,20, 423,34.

### 3.5.8 Synthese von CFA-18<sup>[103]</sup>

In einem verschließbaren Glasröhrchen (Schott Duran culture tubes, 20 mL) werden Lösungen aus 10 mg (0,028 mmol) H<sub>2</sub>-spirta (#12) in 1 mL DMF und 18 mg (0,117 mmol) Mangan (II) chlorid dihydrat in 1 mL DMF sorgsam vermischt und dann für drei Tage bei 140 °C erhitzt. Die gebildeten farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit DMF (3 × 1 mL) und MeOH (3 × 3 mL) gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Y = 6 mg, 57 %; IR (cm<sup>-1</sup>): 2953 (w), 2931 (w), 2860 (w), 1658 (vst), 1563 (w), 1458 (m), 1381 (m), 1363 (w), 1316 (w), 1251 (w), 1177 (st), 1111 (m), 1059 (w), 862 (st), 808 (st), 733 (m), 678 (st), 564 (w), 547 (w), 490 (w). Berechnete Daten für [Mn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>2</sub>]: C, 47,45; H, 4,97; N, 16,40. Erhaltene Daten: C, 45,18; H, 4,48; N, 15,05.

### 3.5.9 Synthese von CFA-21

**CFA-21a:** In einem verschließbaren Glasröhrchen mit Schraubverschluss (20 mL) werden Lösungen aus 1,4-bis((7R/S)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (**H<sub>2</sub>-bistmi**, **#18**, 10 mg, 0,021 mmol) und 30 µL 2,6-Lutidin in Isopropanol (2 mL) und Kupfer(II)nitrat Trihydrat (3 mg, 0,012 mmol) in Isopropanol (2 mL) sorgsam vermischt und in einem verschließbaren Schraubdeckelglas (10 mL) für drei Tage auf 130 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wird der sich gebildete farblose Niederschlag abfiltriert, mit MeOH (2 mL) gewaschen und bei RT getrocknet.

Y = 6 mg, 78 %; IR (cm<sup>-1</sup>): 2953 (w), 2931 (w), 2860 (w), 1658 (vst), 1563 (w), 1458 (m), 1381 (m), 1363 (w), 1316 (w), 1251 (w), 1177 (st), 1111 (m), 1059 (w), 862 (st), 808 (st), 733 (m), 678 (st), 564 (w), 547 (w), 490 (w).

**CFA-21b:** Der Linker **#18** (10 mg, 0,021 mmol) und Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat (25 mg, 0,07 mmol) werden jeweils in 2 mL Isopropanol gelöst und in einem verschließbaren Röhrchen (20 mL) mit Schraubdeckel vermischt. Dann werden 30 µL 2,6-Lutidin zugegeben und das fest verschlossene Röhrchen drei Tage lang auf 130 °C erhitzt. Der farblose Niederschlag wird nach der Reaktion abgesaugt und mit MeOH gewaschen (3 x 2 mL), dann bei RT im Vakuum getrocknet.

Y = 23 mg, 81 %; IR (v(cm-1)): 3646; 1663; 1589; 1531; 1492; 1439; 1403; 1259; 1216; 1139; 1066; 1024; 947; 830; 809; 729; 696; 672; 573; 554; 466; 445.

**CFA-21c:** In einem verschließbaren Glasröhrchen (20 mL) wird eine Lösung aus **#18** (10 mg, 0,023 mmol) in 4 mL Isopropanol mit 15 µL 2,6-Lutidin und einer Lösung aus Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat (55 mg, 0,31 mmol) in 4 mL Isopropanol vermischt und drei Tage lang auf 130 °C erhitzt. Das Produkt CFA-21c wird als farbloser Niederschlag abfiltriert, mit MeOH (3 x 2 mL) gewaschen und dann bei RT getrocknet.

Y = 6 mg, 57 %; IR (cm<sup>-1</sup>): 2953 (w), 2931 (w), 2860 (w), 1658 (vst), 1563 (w), 1458 (m), 1381 (m), 1363 (w), 1316 (w), 1251 (w), 1177 (st), 1111 (m), 1059 (w), 862 (st), 808 (st), 733 (m), 678 (st), 564 (w), 547 (w), 490 (w).

### 3.5.10 Synthese von CFA-22<sup>[172]</sup>

**CFA-22a:** In einem verschließbaren Glasröhrchen (20 mL) wird eine Lösung aus 10 mg (0,016 mmol) 1,3,5-tris((7R/S)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (**H<sub>3</sub>-tristmi**, **#20**) in 2 mL Isopropanol mit einer Lösung aus 25 mg (0,07 mmol) Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat in 2 mL Isopropanol und 150 µL NaOH (1 M) vermengt und verschlossen für drei Tage auf 130 °C erhitzt. Die farblosen rhomboedrischen Kristalle werden abfiltriert und mit Methanol (3 x 2 mL) gewaschen. Da die Kristalle bei Trocknung reißen, werden für die Einkristallstrukturanalyse die benetzten Kristalle direkt aus der Lösung entnommen.

Y = 10 mg, 70 %; IR (cm<sup>-1</sup>): 2953 (w), 2931 (w), 2860 (w), 1658 (vst), 1563 (w), 1458 (m), 1381 (m), 1363 (w), 1316 (w), 1251 (w), 1177 (st), 1111 (m), 1059 (w), 862 (st), 808 (st), 733 (m), 678 (st), 564 (w), 547 (w), 490 (w).

Zur Detektion der selektiven Einlagerung verschiedener chiraler Lösungsmittel wird jeweils 2-Butanol, Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol und 1-Phenylethanol in die Kristalle eingelagert. Dafür wird frisch synthetisiertes **CFA-22** zunächst dreimal mit 2 mL Isopropylalkohol gewaschen und das überstehende Lösungsmittel abdekantiert. Dann wird mit 3\*0,5 mL des Lösungsmittels überschichtet und bei RT jeweils einen Tag konditionieren gelassen. Das überstehende Lösungsmittel wird erneut abdekantiert. Zur Einkristallstrukturanalyse werden die Einkristalle direkt aus der Lösung entnommen, während für den Nachweis der Enantioselektivität per HPLC die Kristalle erneut mit Heptan (2\*1 mL) gewaschen werden und dann das eingelagerte Lösungsmittel über Nacht mit Isopropylalkohol (0,1) ausgewaschen wird. Die erhaltene Mischung aus Isopropylalkohol und 1-Phenylalkohol wird nach Filtration direkt per HPLC (n-Heptan:Isopropylalkohol, 97:3, 0,1 mLmin<sup>-1</sup>, 208 nm) vermessen.

**CFA-22-b:** Für die Strukturlösung der Verbindung, bei der kein Lösungsmittel eingelagert ist, werden die benetzten Kristalle auf dem Goniometerkopf montiert und direkt mit Stickstoff eingefroren. Dann wird der Kristall sehr langsam (über 18 h) auf RT erwärmt und direkt im Anschluss vermessen.

### 3.5.11 unoptimierte Synthese von #25

In folgender Synthese wurden Einkristalle der Verbindung **#25** erhalten, jedoch ist diese noch nicht phasenrein (**#25** liegt mit **CFA-22** zusammen vor) und nicht zu optimalen Umsatz optimiert: Verbindung **#20** (10 mg, 0,016 mmol) in 2 mL Isopropanol und Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat (25 mg, 0,07 mmol) in 2 mL Isopropanol werden in einem verschließbaren Glasröhrchen vermischt und 100 µL NaOH (1 M) zugegeben. Das Glasröhrchen wird fest verschlossen und drei Tage lang auf 130 °C erhitzt. Zur Einkristallstrukturanalyse werden die benetzten Kristalle direkt aus der Lösung entnommen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Da Komplexe als Pilotverbindungen für die darauf aufbauenden dreidimensionalen Gerüstverbindungen angesehen werden können, werden die in dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse nach der Synthese und Analyse der thematisierten azolbasierten mono- und bifunktionellen Liganden und deren Koordinationsverbindungen, also in Komplexe (4.1) sowie mehrdimensionale Gerüstverbindungen (MOFs, 4.2) eingeteilt.

Ein sehr bekannter Vertreter der triazolisierten Sekundäreinheiten (SBU), der auch in den MOFs **MFU-4**, **MFU-4l** und **CFA-1** vorkommt, ist der so genannte Kuratowskikomplex (vgl. Kap. 2.2). Dieser und der Einfluss der verschiedenen Bausteine auf die resultierenden photophysikalischen Eigenschaften der Koordinationsverbindung wird im ersten Teilkapitel (Kap. 4.1.1) diskutiert. Wird die Kuratowskieinheit mit bifunktionellen Liganden aufgebaut und so eine dreidimensionale Gerüstverbindung synthetisiert, können an den entstandenen MOFs zusätzlich postsynthetisch Funktionalisierungen vorgenommen werden. Wie genau ein Metall- oder Anionenaustausch an unseren bekannten MOFs **MFU-4l** und **CFA-1** vorgenommen werden kann, in welchen Eigenschaften sich dies äußert und welche möglichen Anwendungspotentiale hier resultieren, wird in Kapitel 4.2.1/4.2.2 thematisiert. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit ein neuer, dem H<sub>2</sub>-bibta (**#4**) verwandter Linker entwickelt (Kap. 4.2.3) und eine neue achirale Gerüststruktur (**#24**) gefunden, die aus denselben Bausteinen, aus dem ansonsten das chirale **CFA-1** aufgebaut wird (**#4** und Zinkacetat), besteht. Dieses wird in Kapitel 4.2.4 vorgestellt.

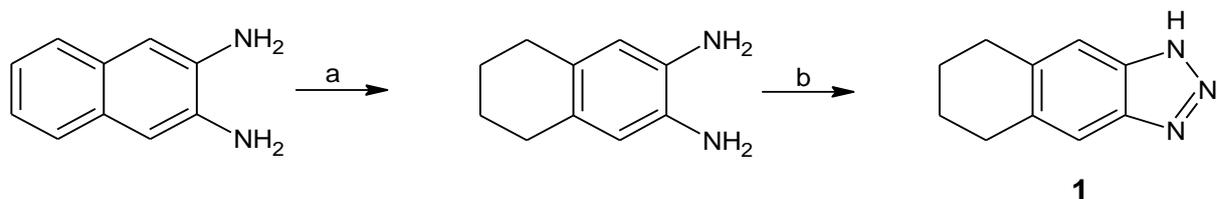
Schlussendlich werden in Kapitel 4.2.5, 4.2.6 und 4.2.7 einige neuartige Gerüstverbindungen mit abweichenden SBUs, die Koordinationsnetzwerke **CFA-18**, **CFA-21**, **CFA-22** und **#25** vorgestellt und charakterisiert.

### 4.1 Untersuchungsergebnisse zu Kuratowskikomplexen:

#### 4.1.1 Tetrahydro-naphtotriazol (H-Cybta, **#1**) und dessen Koordinationsverbindung mit Zink (**#21**)

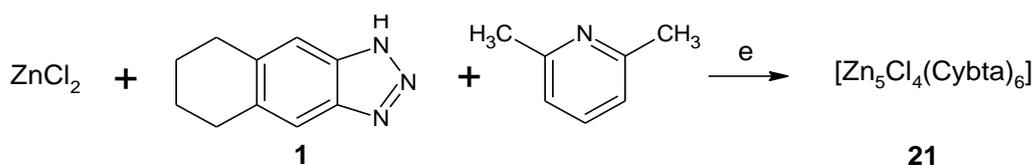
Der mit monofunktionellen Liganden aufgebaute Kuratowskikomplex kann als repräsentative Pilotverbindung zu den späteren mit bifunktionellen Liganden aufgebauten MOFs angesehen werden. Um den Einfluss einer sterisch anspruchsvollen und aromatischen Gruppe an einem Triazolol auf die Bildung und die Eigenschaften einer Kuratowskieinheit zu untersuchen, soll ein sterisch kleiner aromatischer Triazololigand hergestellt und mit einem großen verglichen werden. Der einfachste Vertreter dieser Triazoleinheiten wäre das Dimethylbenzotriazol (Me<sub>2</sub>bta), welches als das monofunktionelle Pendant zum im **MFU-4** verwendeten H<sub>2</sub>-BBT (1H,5H-benzo(1,2-d:4,5-d')bistriazol) angesehen werden kann. Da dieser Ligand allerdings eine sehr schlechte Löslichkeit zeigt, wird ein verwandter Ligand, das Tetrahydro-naphtotriazol (H-Cybta, **#1**) eingeführt:

Der Ligand **#1** wurde über eine zweistufige Synthese aus dem kommerziell erhältlichen 2,3-Diaminonaphtalin hergestellt (Schema 1).



Schema 1: Synthese von H-Cybta (**#1**). a: H<sub>2</sub>, Pd@C, RT, 5d; b: CH<sub>3</sub>COOH, NaNO<sub>2</sub> 5 °C.

Zunächst muss der unsubstituierte Teil des Naphtalingerüsts hydriert werden. Dazu wird das Edukt in Suspension mit Ethanol in einem Glasautoklaven mit 60 bar Wasserstoff bei RT 5 Tage unter Rühren hydriert. Der Fortschritt der Reaktion kann mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beurteilt werden, wenn die Reaktion durch Druckablass unterbrochen und gegebenenfalls wiederholt wird (vgl. Abbildung 123). Nach der vollständigen Hydrierung und anschließenden Destillation des Lösungsmittels liegt ein weißes Pulver vor, welches ohne weitere Aufreinigung direkt im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wird. Das erhaltene Diamin wird in verdünnter Essigsäure gelöst und bei  $<5\text{ }^\circ\text{C}$  mit Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) zwei Stunden lang umgesetzt. Nachdem das Triazol in Wasser ausgefällt und abfiltriert wurde, liegt nach Trocknung ein hellbeiger Feststoff mit einer Gesamtausbeute von 60 % vor. Dieses Produkt wird direkt in der Komplex-Synthese (Schema 2) eingesetzt.



Schema 2: Synthese des Kuratowskikomplexes mit Zink und Cybta (#21). e: DMF,  $120^\circ\text{C}$ , 20 h.

Der Komplex  $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{Cybta})_6]$  (#21) wird mit einem einfachen Diffusionsversuch hergestellt: in einem offenen Schnappdeckelglas wird eine Mischung aus dem Liganden #1 und Zinkchlorid in DMF vorgelegt und in einem größeren Schnappdeckelglas verstaut, welches mit einer kleinen Menge (ca. 1 mL) 2,6-Lutidin gefüllt wurde und der gesamte Aufbau verschlossen. Nach zwei Tagen scheiden sich an den Wänden des inneren Glascontainers definierte oktaedrische Kristalle (Abbildung 16a) ab. Die Ausbeute liegt bei dieser Synthese bei 83 % und das  $^1\text{H-NMR}$  sowie  $^{13}\text{C-NMR}$  zeigen die gleiche Anzahl Signale wie der reine Linker, weisen jedoch durch die Koordination andere chemische Verschiebungen auf (s. Abbildung 124 und Abbildung 189). Soll schneller eine größere Menge des Komplexes erhalten werden, kann die Base direkt der Reaktionslösung zugegeben werden und bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  größere Mengen des Liganden #1 (~1,5 g) mit größerem Überschuss Zinkchlorid umgesetzt werden. Hier wird allerdings der entstehende Komplex leicht dunkel und die Kristalle deutlich kleiner, sowie nicht mehr oktaedrisch (Abbildung 16b). Ein NMR-Spektrum beweist aber, dass es sich um dieselbe Verbindung handelt (Abbildung 189). Nach Umfällung in Chloroform mit unterschichteten MeOH liegen erneut große und definiert oktaedrische Einkristalle zur Strukturaufklärung des Komplexes vor.

Weil es sich bei dem Kuratowskikomplex nicht um eine dreidimensionale Struktur mit eindeutiger Fernordnung handelt, ist die Identifizierung der Substanz über Pulverdiffraktogramme schwierig. Weil je nach Lösungsmittel, Temperatur und Abkühlrate verschiedene kristalline Phasen entstehen können, wird mit einer Einkristallanalyse das reine Verknüpfungsmuster der Linker-Moleküle mit der Metalleinheit bewiesen (Abbildung 17).

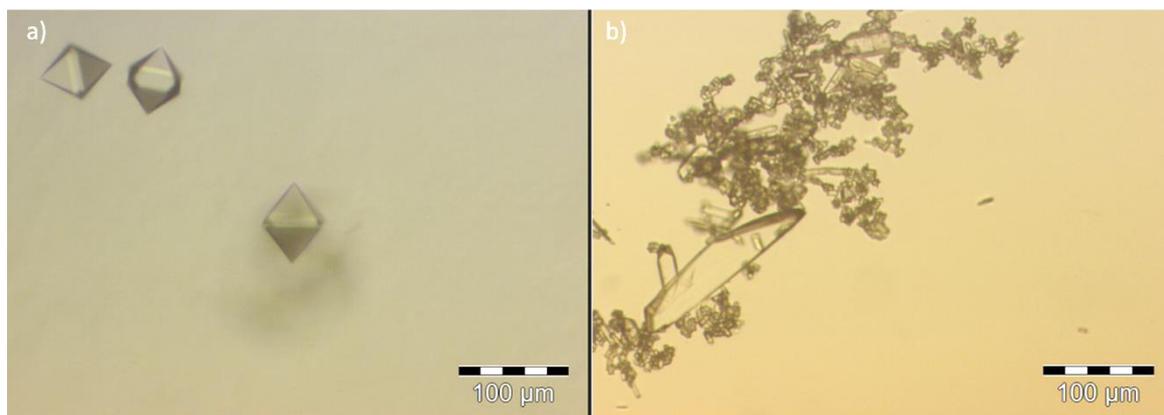


Abbildung 16: Optische Mikroskopieaufnahme der Einkristalle von #21; a: hergestellt mit Diffusionsversuch, b: hergestellt mit direktem hochskalierten Versuch in erhitztem DMF.

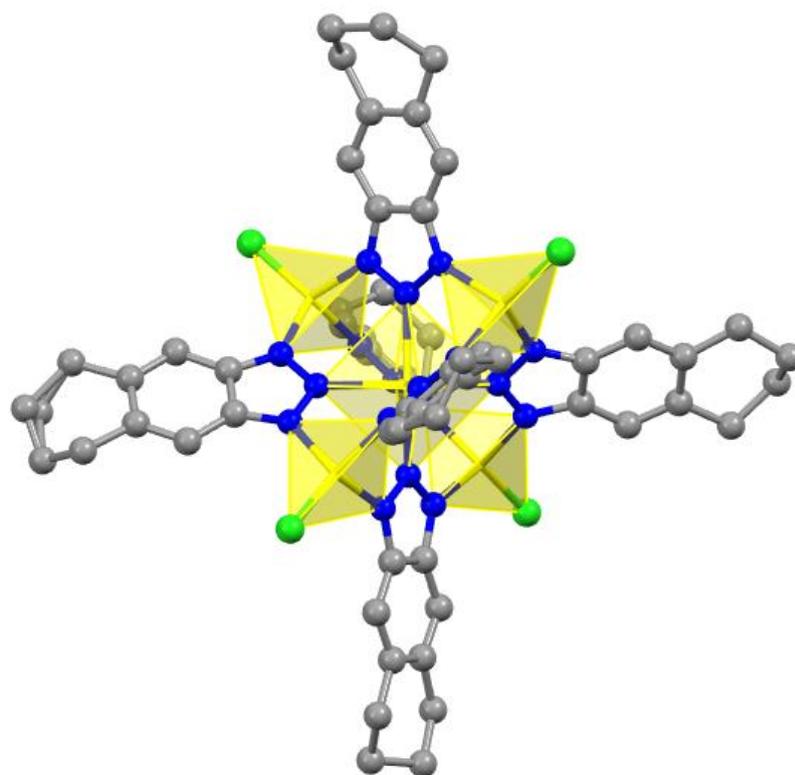


Abbildung 17: Kuratowskieinheit von #21. Die H-Atome und verbliebenes Lösungsmittel wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Mit einer Einkristallröntgenstrukturanalyse kann das genaue Verknüpfungsschema des Komplexes bewiesen werden. Es stellt sich heraus, dass die oktaedrischen Kristalle der Verbindung #21 in einem trigonalen Gitter mit den Kantenlängen  $a = 17,31 \text{ \AA}$  und  $c = 83,10 \text{ \AA}$  mit der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  (Nr. 167) kristallisiert. Das Verknüpfungsmuster einer einzelnen SBU entspricht einem Kuratowskikomplex und ist aus der Literatur bekannt (vgl. Kap. 2): Jedes Stickstoffatom der Triazoleinheiten ist jeweils an ein Zink<sup>2+</sup>-Ion koordiniert. Jede Triazoleinheit ist jeweils an zwei äußere, tetraedrisch umgebene Zinkionen und ein zentrales oktaedrisch umgebenes Zinkion gebunden (vgl. Kapitel 2). Die Benzolreste des Liganden sind planar, während die Cyclohexylreste in der Struktur verdrillt vorliegen (Abbildung 17). In jeder asymmetrischen Einheit befinden sich zudem zwei Chloroformmoleküle, welche aus der Umkristallisation stammen. In der thermogravimetrischen Analyse des unumkristallisierten #21 (TGA, Abbildung 18) wird eindeutig, dass das verbliebene

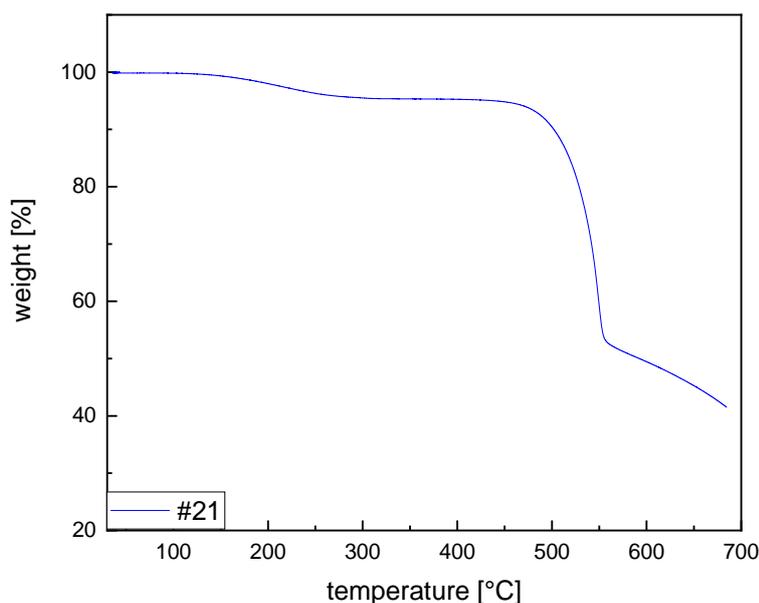


Abbildung 18: Thermogravimetrische Analyse des Kuratowskikomplexes #21 aus der hochskalierten Synthesevorschrift.

Lösungsmittel DMF aus der Struktur entfernt werden kann, ohne dass der Komplex zerstört wird. Dies kann dadurch belegt werden, dass der bei 200 °C im Vakuum getrocknete und erneut umkristallisierte Komplex erneut einen Kuratowskikomplex ergibt, was mit Einkristallröntgenstrukturanalyse bewiesen wird.

Obwohl die TGA eine leichte Massenabnahme zeigt, wenn die Kristalle getrocknet werden, sind die ausgeheizten Kristalle absolut unporös. Dies wird schon anhand der simulierten Porosität<sup>[173]</sup> aus der Einkristallanalyse vermutet und mit einer Stickstoffadsorption einer ausgeheizten Probe mit anschließender BET-Lösung bestätigt (Abbildung 199). Die Kurvenauswertung ergibt eine Oberfläche von 10,3 m<sup>2</sup>/g und kann somit in Anbetracht der Tatsache, dass es sich um recht kleine Kristalle handelt, getrost als vollkommen unporös bezeichnet werden. Der relativ geringe Massenverlust in der BET kann mit adsorbiertem Lösungsmittel aus dem Zwischenraum zwischen den einzelnen Kristallkörnern erklärt werden.

Weil für eine photophysikalische Untersuchung des Linkers ein absolut sauberes und vor allem trockenes<sup>[39]</sup> Produkt erhalten werden muss und weder eine Sublimation noch Umkristallisation (CHCl<sub>3</sub> : EtOH) zu einem reinweißen Produkt führte, wurde für diese Untersuchung aus dem fertigen und in Chloroform gelösten Komplex #21 Zink mit einer wässrigen Ethylenediammintetraessigsäure-Lösung (EDTA) chelatisiert und der in Chloroform gelöste Ligand durch Extraktion isoliert. Das so erhaltene reine Produkt wurde getrocknet und zur weiteren Charakterisierung herangezogen. Dieser, nun aufgereinigte Ligand wird zu vergleichenden photophysikalischen Messungen herangezogen.

Zunächst wird die Absorption der stark verdünnten Lösung (ca. 10<sup>-6</sup> mol/L) von Ligand und Komplex aufgezeichnet. Beide Verbindungen absorbierten bei Wellenlängen von  $\lambda = 290$  nm, 1155 nm, 1410 nm, 1685 nm, 1860 nm, 2350 nm, 2650 nm und 2760 nm. Ein Unterschied zwischen dem Liganden und dem Komplex sind lediglich zwei zusätzliche Absorptionen des Liganden #1 bei  $\lambda = 356$  nm und 2900 nm (Abbildung 19).

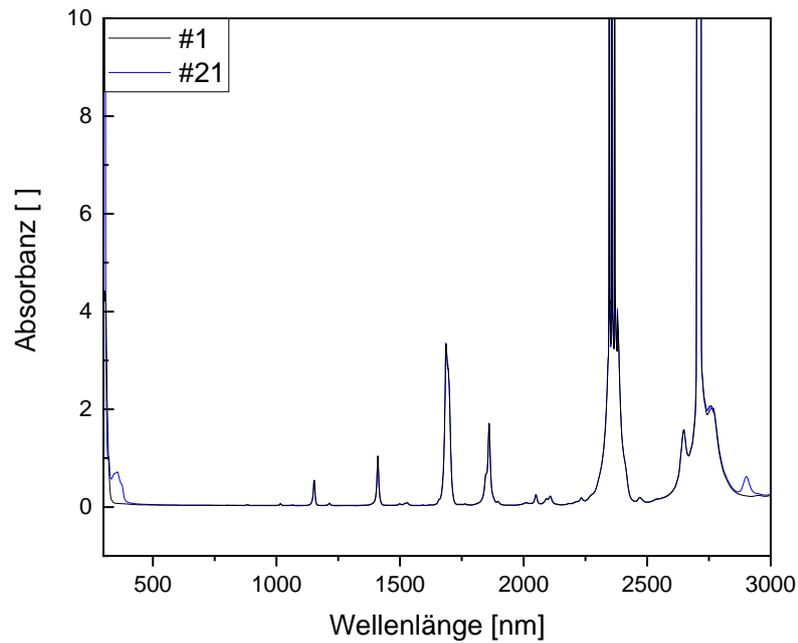


Abbildung 19: Vergleichendes UV-VIS-Spektrum des Liganden #1 (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex #21 (blau).

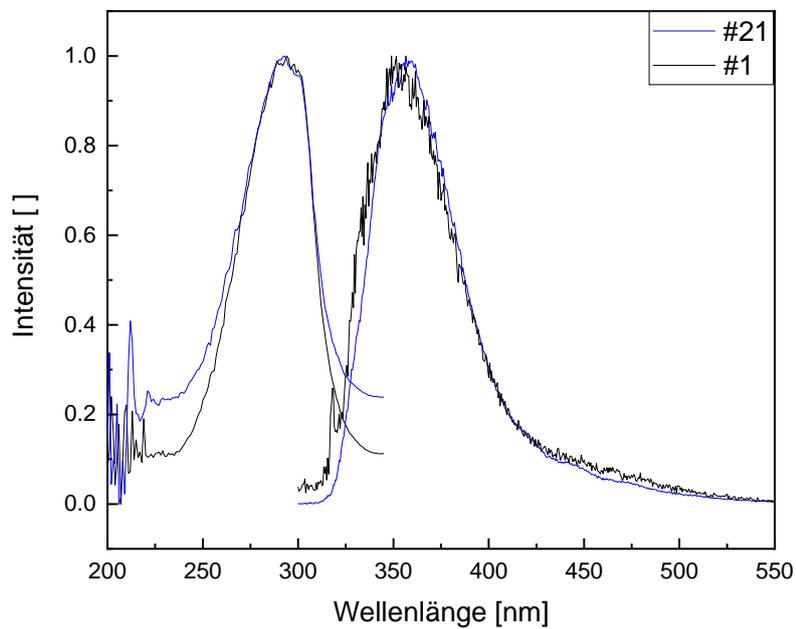


Abbildung 20: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Excitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden #1 (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex #21 (blau) in Lösung gemessen.

Es ist literaturbekannt, dass für ein lumineszentes Verhalten grundsätzlich verschiedene elektronische Relaxationsvorgänge infrage kommen, um vom angeregten Zustand in den Grundzustand zurückzukehren. Diese können anhand ihrer Wellenlängen und Lebenszeiten in verschiedene Gruppen eingeteilt werden:<sup>[44]</sup> Neben nicht lumineszenten Übergängen als Wärmestrahlung kann ein System mit

Phosphoreszenz oder Fluoreszenz in seinen Grundzustand zurückkehren. Ein Übergang mit Spinumkehr gilt dabei als verbotener Übergang und kann wegen geringer Wahrscheinlichkeit und damit verbunden sehr geringen Intensitäten vernachlässigt werden. In diesen Kapiteln soll die Fluoreszenz der Verbindungen im Fokus behalten werden.

Die Fluoreszenzen von aromatischen Systemen liegen meist bei kleinen Wellenlängen (200-300 nm).<sup>[100]</sup> Daher wird zur Untersuchung der Fluoreszenzen der aromatischen Systeme bei ca. 290 nm angeregt und jeweils die Maxima der Anregung (Excitation) und Emission ermittelt (Abbildung 20). Es ergibt sich bei Ligand und Komplex das gleiche Fluoreszenzverhalten. Das Anregungsmaximum (bei kleinen Wellenlängen) liegt für beide Verbindungen (#1 und #21) bei den erwarteten 290 nm, während die Emission bei 357 nm liegt (Abbildung 20). Auch die Lebenszeiten beider Verbindungen sind mit 3,5 ns gleich lang (vgl. Abbildung 23). Die Größenordnung weist den Übergang als einen Fluoreszenzübergang aus und die absolut gleiche Länge der Fluoreszenzlebenszeit lässt vermuten, dass die hier untersuchte Fluoreszenz allein aus dem aromatischen Liganden hervorgeht und nicht von der Koordination beeinflusst wird.

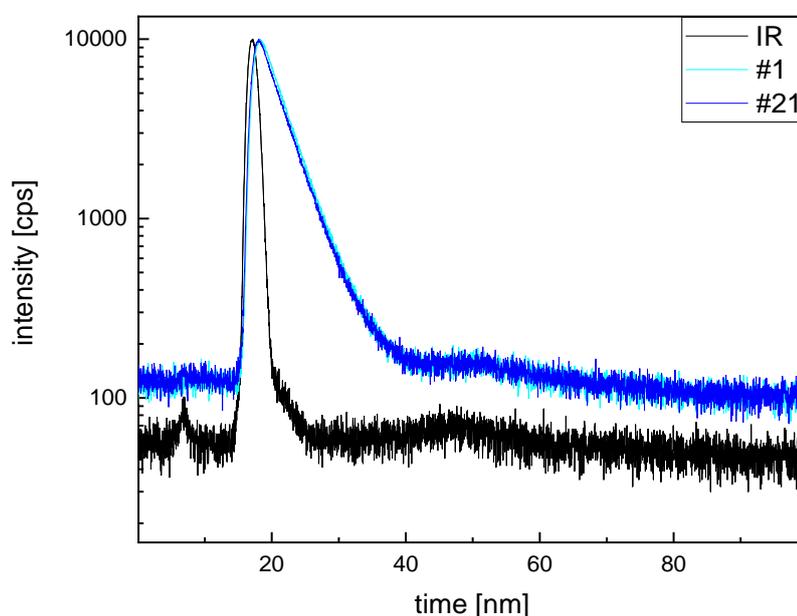


Abbildung 21: Abklingverhalten von #1 (hellblau) und #21 (blau) in Lösung.

Weil das Fluoreszenzverhalten von Komplexen in Abhängigkeit zu ihren Kristallpackungen im Feststoff unterschiedlich sein kann, wird das Fluoreszenzverhalten von Ligand und Komplex jeweils in Lösung und im Feststoff verglichen. Während die Anregung von #1 und #21 in Lösung in einem relativ scharf abgegrenzten Wellenlängenbereich zwischen 275 nm und 300 nm stattfindet, kann die kristallisierte Verbindung in einem breiten Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm angeregt werden. Ebenso werden sowohl von dem Liganden (#1) als auch vom Komplex (#21) im Feststoff mehrere Emissionen bei 357 nm, 420 nm, 445 nm und 480 nm mit einem globalen Maximum bei 445 nm ausgesandt (Abbildung 22). Dies weist auf ein kooperatives Verhalten in der Kristallpackung hin, dessen Relaxationsvorgang jedoch deutlich energieärmer ist.

Die Wellenlängen, bei denen die Maxima von Anregung und Emission auftreten, sind bei Ligand und Komplex vollkommen gleich. Dies weist darauf hin, dass das Fluoreszenzverhalten auf dem aromatischen System beruht und nicht von der Koordination im Komplex beeinflusst wird.

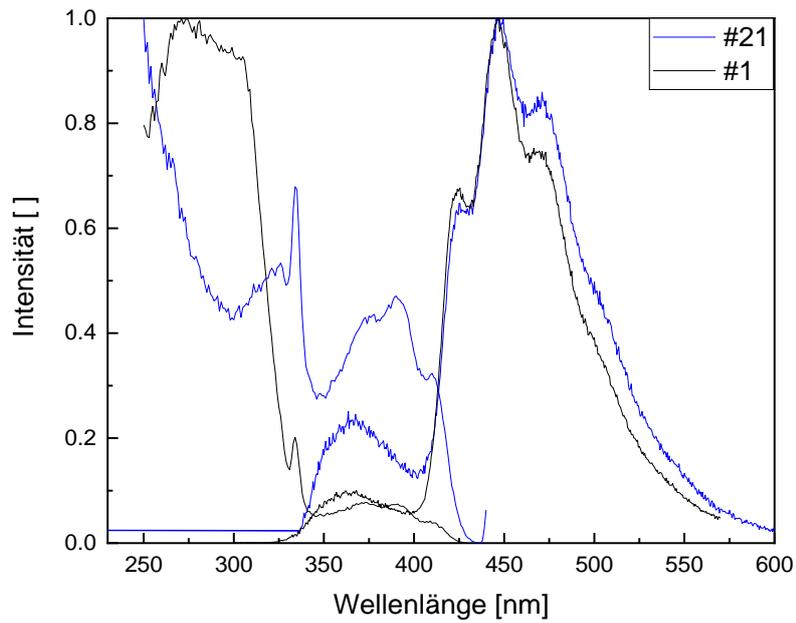


Abbildung 22: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Excitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden #1 (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex #21 (blau) im Feststoff gemessen.

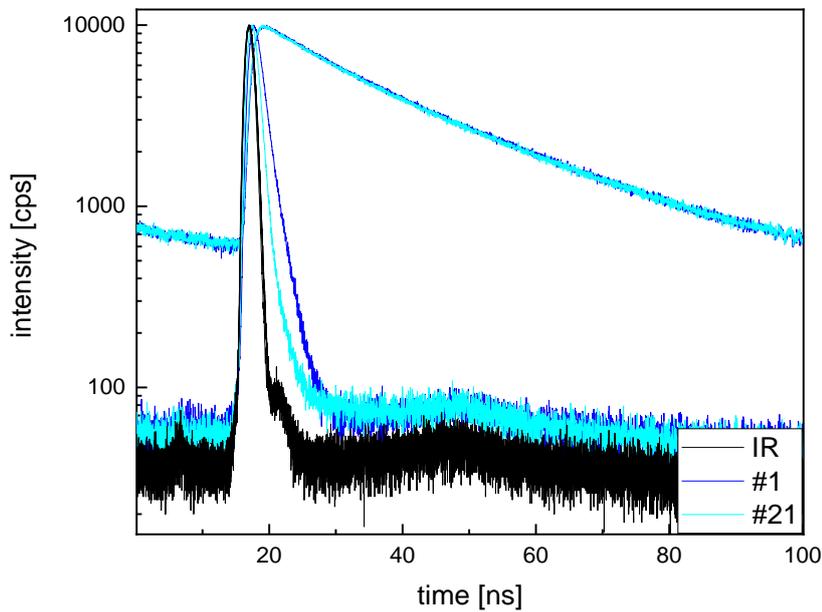


Abbildung 23: Abklingverhalten von #1 (hellblau) und #21 (blau) im Feststoff bei 350 und 450 nm gemessen.

Die in Abbildung 23 gezeigten verschiedenen Abklingverhalten je nach Wellenlänge (gemessen bei 357 nm und 448 nm) der Fluoreszenz von Linker (#1) und Ligand (#21) im Feststoff zeigen im Vergleich zu dem Abklingverhalten des Fluoreszenzverhaltens beider Verbindungen in Lösung (Abbildung 21), dass zusätzlich zu der sehr kurzen Fluoreszenzlebenszeit des Liganden von ca. 1 ns in der Kristallpackung noch die Lebenszeit einer zweiten Fluoreszenz mit ca. 18 ns (vgl. Tabelle 2) ermittelt werden kann. Beide Abklingverhalten können jedoch mit nur einer e-Funktion beschrieben

werden und geben daher jeweils nur eine Fluoreszenzlebenszeit an. Alle ermittelten Fluoreszenzlebenszeiten liegen innerhalb eines engen Fensters und daher kann kein eindeutiger Einfluss der Koordination auf das Abklingverhalten abgelesen werden.

Tabelle 2: Lebenszeiten der Verbindungen #1 und #21 in Lösung und Feststoff gemessen.

Verbindung	Lebenszeit in Lösung [ns]	Lebenszeit im Feststoff [ns]	
#1	3,59	0,55	18,83
#21	3,63	1,28	19,83

Um nun auch die Effizienzen der Fluoreszenz von Ligand und Komplex abzuschätzen, werden die relativen Quantenausbeuten (QY) der beiden Verbindungen nach Miller *et al.*<sup>[167]</sup> bestimmt. Dafür wird die Steigung einer linearen Regression zwischen den konzentrationsabhängigen UV-VIS Absorbanzmaxima (Abbildung 24) mit der konzentrationsabhängigen Fluoreszenz-Emission (Abbildung 25) aufgetragen und relativ zu einem literaturbekannten Standard (Anthracen  $\equiv 27\%$ <sup>[164-166]</sup>) bestimmt (s. Gleichung 2, Abbildung 127).

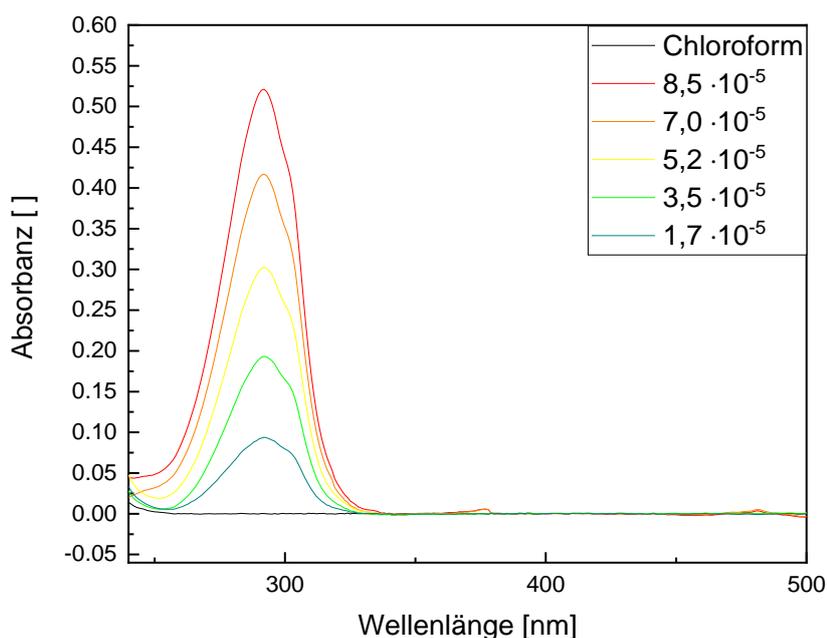


Abbildung 24: Konzentrationsabhängige [mol/L] UV-VIS Untersuchung von #1 aus dem Komplex #21 zurückgewonnen in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 290 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt.

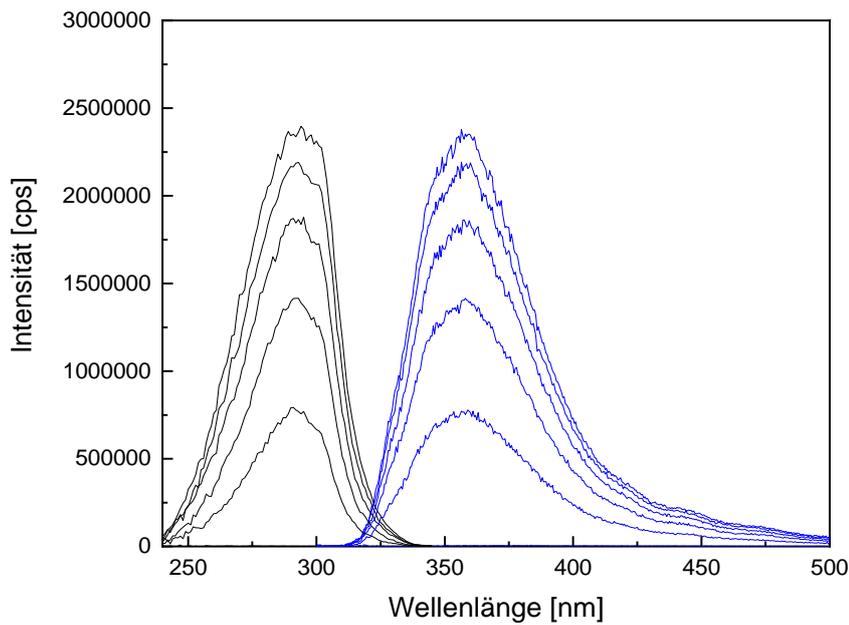


Abbildung 25: Konzentrationsabhängiges ( $1,7 \cdot 10^{-5}$  mol/L –  $8,7 \cdot 10^{-5}$  mol/L) Fluoreszenzverhalten von #21 in Chloroform. Anregung bei 290 nm (schwarz) und Emission bei 357 nm (blau).

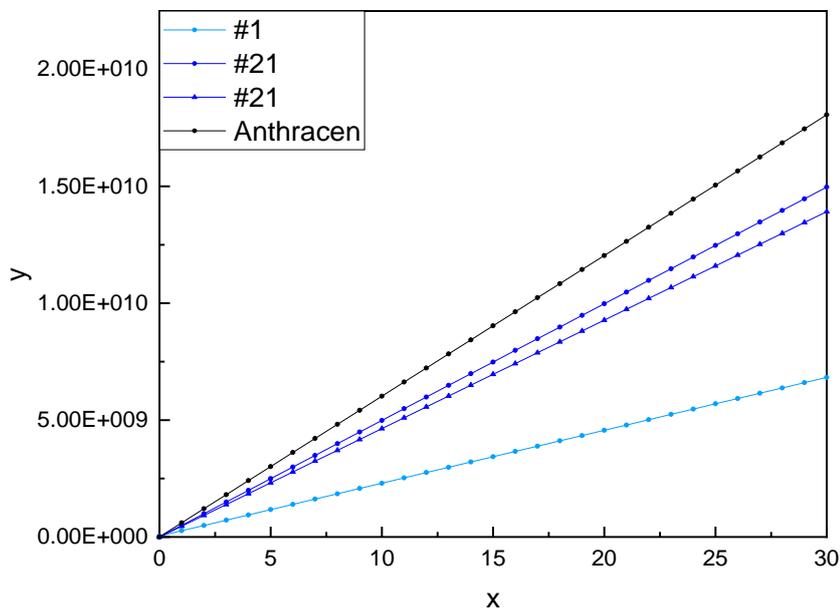


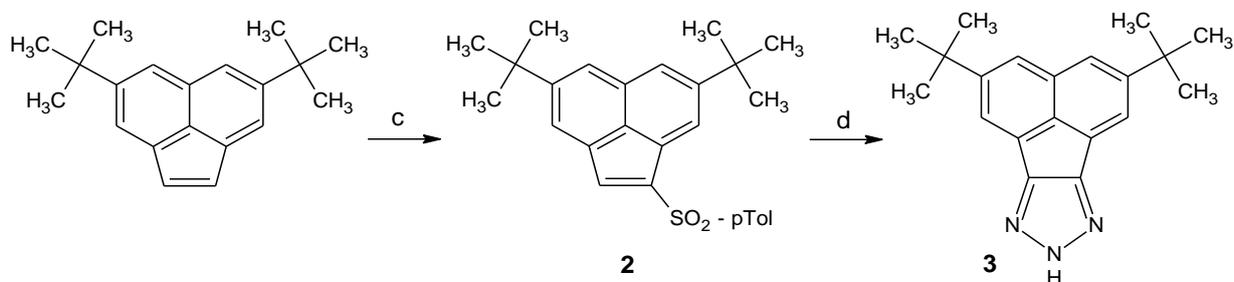
Abbildung 26: Vergleich der Quantenausbeuten von reinem Liganden #1 und der resultierenden Koordinationsverbindung #21.

Um die Messgenauigkeit und den statistischen Fehler beim Ansetzen der Lösungen etc. abzuschätzen, wurde die Quantenausbeute desselben Kuratowskikomplexes #21 mit mehrfach angesetzten Lösungen vermessen. Die Ergebnisse liegen mit 1,76 % Unterschied recht nah beieinander. Daher kann eindeutig aus Abbildung 26 entnommen werden, dass die QY des reinen Liganden mit ca. 11 % weitaus niedriger als die QY des Kuratowskikomplexes mit ca. 24 % ist. Insgesamt ist der Kuratowskikomplex mit 24 %

QY als ein guter Leuchtstoff zu bewerten, der in seiner Effizienz fast an den Literaturstandard Anthracen (27 % QY) heranreicht. Leider liegt die Emissionswellenlänge mit 357 nm außerhalb des sichtbaren Spektrums im ultravioletten Bereich und kann daher nicht für Leuchtstoffe verwendet werden, die für den Menschen sichtbar sind. Stattdessen wäre es aber denkbar, eine Verwendung zu finden, bei der die abgestrahlte Lichtmenge mit einem UV-Detektor analysiert wird.

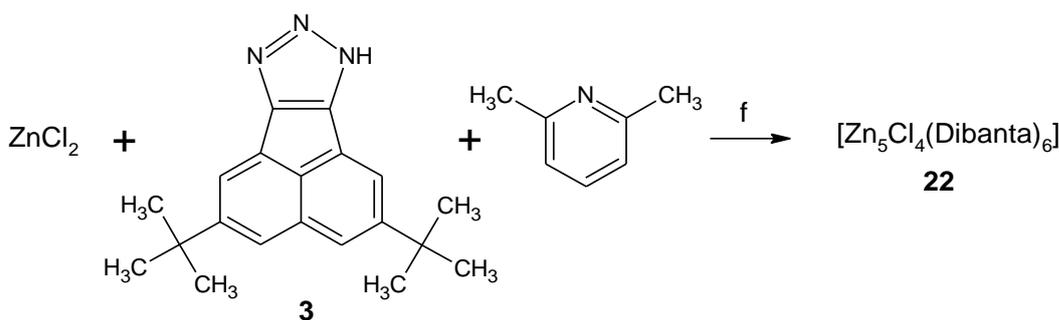
#### 4.1.2 Acenaphtho[1,2-*d*][1,2,3]triazol (H-Dibanta, #3) und dessen Koordinationsverbindung mit Zink (#22)

Um den Einfluss der Größe des aromatischen Systems am Liganden auf die photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes zu beurteilen, werden nun die Eigenschaften des Liganden H-Dibanta #3 und deren Koordinationsverbindungen  $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{Dibanta})_6]$  (#22) ermittelt. Die Synthese des Liganden ist eine zweistufige Synthese ausgehend von 4,7-di-Tertbutylacenaphtalin (Schema 3). Mit fein gemörsertem Iod und dem Natriumsalz von para-Toluolsulfonat wird im ersten Reaktionsschritt 24 h lang bei RT umgesetzt und nach einer ersten Aufarbeitung mit der Base Diazabicybloundecen (DBU) das Vinylsulfinat gebildet (c).



Schema 3: Synthese von H-Dibanta (#2). c: 1.  $p\text{-TolSO}_2\text{Na}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ , RT, 24 h. DBU, PhMe, RT, 1 h. (b)  $\text{NaN}_3$ , DMF, 120 °C, 24 h.

Im zweiten Reaktionsschritt (d) wird das Triazol mit Natriumazid in DMF synthetisiert. Während der erste Reaktionsschritt (c) eine gute Ausbeute von 80 % zeigt, muss im zweiten Reaktionsschritt (d) mit Säulenchromatografie und Umkristallisation aufgereinigt werden und es liegt eine sehr viel schlechtere Ausbeute von 44 % vor. Dies schmälert die Gesamtausbeute beider Reaktionsschritte auf 35 %. Es resultiert ein hellgelbes Pulver, welches sofort in der Komplexsynthese eingesetzt werden kann.



Schema 4: Synthese des Kuratowskikomplexes (#22) mit Zink und Dibanta (#3). f: DMF, 120 °C, 20 h.

Aufgenommen in Chloroform und nach langsamen Eindampfen des Lösungsmittels, entstehen große Einkristalle des Liganden, die mit Einkristallstrukturanalyse vermessen werden und so die Struktur des Liganden bewiesen wird. Es kann zudem nachgewiesen werden, dass im Feststoff ein 2H-Tautomer vorliegt, welches mit einer Wasserstoffbrückenbindung ein fast planares Tetramer  $(\text{Dibanta-H})_4$ , Abbildung 27) mit  $\pi$ -stacking Ebenenabständen von 3,49-3,55 Å ausbildet. Solch eine

Quadrupolbildung konnte bisher bei 1,2,3-Triazolaten nicht beobachtet werden.<sup>[174]</sup> Experimente mit dem Kernresonanzspektrometer in deuteriertem Aceton bei 300 K zeigen ein NH-Signal bei 13,95 ppm, welches bei niedrigeren Temperaturen (195 K) auf bis zu 14,65 ppm verschoben ist (Abbildung 139). Die anderen Signale bleiben fast unverändert. Dies bestätigt eine starke Wechselwirkung mit umgebendem Lösungsmittel (Aceton) und weist erneut auf ein 2H-Tautomer hin.

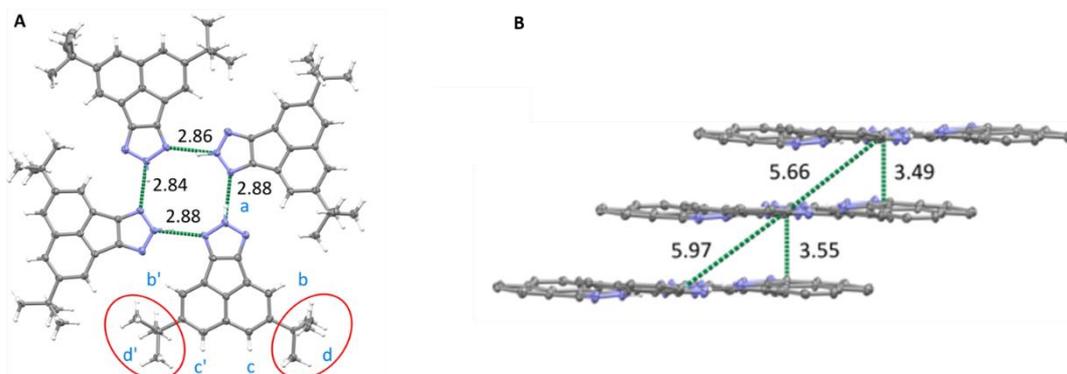


Abbildung 27: Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse von  $(\text{Dibanta-H})_4$ . Ellipsoiddarstellung mit 50% Wahrscheinlichkeit. A: Kristallstruktur mit eingblendeten Tetramer-Abständen B: Kristallstruktur mit eingblendeten Ebenen-Abständen. *t*Bu-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.

Die Synthese der Koordinationsverbindung findet ebenso wie in Kapitel 4.1.1 mit einem klassischen Diffusionsversuch statt. In einem offenen Schnappdeckelglas werden der Ligand **#3** und wasserfreies Zinkchlorid in DMF gelöst. Das Schnappdeckelglas wird in einem größeren Container verschlossen, der Lutidindampf enthält und drei Tage erschütterungsfrei ruhen gelassen. An den Glasinnenwänden des inneren Schnappdeckelglases bilden sich farblose, längliche Kristalle (Abbildung 28a) aus, die mit Filtration gesammelt und mit wenig kaltem DMF gewaschen werden. Anschließend werden sie unter vermindertem Druck bei 200 °C (vgl. TGA, Abbildung 18) getrocknet. Die Ausbeute dieser Synthese liegt bei zufriedenstellenden 75 % und die NMR-Spektren von Ligand und Komplex stimmen in der Anzahl der Peaks, nicht aber in ihrer chemischen Verschiebung, miteinander überein (vgl. Kap. 6, Abbildung 135, Abbildung 200).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse sind die Kristalle allerdings zunächst zu klein. Es können größere Einkristalle erhalten werden (Abbildung 28b), wenn über Nacht ohne Base in leicht erwärmtem (80°C) DMF umgesetzt wird. Auch können die getrockneten Kristalle in Chloroform aufgenommen und mit MeOH unterschichtet werden. An der Grenzfläche beider Lösungsmittel bilden sich nun größere Kristalle aus, die für die Einkristalldiffraktometrie direkt aus der Lösung entnommen werden müssen, da sie an Luft sofort reißen. Mit einer Einkristallröntgenstrukturanalyse wird der Aufbau des Kuratowskikomplexes mit Ligand **#3** und Zinkchlorid bestätigt. Verbindung **#22** kristallisiert in einem monoklinen Gitter mit den Kantenlängen  $a = 26,48 \text{ \AA}$ ,  $b = 21,95 \text{ \AA}$  und  $c = 26,85 \text{ \AA}$  sowie den Winkeln  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 101^\circ$ . Es handelt sich um die Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14). Das reine Verknüpfungsmuster innerhalb des Komplexes entspricht der Kuratowski-Baueinheit, wie sie in der Literatur (Kap. 2) und der Beschreibung der Verbindung **#21** in Kap. 4.1.1 beschrieben ist (Abbildung 29). Das gesamte aromatische System ist planar, während die tert-Butylreste von dieser Ebene verdrillt vorliegen. Daher sind die einzelnen Komplexeinheiten in der gesamten Kristallstruktur weniger symmetrisch angeordnet. In jeder asymmetrischen Einheit befindet sich zudem ein Formamidmolekül, welches aus dem Lösungsmittel der Synthese stammt.

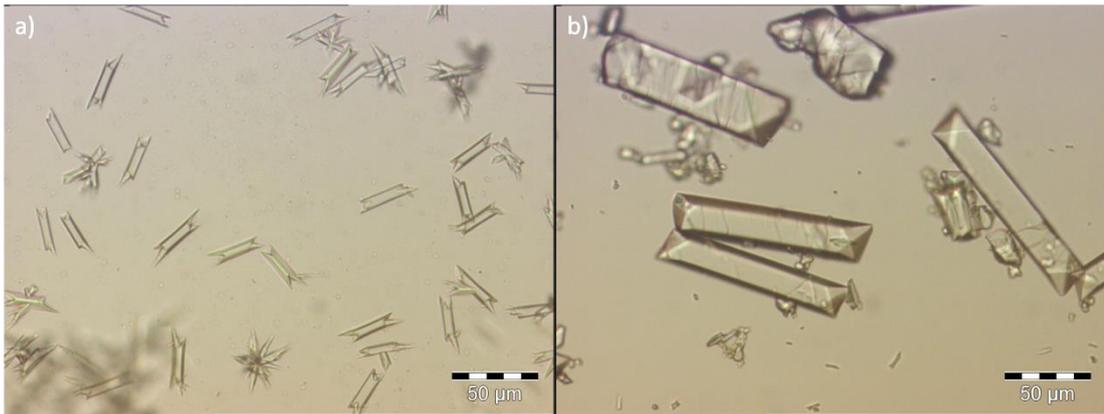


Abbildung 28: Optische Mikroskopieaufnahme der Einkristalle von #22; a: hergestellt mit Diffusionsversuch, b: nach Umkristallisation.

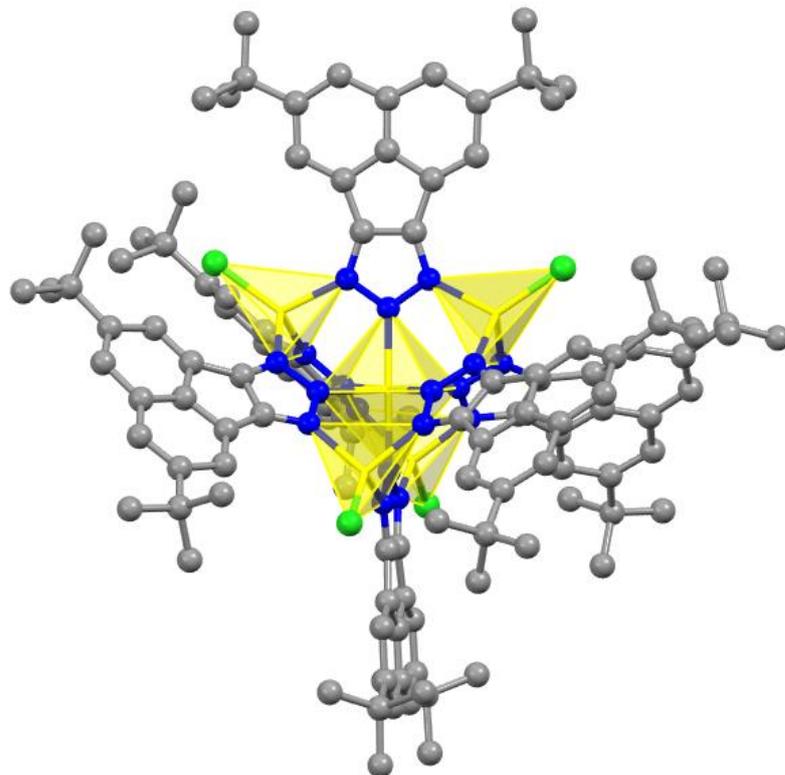


Abbildung 29: Kuratowskieinheit von #22. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

In der TGA (Abbildung 30) wird die Temperatur identifiziert, bei der das Lösungsmittel entfernt werden kann. Mit darauffolgender Diffraktometrie der ausgeheizten Kristalle wird wie bei Komplex #21 eindeutig, dass das verbliebene Lösungsmittel aus der Struktur entfernt werden kann, ohne dass der Komplex zerstört wird. Eine Stickstoffsorptionsmessung mit anschließender BET-Analyse ergibt eine spezifische Oberfläche von 305 m<sup>2</sup>/g und eine durchschnittliche Porengröße von 15 Å (Abbildung 211).

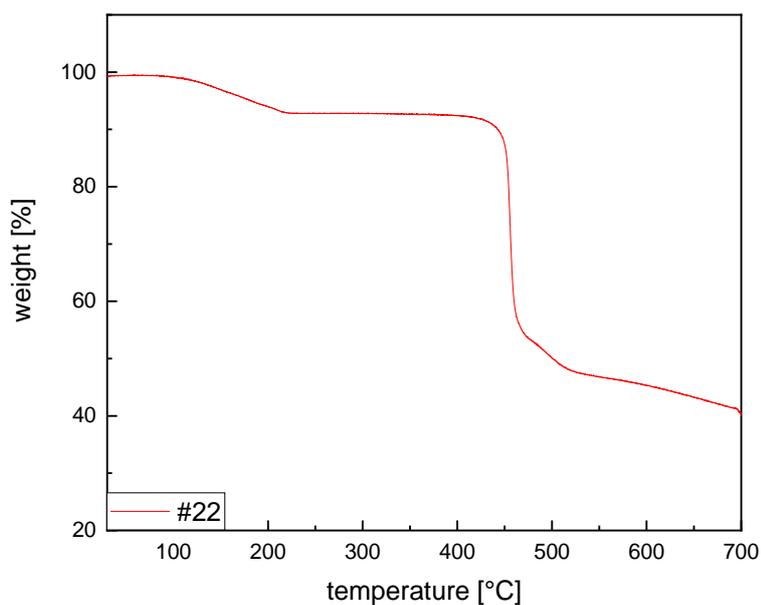


Abbildung 30: Thermogravimetrische Analyse des Kuratowskikomplexes #22.

Im Gegensatz zu dem Liganden #1 von Komplex #21 kann der Ligand #3 für die photophysikalischen Messungen leicht per Sublimation unter vermindertem Druck und 178 °C aufgereinigt werden. Das hier resultierende Pulver (#3) und der Komplex #22 werden mit einem ähnlichen Vorgehen wie im Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften von Ligand und Komplex von Komponente #1 und #21 (vgl. Kap. 4.1.1) charakterisiert.

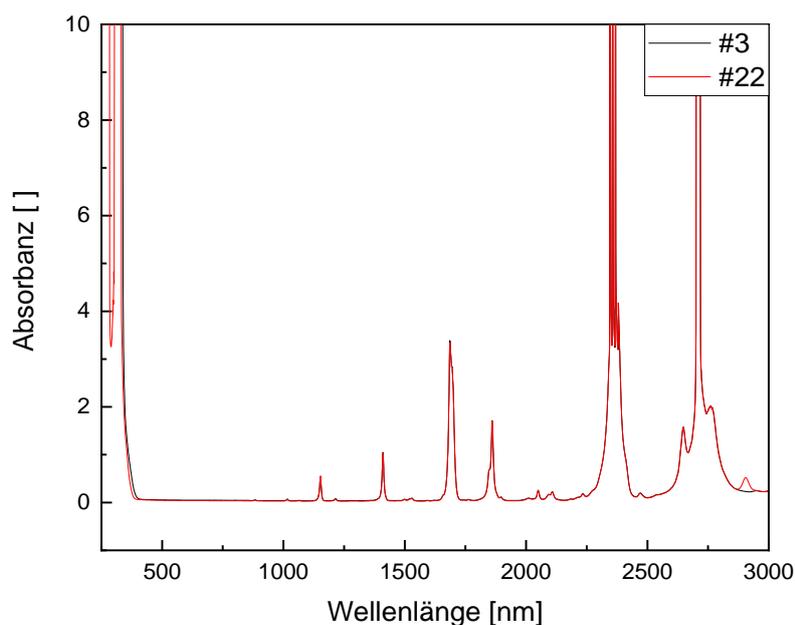


Abbildung 31: Vergleichendes UV-VIS-Spektrum des Liganden #3 (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex #22 (blau).

Die UV-VIS Messung beider Komponenten ergibt ähnlich wie im vorigen Kapitel (vgl. Abbildung 19 jeweils für Ligand und Komplex ein sehr ähnliches Absorbanzverhalten. Es stimmen alle Absorbanzen von Ligand (#3) und Komplex (#22) überein, jedoch gibt es für den Linker ein leicht unterschiedliches Absorbanzverhalten bei kleinen Wellenlängen um 300 nm und eine zusätzliche Absorbanz bei 2900 nm (Abbildung 31). Um das Fluoreszenzverhalten zu untersuchen, wird erneut die Emission bei der Anregung mit kleinen Wellenlängen (290 nm) untersucht.

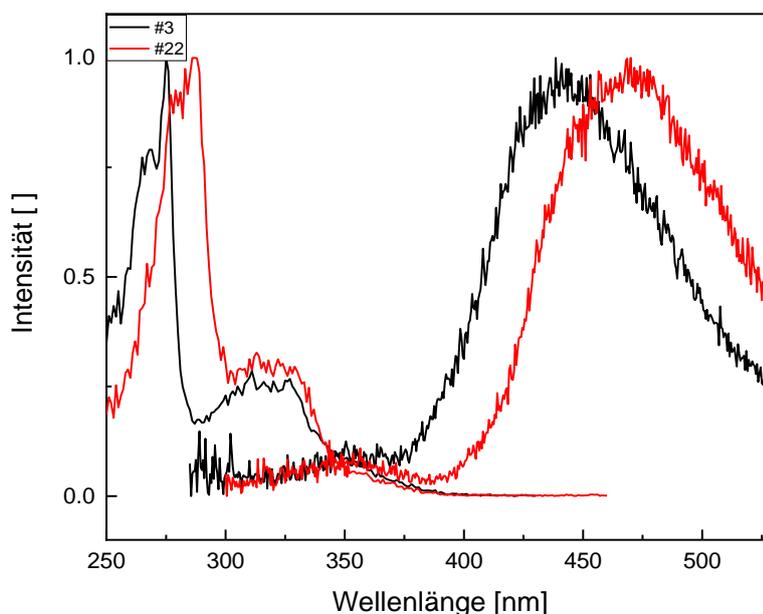


Abbildung 32: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Excitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden #3 (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex #22 (rot) in Lösung gemessen.

Die Fluoreszenzanregung in Lösung (Abbildung 32) teilt sich bei Ligand #3 sowie beim Komplex #22 in zwei lokale Maxima bei 275 nm und bei 330 nm auf. Beide Anregungswellenlängen regen jedoch jeweils den selben Relaxationsvorgang an. Er setzt sich aus einer sehr schwachen Emission bei 357 nm und einer sehr viel Stärkeren bei 440 nm (für #3) bzw. 470 nm (für #22) zusammen. Die eindeutige Rotverschiebung von ca. 30 nm zwischen #3 und #22 lässt sich mit der Koordination des Liganden erklären. Bei einer Koordination von Triazolatligenanden in einer Kuratowskieweinheit wird der aromatische Fünfring depopuliert. Dies erhöht die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (*highest occupied molecular orbital* = HOMO) und verringert so den Energieunterschied zwischen diesem und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*highest unoccupied molecular orbital* = LUMO). Weil bei einer Relaxation infolgedessen ein kleinerer Energieunterschied überwunden wird, verlängert sich die Wellenlänge des emittierten Lichts <sup>[100]</sup>

Weil die Fluoreszenz bei 357 nm so gering ist, dass sie im Basisrauschen kaum identifiziert werden kann, werden die photophysikalischen Eigenschaften bei der stärkeren Emission ermittelt.

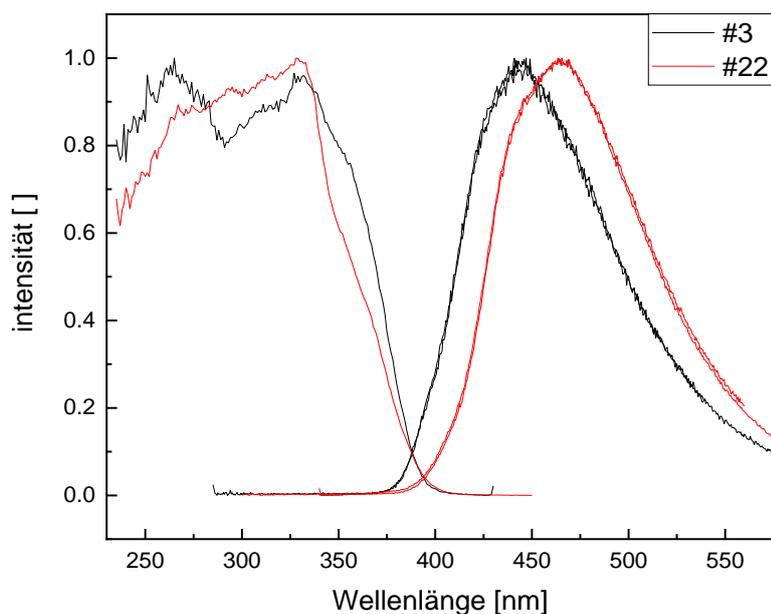


Abbildung 33: Vergleichendes normiertes Fluoreszenzspektrum (links Exitationsscan, rechts Emissionsscan) des Liganden **#3** (schwarz) und dem daraus resultierenden Komplex **#22** (rot) im Feststoff gemessen.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **#1** und **#21** ergeben sich beim Liganden und Komplex des größeren aromatischen Systems **#3** und **#22** gleiche Fluoreszenzverhalten in Lösung sowie im Feststoff. Beide Messungen können bei 275 nm und 330 nm angeregt werden. Die Emissionen liegen bei 440 nm und 470 nm und damit im hellblauen sichtbaren Bereich (Abbildung 34). Damit qualifizieren sie das Material grundsätzlich für eine Anwendung als Leuchtstoff. (vgl. Kap. 4.1.1).

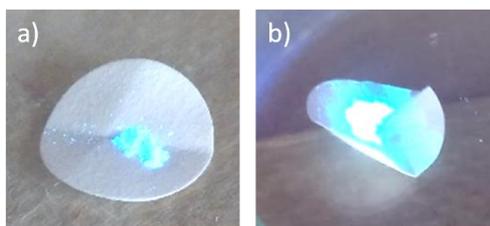


Abbildung 34: Optischer Eindruck von Verbindung **#3** (a) und **#22** (b).

Auffällig ist hier der markant unterschiedliche Sichteindruck zwischen Ligand und Komplex, der in Abbildung 34 zu sehen ist. Dieser kann zum einen von der Rotverschiebung von 30 nm zwischen Ligand und Komplex herrühren, bei dem die Wellenlänge der Emission vom Komplex vom Auge besser wahrgenommen werden kann. Zudem sind Konzentrationseffekte und unterschiedliche kooperative Effekte innerhalb der Kristallstruktur nicht auszuschließen. Um eine numerische Einschätzung des Fluoreszenzverhaltens zu treffen, wird daher auch bei diesem Komponenten-Paar Fluoreszenzlebenszeit und die relative Quantenausbeute bestimmt und verglichen.

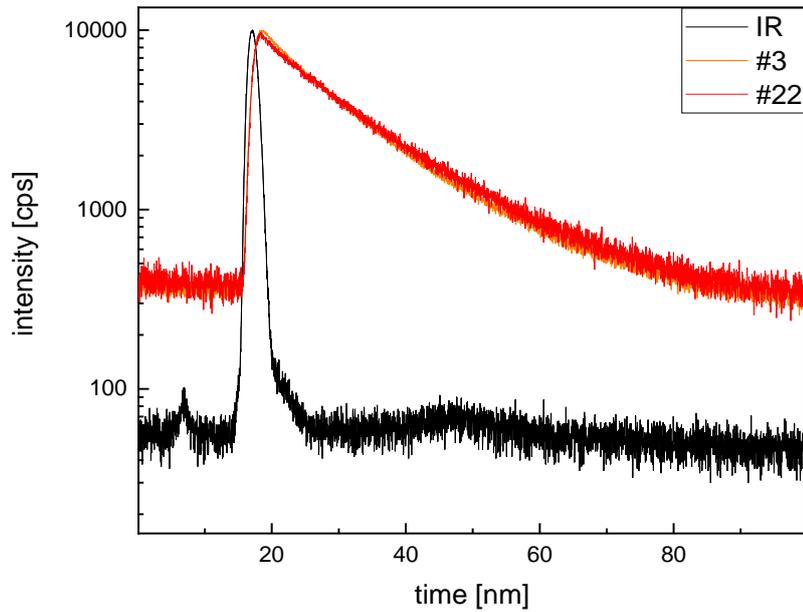


Abbildung 35: Abklingverhalten von #3 (orange) und #22 (rot) in Lösung bei 440 bzw. 470 nm gemessen.

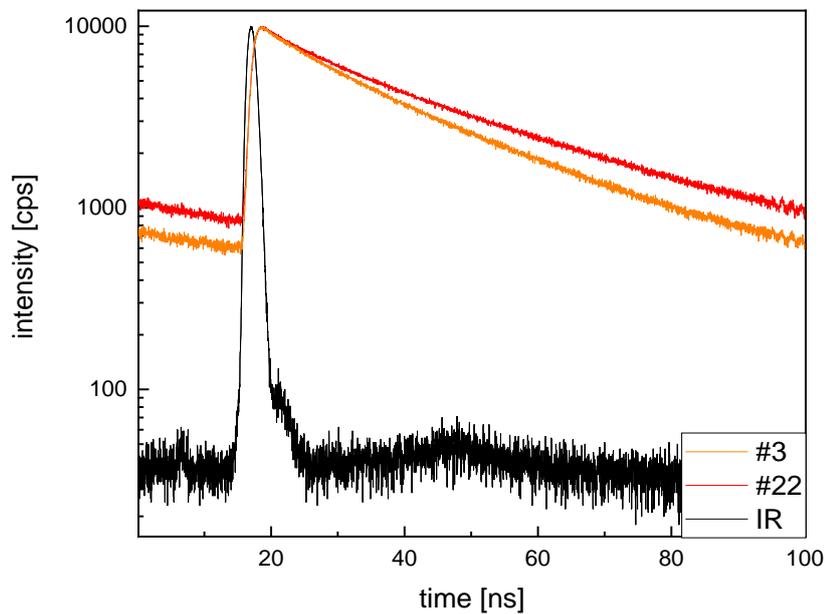


Abbildung 36: Abklingverhalten von #3 (orange) und #22 (rot) im Feststoff bei 440 bzw. 470 nm gemessen.

Weil es für die Komponenten mit größerem aromatischen System sowohl im Feststoff als auch in Lösung nur eine Emissionsbande gibt, resultieren im Gegensatz zu den Komponenten mit kleineren aromatischen System (#1, #21) auch nur ein einzelnes Abklingverhalten. Dieses setzt sich jedoch in der Feststoffmessung aus zwei einzelnen e-Funktionen zusammen und daher kann davon ausgegangen werden, dass auch hier im Feststoff zwei Fluoreszenzlebenszeiten und damit zwei verschiedene Relaxationsvorgänge zugrundeliegen.

Tabelle 3: Lebenszeiten der Verbindungen #3 und #22 in Lösung und Feststoff gemessen.

Verbindung	Lebenszeit in Lösung [ns]		Lebenszeit im Feststoff [ns]	
#3	14,22		3,58	25,92
#22	10,16		2,56	20,83

Die Fluoreszenzlebenszeiten in Lösung betragen in der Koordinationsverbindung #22 ca. 10 ns, während die Fluoreszenzlebensdauer im Liganden #3 mit 14 ns fast eineinhalb mal so lang ist. Im Feststoff ergeben sich aufgrund der eingeschränkten Freiheitsgrade zwei Relaxationsvorgänge mit den Lebenszeiten 2,5 bzw. 3,5 ns und fast 21 ns bzw. 26 ns. Für alle ermittelten Lebenszeiten ist die Relaxation in der Koordinationsverbindung schneller als im reinen Liganden.

Die Bestimmung der QY wurde exakt wie in Kap. 4.1.1 vorgenommen (vgl. Abbildung 141, Abbildung 142). Auch hier wurde eine Verbindung zweimal vermessen, um eine Einschätzung des statistischen Fehlers vornehmen zu können. Es ergibt sich der in Abbildung 37 dargestellte Zusammenhang. Die Quantenausbeuten des größeren aromatischen Systems liegen bei 2-5 %. Bei der Wiederholung der Messung von #22 mit neuangesetzten Lösungen wurde zusätzlich der Einfluss der Oxidation der Ausgangsverbindung überprüft, indem eine Lösung mit Argon gespült wurde. Es ergibt sich mit 3,43 % eine leicht bessere QY als bei der nicht gespülten Lösung (2,56 %), jedoch liegt das Messergebnis mit 0,87 % Unterschied innerhalb der in Kap. 4.1.1 bestimmten Messungenauigkeit und daher kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Oxidation der Lösungen auf die Quantenausbeute insgesamt zu vernachlässigen ist. Auch der Unterschied zwischen der QY des Liganden #3 im Vergleich zur Koordinationsverbindung #22 ist mit 1,36 % lässt keine genauen Aussagen über den Einfluss der Koordination auf die QY treffen, weil der Messunterschied unterhalb der Messungenauigkeit liegt.

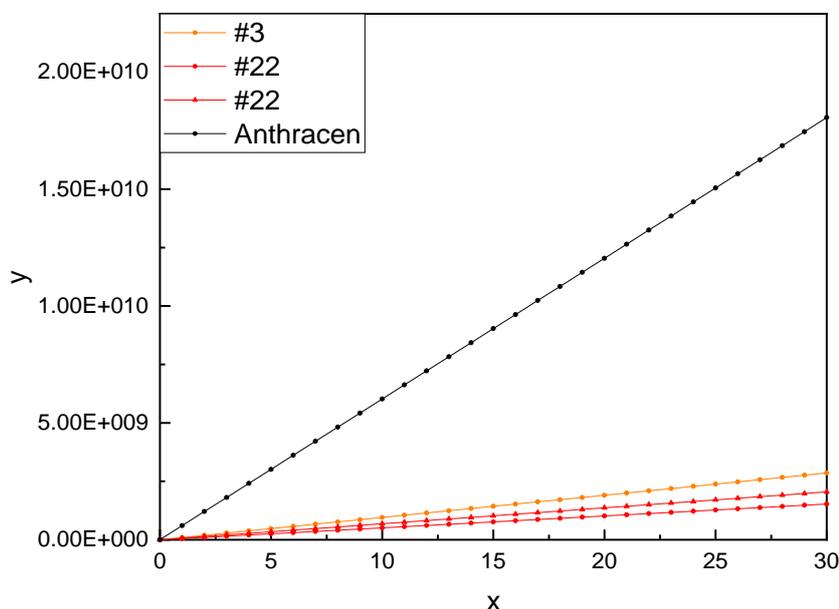
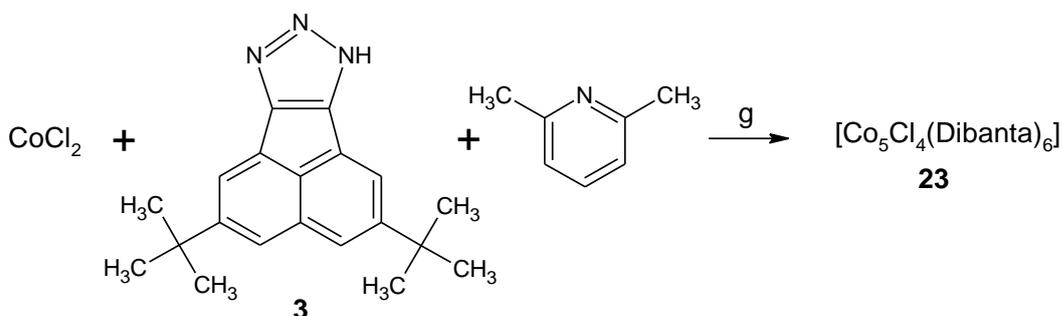


Abbildung 37: Vergleich der Quantenausbeuten von reinem Liganden (#3) und der resultieren Koordinationsverbindung (#22).

### 4.1.3 Acenaphtho[1,2-d][1,2,3]triazol (H-Dibanta, #3) und dessen Koordinationsverbindung mit Cobalt (#23)

Eine weitere interessante Modifikation, dessen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften überprüft werden soll, ist das Zentralatom der Kuratowskieuinheit. Zu diesem Zweck wurde der Kuratowskikomplex mit dem Liganden #3 mit einem anderen Metallsalz ( $\text{CoCl}_2$ ) hergestellt und der Einfluss eines unterschiedlichen Zentralatoms auf die photophysikalischen Eigenschaften verdeutlicht. Daher wird die Synthese des Komplexes  $[\text{Co}_5\text{Cl}_4(\text{Dibanta})_6]$  (#23) etabliert.



Schema 5: Synthese des Kuratowskikomplexes mit Kobalt und Dibanta (#23). g: DMF, 120°C, 20 h.

Wird der in Kap. 4.1.2 beschriebene Diffusionsversuch mit Kobaltchlorid vorgenommen, scheidet sich am Boden des inneren Glascontainers ein rosaner und sehr feinkristalliner Niederschlag ab (Abbildung 38, Abbildung 39a). Wird dieser nach Filtration in Chloroform aufgenommen und mit unterschichtetem MeOH umgefällt, resultieren intensiv grün gefärbte, längliche Kristalle (Abbildung 39b), die wie Verbindung #22 ebenfalls an Luft sofort einreißen und daher für die Einkristalldiffraktion direkt aus der Lösung entnommen werden müssen.

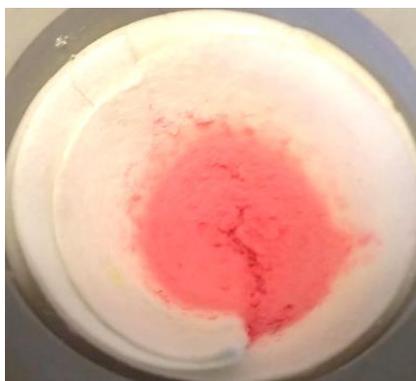


Abbildung 38: Makroskopischer Sichteindruck der frisch abfiltrierten Probe #23.

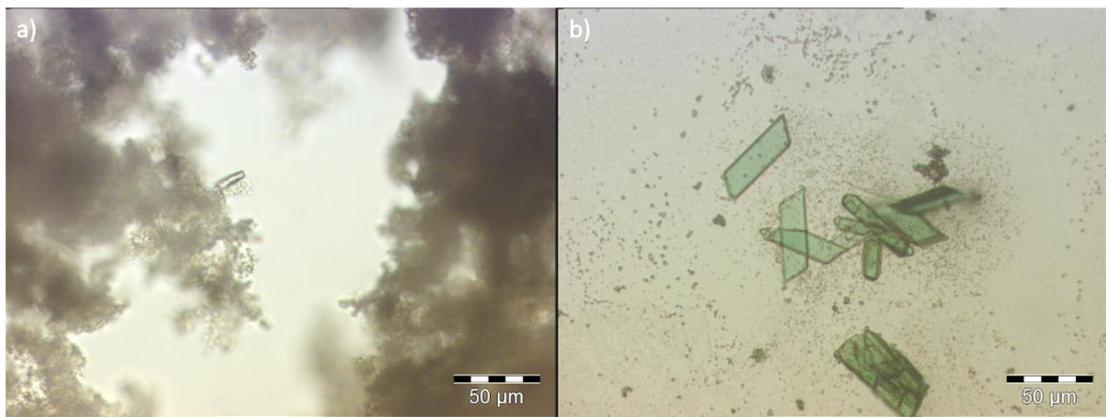


Abbildung 39: Optische Mikroskopieaufnahme der Kristalle von #23; a: hergestellt mit Diffusionsversuch, b: nach Umkristallisation.

Leider gelang es aufgrund dieser Luftempfindlichkeit auch nach mehrmaligen Messungen unter Stickstoff und verminderter Temperatur nicht, eine störungsfreie Einkristalllösung aufzunehmen. Dies liegt vor allem daran, dass ein peripherer Austausch der koordinierten Anionen stattfindet und nicht alle Positionen eindeutig besetzt sind (Abbildung 40). Dennoch kann das reine Verknüpfungsmuster bewiesen werden. So kann eindeutig aus der Kristallstruktur die Information entnommen werden, dass es sich um eine fünfkernige SBU handelt, bei der ein von den Stickstoffatomen des Triazols oktaedrisch umgebenes Zentralatom (Co) von vier weiteren Cobaltatomen umgeben ist. Im Gegensatz zum traditionellen Kuratowskikomplex sind hier durch einrückende Methanolmoleküle die Chloridanionen weiter vom peripheren Cobaltatom entfernt (Abbildung 40). So verzerrt sich die ursprünglich tetraedrische Umgebung zu einer oktaedrischen Koordination, die die eben beschriebene Farbänderung bei der Umkristallisation erklärt.

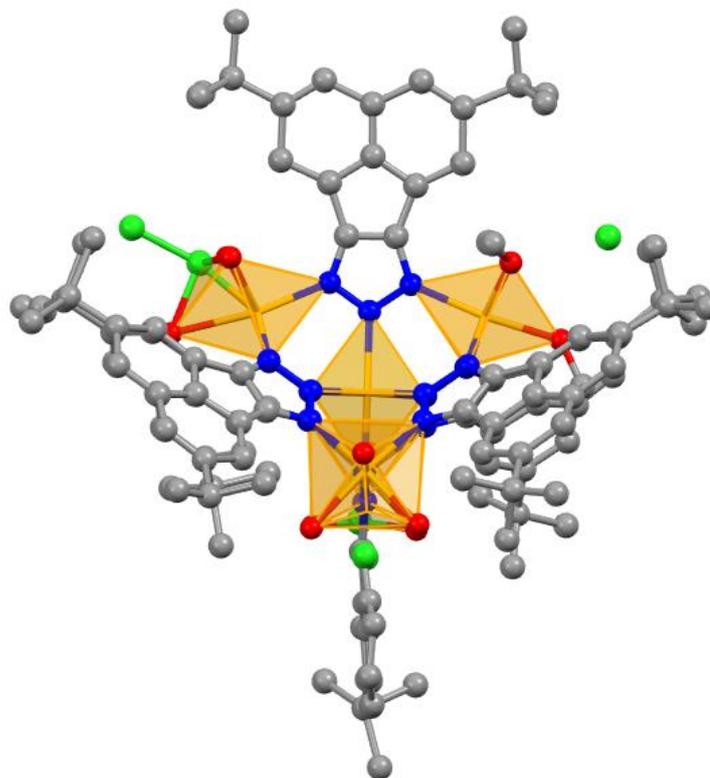


Abbildung 40: Kuratowskieinheit von #23. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Aufgrund der Farbänderung der Kristalle nach der Synthese und nach der Umfällung ist davon auszugehen, dass sich bei der Umfällung der Verbindung in einem anderen Lösungsmittel die Koordinationsumgebung des Kobalts ändert. Während trigonal bipyramidal oder tetraedrisch umgebenes  $\text{Co}^{2+}$  meist eine rote bis pinke Farbe zeigen, sind oktaedrische Komplexe oft grün. So ist auch makroskopisch sichtbar, dass das kleinere und polarere Lösungsmittel MeOH die Koordinationsumgebung bei Einlagerung in den Kristall deutlich verzerrt und so die Farbe der Verbindung sich ändert.

Im Gegensatz zu den Kuratowskikomplexen mit Zink als Zentralatom ist der Komplex mit Cobalt deutlich instabiler gegen thermische Einflüsse. Während die Zinkkomponenten bei ca. 200 °C vom Lösungsmittel befreit werden und danach immernoch kristallin sind, zeigt die TGA bei ca. 250 °C zusätzlich einen weiteren und deutlich größeren Massenverlust. Beim nächstgelegenen Plateau bei ca. 400 °C ist die Verbindung nicht mehr kristallin, sondern geht direkt in den nächsten steilen Massenverlust über, bei dem auch die Liganden zersetzt werden. Dieses Verhalten lässt sich auch in einer verringerten thermischen Stabilität der entsprechenden MOFs wiederfinden. So sind Co-MFU-4l<sup>[80]</sup> und cobaltausgetauschtes CFA-1<sup>[77]</sup> weit weniger stabil als ihre Zinkanalogon.

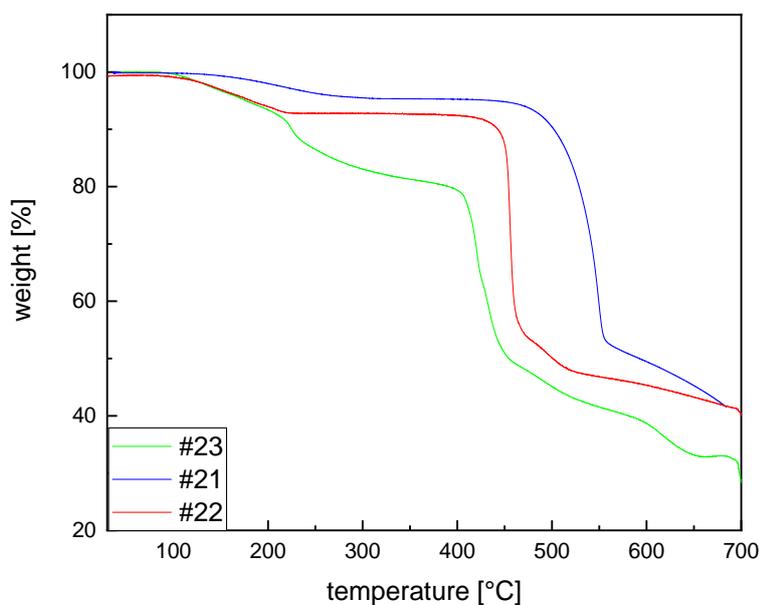


Abbildung 41: Gegenüberstellung von thermischen Stabilitäten der Kuratowskikomplexe #21 (blau), #22 (rot) und #23 (grün) gemessen mit TGA.

Nachdem das reine Verknüpfungsmuster des Liganden mit dem unterschiedlichen Metallzentrum als Kuratowskieuinheit bewiesen wurde, werden auch bei diesem Komplex die photophysikalischen Eigenschaften aufgezeichnet. Das UV-VIS Spektrum der Verbindung #23 zeigt die gleichen Absorptionen wie die vorangegangenen Verbindungen #22. Lediglich eine zusätzliche Absorption bei 605 nm ist durch die grüne Farbe der Kristalle bedingt (Abbildung 42).

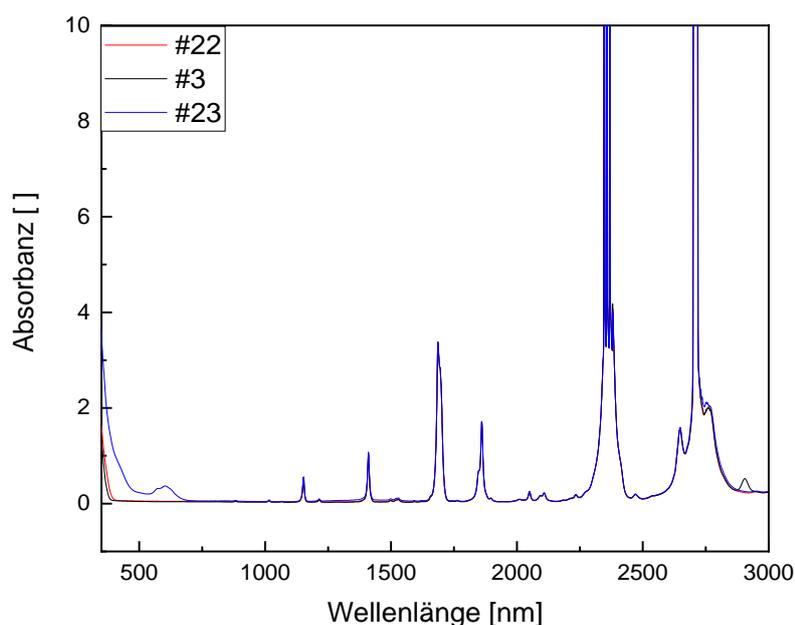


Abbildung 42: Vergleichendes UV-VIS-Spektrum des Liganden #3 (schwarz) und den daraus resultierenden Komplexen #22 (rot) und #23 (blau).

Bei der Ermittlung der Fluoreszenzeigenschaften wird allerdings ersichtlich, dass bei diesem Komplex trotz ähnlicher Anregungswellenlänge bei 281 nm kaum eine Emission auftritt. Zwar kann das lokale Emissionsmaximum bei 460 nm festgelegt werden, jedoch ist das Grundrauschen im Vergleich zu der Signalintensität erheblich (vgl. Abbildung 213) und daher kann eine Quantenausbeute sowie die Fluoreszenzlebenszeit nur abgeschätzt werden. Sie betragen in Lösung ca. 0,21 % und 3,32 ns. Entweder das unterschiedliche Metallzentrum oder das bei der Umkristallisation ausgetauschte koordinierte Lösungsmittel quenchen jegliche Fluoreszenz.

### Zusammenfassung

In einer zusammenfassenden Gegenüberstellung der gesamten photophysikalischen Eigenschaften der Komponenten-Paare #1 und #21 sowie #3 und #22 ist eindeutig zu erkennen, dass zwar alle Verbindungen mit einer ähnlichen Wellenlänge angeregt werden können, aber je nach Größe des aromatischen Systems unterschiedliche Emissionen zeigen. Die Emission des größeren aromatischen Systems (#3 und #22) ist eindeutig rotverschoben. Dies liegt zum einen an einer ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindung bei der Quadrupolbildung des Linkers, sowie an der stärkeren Koordination vom Zentralatom (Zn) mit dem größeren aromatischen System. Durch die bessere Delokalisierung wird das LUMO stärker angehoben und dadurch die Rotverschiebung aufgrund der Koordination stärker.

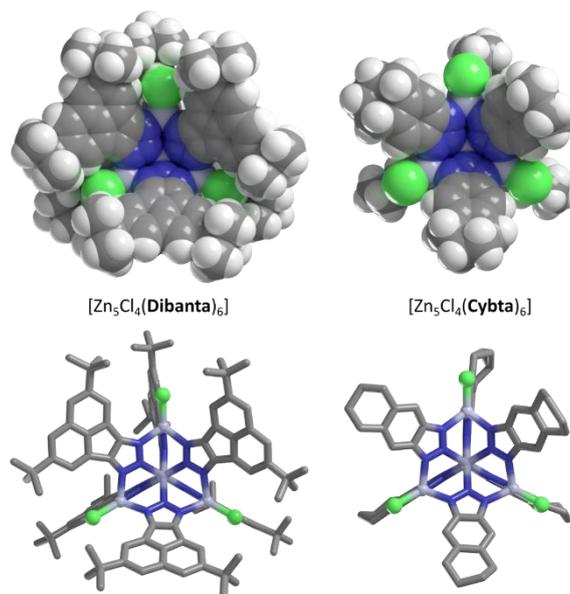


Abbildung 43: Vergleich der Zwischenräume innerhalb der Kristallstruktur von #21 (rechts) und #22 (links).

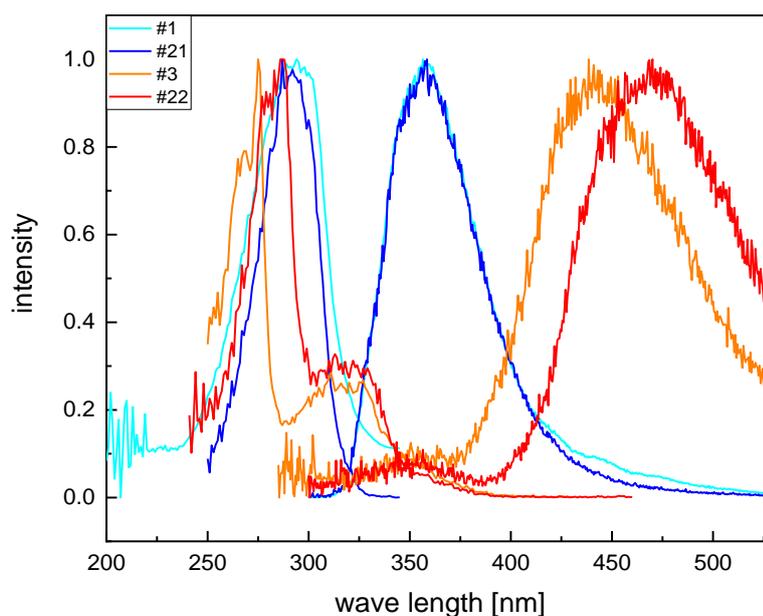


Abbildung 44: Gegenüberstellung der Fluoreszenzverhalten in Lösung von #1 und #21 (hellblau-blau) sowie #1 und #22 (orange-rot)

Während zudem das kleine aromatische System (#1 und #21) unabhängig von ihrer Koordination das gleiche Fluoreszenzverhalten mit der gleichen Fluoreszenzlebensdauer zeigen, ist bei den Verbindungen mit dem größeren aromatischen System (#3 und #22) eine eindeutige Rotverschiebung von ca. 30 nm zu erkennen, wenn der Ligand koordiniert ist (Abbildung 44).

Beim Vergleich der Fluoreszenzlebenszeiten der Komponentenpaare #1 und #21 sowie #3 und #22 muss jeweils zwischen der Fluoreszenzlebenszeiten unterschieden werden, welche in Lösung (Abbildung 45) und welche im Feststoff ermittelt wurde (Abbildung 46). Alle Lebenszeiten im Feststoff sind aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung bei Koordination länger als die in Lösung. In Lösung existiert zudem bei allen Komponenten im Ligand und der Koordinationsverbindung nur ein Relaxationsvorgang mit

genau einer Fluoreszenzlebenszeit. Jeweils Ligand und Koordinationsverbindung mit großem oder kleinen aromatischen System haben eine sehr ähnliche Lebenszeit innerhalb der Messtoleranz, während der Unterschied der Fluoreszenzlebenszeiten zwischen großem und kleinen aromatischen System eindeutig detektierbar ist.

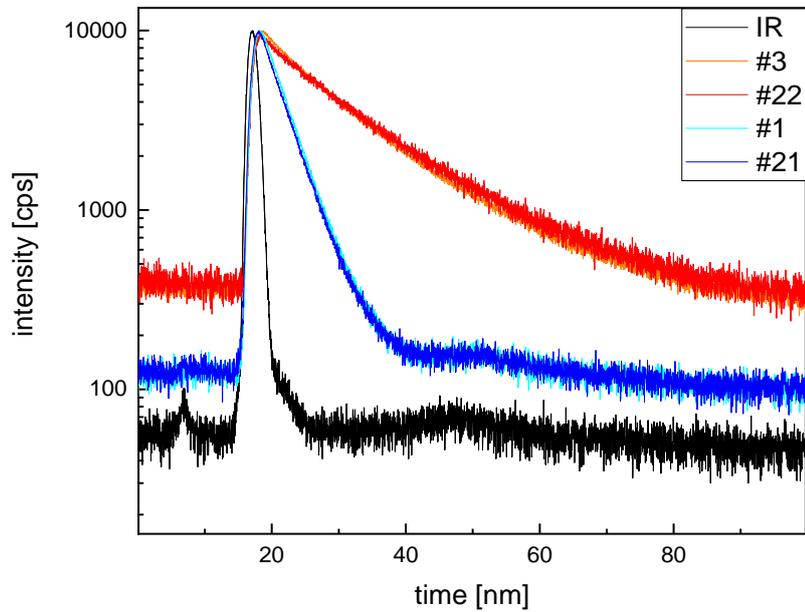


Abbildung 45: Gegenüberstellung der Abklingverhalten in Lösung von #1 und #21 (hellblau-blau) bei 357 nm gemessen sowie #3 und #22 (orange-rot) bei 440 bzw. 470 nm gemessen.

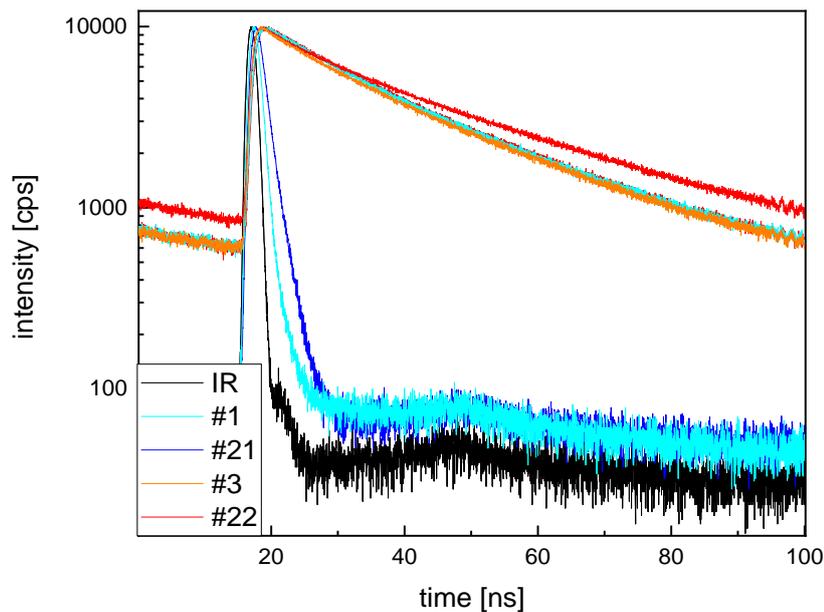


Abbildung 46: Gegenüberstellung der Abklingverhalten im Feststoff von #1 und #21 (hellblau-blau) bei 350 und 450 nm gemessen sowie #3 und #22 (orange-rot) bei 440 bzw. 470 nm gemessen.

Hier hat das größere aromatische System (Komponentenpaar **#3, #22**) mit ca. 10 ns bzw. 14 ns eine mehr als dreimal so große Lebenszeit als das kleinere aromatische System (Komponentenpaar **#1, #21**) mit ca. 3 ns (vgl. Tabelle 4).

Im Feststoff aufgenommen unterscheiden sich die ermittelten Lebenszeiten der Komponentenpaare noch deutlicher. Während das Komponentenpaar **#1** und **#21** bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen (350 und 450 nm) zwei verschiedene Relaxationsvorgänge mit jeweils einer e-Funktion eine Fluoreszenzlebenszeit von 0,55 bzw. 1,28 ns und 18,83 bzw. 19,83 ns zeigt, ergeben sich beim Komponentenpaar mit dem größeren aromatischen System (**#3** und **#22**) bei beiden Emissionswellenlängen (440 und 470 nm) das gleiche Abklingverhalten, die jedoch in zwei e-Funktionen angefüttelt werden muss und daher zwei verschiedene Lebenszeiten angibt. Alle Feststoffe werden mit der selben Anregungsfrequenz von 300 nm angeregt. Jeweils die größere und die kleinere beider Lebenszeiten des größeren aromatischen Systems sind länger als im Vergleich zum Komponentenpaar mit dem kleineren aromatischen System (**#1** und **#21**, Tabelle 4). Auffällig ist jedoch, dass im Vergleich zwischen Ligand und Koordinationsverbindung keine eindeutige Verlängerung oder Verkürzung der Lebenszeit zu erkennen ist. Während beide Lebenszeiten der Koordinationsverbindung mit dem kleineren aromatischen System **#21** länger sind als die vom reinen Liganden **#1**, sind beide Lebenszeiten der Koordinationsverbindung mit größerem aromatischen System **#22** kleiner als die des ungebundenen Liganden **#3**. Da sich die Lebenszeiten des Komponentenpaares **#3** und **#22** deutlicher unterscheidet als die des Komponentenpaares **#1** und **#21**, wird davon ausgegangen, dass ähnlich wie in der Bestimmung der Lebenszeiten in Lösung, die Lebenszeiten des kleineren aromatischen Systems innerhalb der Messtoleranz gleich sind, während die Fixierung des Liganden in der Koordinationsverbindung mit einem größeren aromatischen System zu einer schnelleren Relaxation führen.

Tabelle 4: Gegenüberstellung aller gemessener Fluoreszenzlebenszeiten von **#1, #3, #21** und **#22**.

Verbindung	Lebensdauer in Lösung [ns]	Lebensdauer im Feststoff [ns]	
<b>#1</b>	3,59	0,55	18,83
<b>#21</b>	3,63	1,28	19,83
<b>#3</b>	14,22	3,58	25,92
<b>#22</b>	10,16	2,56	20,83

Aus dieser Gegenüberstellung kann eindeutig geschlussfolgert werden, dass die photophysikalischen Eigenschaften einer Koordinationsverbindung mit der Größe ihrer Liganden sowie mit ihrem Zentralatom und den koordinierenden Lösungsmitteln beeinflusst werden können. So sind die Emissionswellenlängen und Fluoreszenzlebenszeiten des kleineren Liganden **#1** und der dazugehörigen Koordinationsverbindung **#21** immer kleiner als die des größeren Liganden **#3** und dessen Komplex **#22** (Tabelle 2, Tabelle 3). Es ist davon auszugehen, dass auch in einer bifunktionalen Variante, also einem Koordinationsnetzwerk, dieser Zusammenhang beibehalten wird.

Der genaue Einfluss der Koordination auf selbige ist zum einen bei Weitem nicht so groß und zum anderen je nach Kristallstruktur der Koordinationsverbindung unterschiedlich. Hier lohnt sich ein quantenchemischer Einblick, um welche Relaxationsvorgänge es sich genau handelt. So können für zukünftige photophysikalische Anwendungen die benötigten Feinjustierungen am Liganden der Koordinationsverbindung vorgenommen werden. Je nachdem, ob eine bestimmt verschobene Wellenlänge benötigt wird, oder auf die Fluoreszenzlebenszeit Einfluss genommen werden soll, kann dann das aromatische System erweitert oder verkleinert werden.

## 4.2 Untersuchungsergebnisse zu MOFs:

Werden statt der monofunktionellen Liganden für Komplexe bifunktionale Linker verwendet, entstehen als Koordinationsverbindungen dreidimensionale Koordinationsverbindungen bzw. wenn es sich um potentiell poröse Verbindungen handelt, um so genannte Metal-Organic frameworks (MOFs). Besteht das Linkermolekül aus einem Bistriazolot, entstehen oft Gerüstverbindungen mit dem bekannten Kuratowskimotiv, wie z. B. in den im Arbeitskreis Volkmer entwickelten MOFs **MFU-4**, **MFU-4l** und **CFA-1**. Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 beschäftigen sich mit postsynthetischen Modifikationen dieser MOFs mit Kuratowskieinheit. Ziel ist es, durch Variation und Weiterentwicklung der Linker, Metall- oder Anionenaustausch neue Eigenschaften in bekannte MOFs einzubringen, die später besondere und neuartige Anwendungen ermöglichen. In Kapitel 4.2.3 wird zudem ein alternatives Linkermolekül zur leichten Variation von **CFA-1** vorgestellt, der durch eine höhere Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden interessante kristallografische Abweichungen zum eng verwandten **CFA-1** bergen könnte.

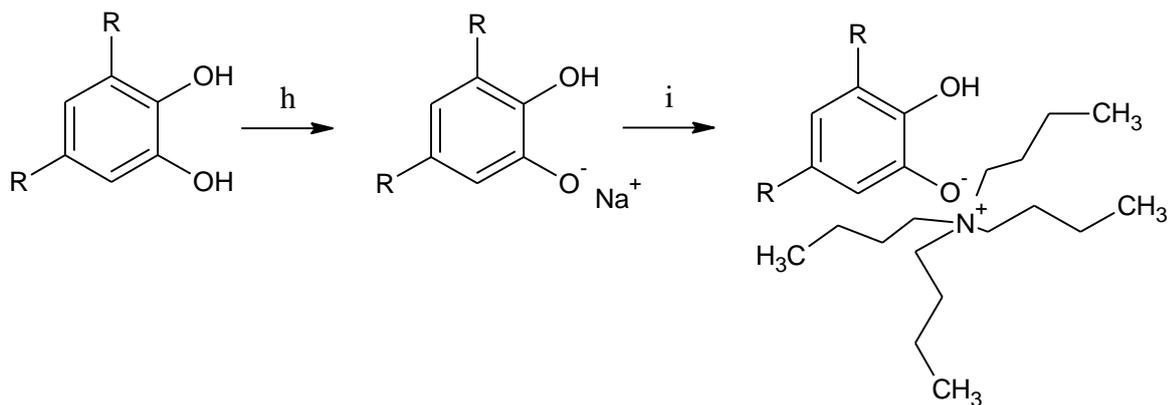
Nicht immer entsteht jedoch bei der Verwendung von Bistriazolaten eine Kuratowskieinheit. Mit dem literaturbekannten Linker H<sub>2</sub>-bibta, kann zum einen das kuratowskibasierte MOF **CFA-1** synthetisiert werden, wird jedoch ein Lösungsmittelzusatz (Propylencarbonat) verwendet, entsteht die in Kapitel 4.2.4 neu vorgestellte Verbindung **#25**. Dieses MOF ist im Gegensatz zu **CFA-1** nicht chiral und bildet eine vollkommen andere SBU aus, obwohl es mit einer sehr verwandten Synthese hergestellt wurde.

Des Weiteren wurde beim Versuch, über den Linker eine robuste chirale Information in ein Bistriazolot-MOF einzufügen eine weitere SBU-Einheit gebildet, die den MAF-Gerüstverbindungen sehr ähnlich ist (vgl. Kap. 4.2.5) Die darauffolgenden Kapitel 4.2.6 und 4.2.7 beschäftigen sich mit der systematischen Entwicklung von chiralen Netzwerken aus Pyrazoleinheiten. Auch hier ergeben sich alternative Baueinheiten, die genau charakterisiert und beschrieben werden.

### 4.2.1 Weiterentwicklung von MFU-4l

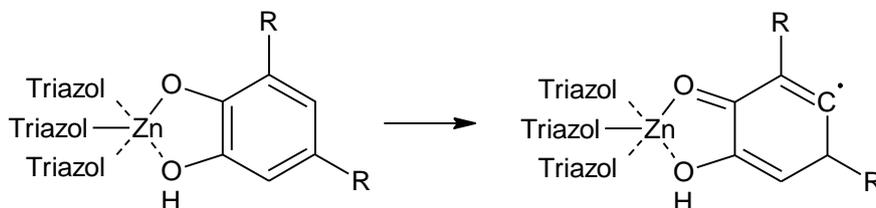
Das erste bistriazolotbasierte MOF mit Kuratowskieinheit, welches im AK Volkmer entwickelt wurde, ist das so genannte **MFU-4**.<sup>[70,151]</sup> Es handelt sich hierbei um ein achirales kubisches MOF mit BBTA-Linkern. Leider ist der Porendurchmesser dieses MOFs aufgrund der geringen Länge des Linkers so gering, dass die Erreichbarkeit von Gastmolekülen für Postmodifikationen und Anwendungsstudien sehr eingeschränkt ist. Daher wurde mit einem verlängertem Linker, dem bis(1H-1,2,3-Triazolo[4,5-b],[4',5'-i])dibenzo[1,4]dioxin (H<sub>2</sub>-BTDD), eine isoretikuläre Version der Gerüstverbindung (**MFU-4l**)<sup>[72]</sup> entwickelt. Dieses MOF zeigt den vollkommen gleichen Aufbau, jedoch einen solch großen Porendurchmesser, dass keine Stofftransportprobleme, weder bei der Postmodifikation am Gerüst selbst, noch den Umsatz von Gastmolekülen im MOF beeinflussen. Aus diesem Grund wird es trotz seiner Achiralität in dieser Arbeit als Modellverbindung für eine postsynthetische Funktionalisierung an MOFs herangezogen.

Dass Austauschreaktionen an Kuratowskieinheiten in MOFs sowohl am Metallatom, als auch mit dem Anion prinzipiell möglich sind, wurde in der Literatur hinreichend bewiesen.<sup>[78,80,127]</sup> In dieser Arbeit wurde jedoch ein weiterführender Ansatz gewählt, funktionelle Gruppen in **MFU-4l** einzubringen. Im Bestreben, hochreaktive MOF-Katalysatoren zu entwickeln, wurde mit einem Anionenaustausch Chlorid gegen Katecholol ausgetauscht (Schema 6), welches mesomeriestabilisiert bidentat an das Zinkatom koordiniert und nach Oxidation an Luftsauerstoff (Schema 7) eine sehr hohe Radikaldichte in die Gerüstverbindung einbringt.<sup>[175]</sup>



Schema 6: Herstellung des **MFU-4l-Kat**. h: NaOH, RT, 30 min, i: Tetrabutylammoniumchlorid, RT, N<sub>2</sub>, R=H, tBu.

Zunächst wurde unter Sauerstoffausschluss mit Natronlauge das Anion des Katechols hergestellt und dann mit Tetrabutylammoniumchlorid das Gegenion ausgetauscht, was zu einem deutlich stabilisierten Tetrabutylammoniumsalz des Katecholats führt (Schema 6). Der Anionenaustausch am MOF wurde dann ebenfalls unter Schlenktechnik in Anlehnung an die Publikation von Volkmer *et al.*<sup>[176]</sup> in einem hohen Überschuss des Salzes durchgeführt. (vgl. Kap. 3.5.5)



Schema 7: Radikalisierung des ausgetauschten Anions an **MFU-4l-Kat**. R= H, tBu.

Eine Oxidation an Luftsauerstoff führt während der Filtration des ausgetauschten MOFs nach der Reaktionsgleichung in Schema 7 zu einem **radikalischen** MOF, dessen Aromatizität durch die freie Beweglichkeit des zusätzlichen Elektrons erhalten bleibt. Daher sollte bei einem Vollaustausch ein leitfähiges MOF erhalten werden.

Die im Schutzgas noch farblosen Kristalle (Abbildung 48a) färben sich nach Sauerstoffeinwirkung tiefgrün bis fast schwarz (Abbildung 48 b). Sind sie zu lange dem Luftsauerstoff ausgesetzt, nehmen sie eine bräunliche Färbung an (Abbildung 47). Es wird angenommen, dass in dieser Verbindung die Radikale abreagiert sind.



Abbildung 47: Sichteindruck der Proben auf dem XRD-Probenträger: links, unausgetauschtes Zn-**MFU-4l**, rechts, katecholausgetauschtes Zn-**MFU-4l-Kat**.

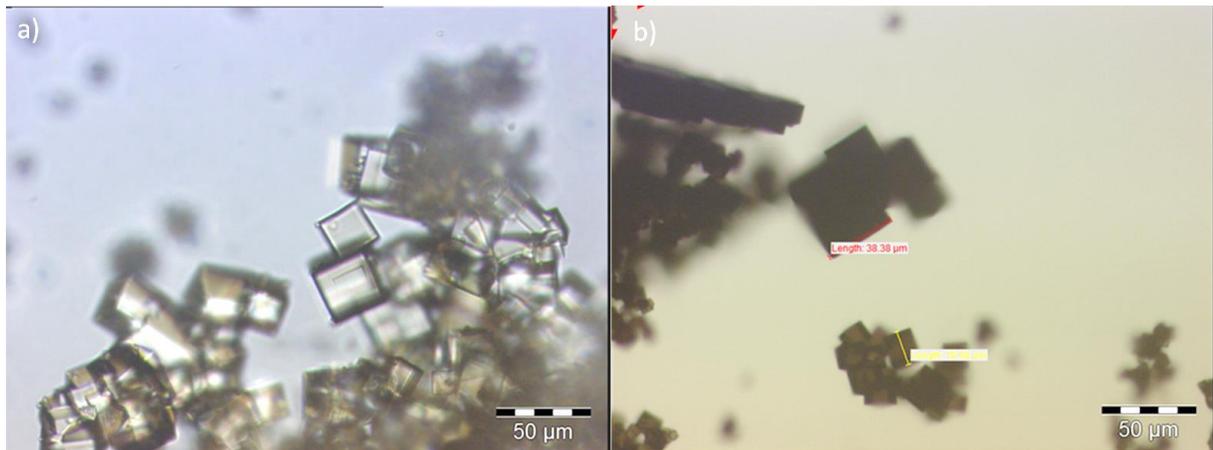


Abbildung 48: a) Einkristalle des Zn-MFU-4l und b) Einkristalle des catecholausgetauschten Zn-MFU-4l an Luft abreagiert.

Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme des selbst hergestellten unfunktionalisierten **MFU-4l** (Abbildung 49, KS-433) mit den Referenzdaten aus der Literatur zeigt eindeutig, dass das gewünschte Material hergestellt wurde. Ein weiterer Vergleich dieser Diffraktogramme mit dem catecholausgetauschten Material zeigt zudem, dass die Kristallstruktur nach dem Austausch vollkommen erhalten bleibt (Abbildung 49).

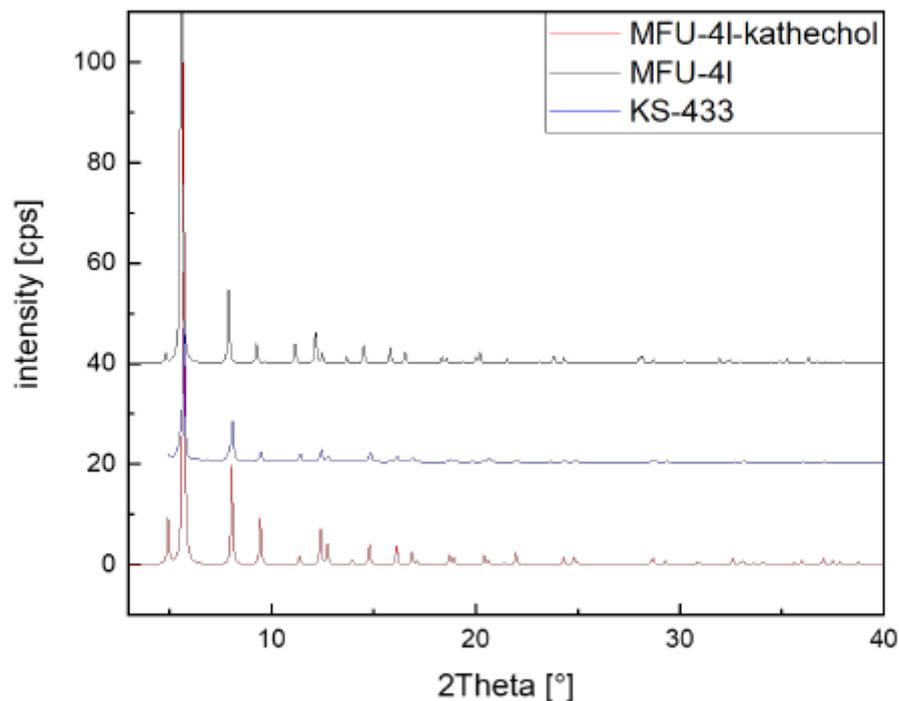


Abbildung 49: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des literaturbekannten **MFU-4l** (schwarz), dem selbst hergestellten **MFU-4l-Kat** (blau, KS-433) und dem simulierten vollausgetauschten **MFU-4l-Kat** (rot).

Um zusätzlich zu beweisen, dass in der vollkommen intakten Kristallstruktur auch die ursprünglichen Chloridanionen wie gewollt gegen Kocateholat ausgetauscht sind, wird der Austauschgrad mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden untersucht: Zum einen kann der grundsätzliche Austausch mit  $^1\text{H-NMR}$  bewiesen werden. **MFU-4l** und catecholausgetauschtes **MFU-4l-Kat** wurde in deuterierter Schwefelsäure aufgelöst und vermessen.

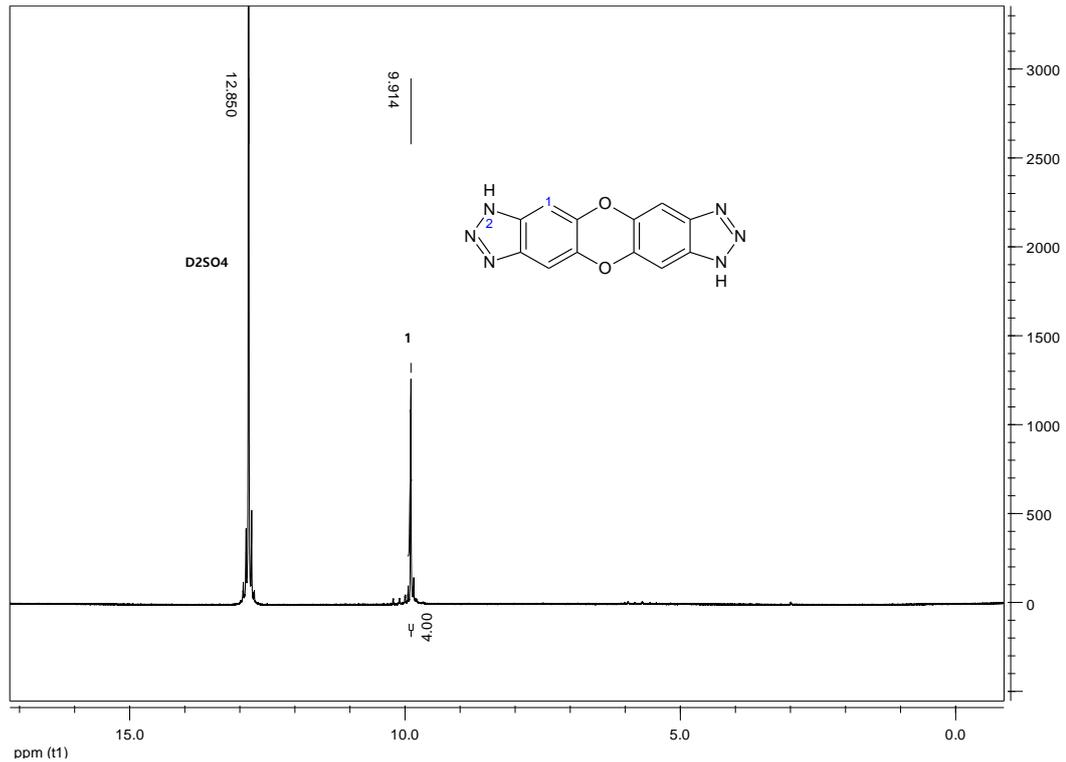


Abbildung 50:  $^1\text{H-NMR}$  von **MFU-4l** (400 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ , 298 K).

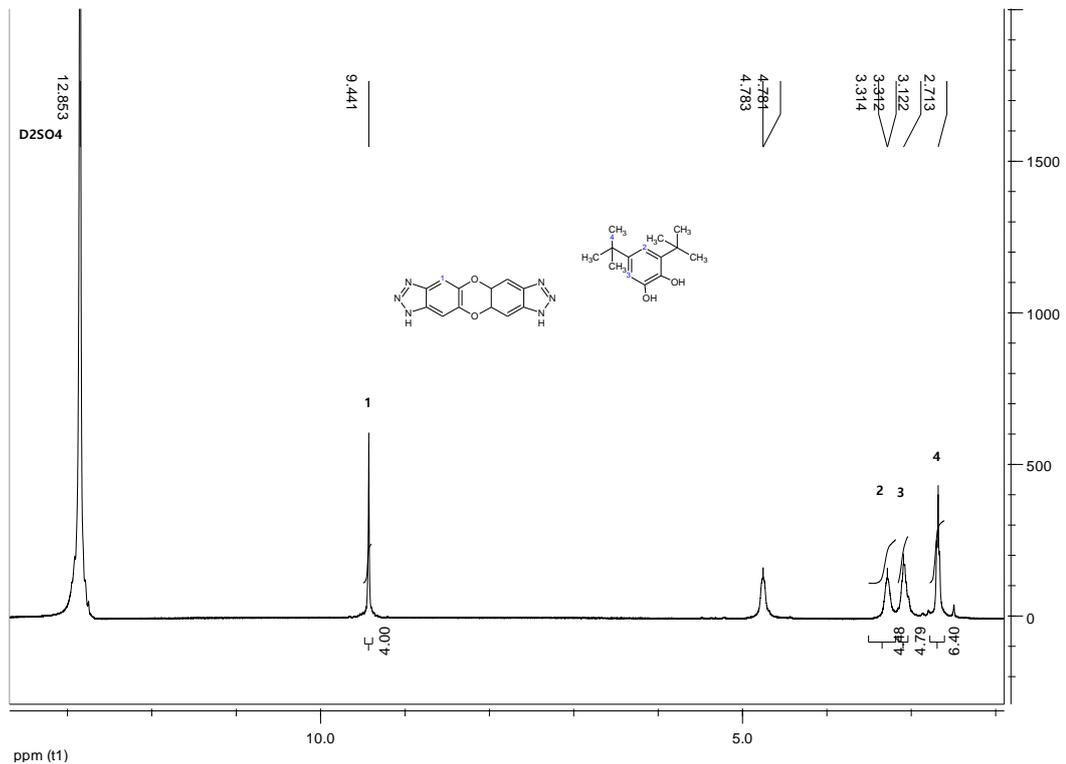


Abbildung 51:  $^1\text{H-NMR}$  von tert-Butyl-katechylisiertem **MFU-4l** (400 MHz,  $\text{D}_2\text{SO}_4$ , 298 K).

Im  $^1\text{H-NMR}$  von reinem **MFU-4l** (Abbildung 50) kann nur ein Signal bei 9,9 ppm dem aromatischen Wasserstoffatom am  $\text{H}_2\text{-BTDD}$ -Linker zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der katechylisierten Komponente (Abbildung 51) vier identifizierbare, aber leider nicht quantifizierbare Peaks. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei den zum Linker  $\text{H}_2\text{-BTDD}$  (9,9 ppm) zusätzlichen drei Peaks um die drei chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffatome am tert-butyl Katechol handelt (Abbildung 51). Die Integrale der Peaks sollten neun zu eins betragen, dies ist jedoch

leider nicht so. Stattdessen weist ein weiterer Peak bei 4,8 ppm auf ein Zersetzungsprodukt des Kathechols hin. Es ist davon auszugehen, dass sich das Katechol beim Aufschluss des MOFs mit Schwefelsäure zersetzt. Daher kann NMR zwar zum Beweis des grundsätzlichen Austauschs, jedoch nicht zur Quantifizierung des Austauschgrades herangezogen werden.

Für eine genaue Bestimmung des Austauschgrades kann bei **MFU-4l** mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) das Metall-Chlorverhältnis untersucht werden. Weil in einem unausgetauschten Kuratowskikomplex immer ein Zink:Chlorverhältnis von 5:4 vorliegt, kann bei Feststellung einer Abweichung von diesem Verhältnis von einem Anionenaustausch ausgegangen werden.

Tabelle 5: Dreifachbestimmung eines mit EDX ermittelter Atomprozentanteil von Zn und Cl bei **MFU-4l-Kat**.

	1	2	3
Zn	62	73	74
Cl	38	27	26

In einem EDX-Experiment wurde eine Dreifachbestimmung des Zink:Chlorverhältnisses einzelner Kristalle in einem katecholausgetauschten **MFU-4l-Kat** durchgeführt. Die in Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass bei einer Messung der einzelnen Kristalle mit EDX eine recht hohe statistische Abweichung resultiert. Bei einer makroskopischeren Betrachtung würden sich diese Unterschiede ausgleichen, jedoch wurde es für dieses Experiment von Vorteil angesehen, die Austauschgrade innerhalb eines Einkristalls einzeln zu betrachten, weil sie sich an unterschiedlichen Punkten im auszutauschenden Pulver befinden können. (An der Oberfläche kann vielleicht besser ausgetauscht werden) Von den ursprünglich 4 Chloratomen in einer Kuratowskiesinheit des **MFU-4l** sind nach dem Austausch mit tert-Butylkatechol noch 3,0-1,75 erhalten.

Dieses Verhältnis kann auch mit FTIR-Messungen bestätigt werden, wenn die Flächen unter den Absorptionsbanden einer Zn-Cl-Schwingung mit einer Schwingung verglichen wird, die nicht vom Austausch betroffen ist. Die charakteristischen IR-Schwingungen aus triazolhaltigen Koordinationsverbindungen sind literaturbekannt.<sup>[151,160]</sup> So gibt die Absorption bei  $372\text{ cm}^{-1}$  die Schwingung einer Zn-Cl-Bindung an.<sup>[153]</sup> Weil die absolute Absorbanz mit der in der Reflexionsmessung in einer ATR-Einheit zugegebenen Menge Substanz zusammenhängt, muss mit der Absorbanz bei  $534\text{ cm}^{-1}$  normiert werden.

Das Verhältnis der Flächen unter den Absorptionsbanden bei  $372\text{ cm}^{-1}$  und  $534\text{ cm}^{-1}$  eines **MFU-4l-Kat** wird mit dem Verhältnis der Flächen unter der Absorptionsbanden von reinem **MFU-4l** verglichen (Abbildung 52).

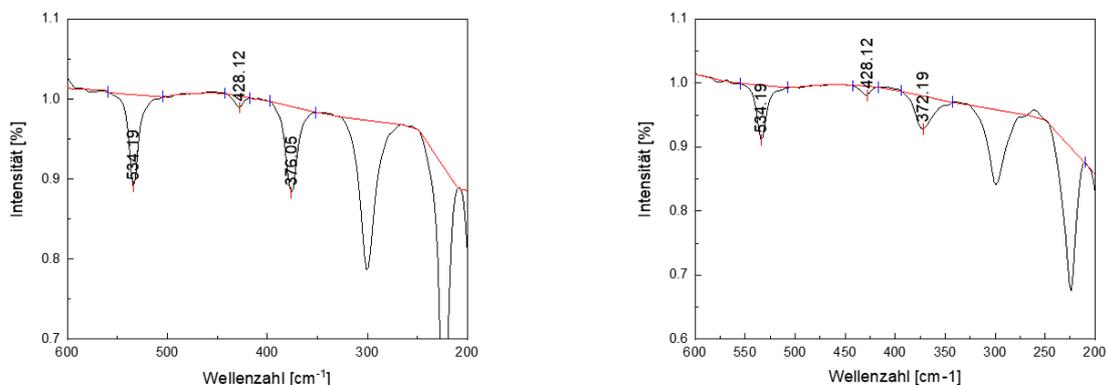


Abbildung 52: FTIR-Spektrum eines **MFU-4l** (links) und eines **MFU-4l-Kat** (rechts).

Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen eine beispielhafte Auswertung der Absorbtionen in Abbildung 52. Wird der Quotient der beiden Flächenverhältnisse mit Dreisatz ins Verhältnis zueinander gesetzt, ergibt sich ein Austauschgrad von 1,12 Katecholen pro Kuratowskieuinheit. Dies liegt im Bereich des mit EDX bestimmten Anteils, jedoch kann wegen statistischer Schwankungen der Einzelmessungen am Einkristall davon ausgegangen werden, dass die makroskopischere Betrachtungsweise mit FTIR zu einem statistisch genaueren Ergebnis führt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde diese Bestimmung an unterschiedlichen IR-Messungen mehrfach durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse schwanken zwischen 1,04 und 1,15 ausgetauschten Katecholen pro Kuratowskieuinheit.

Tabelle 6: Vergleich der Flächen unter den Absorbtionsbanden für **MFU-4l** (links) und katecholausgetauschtem **MFU-4l-Kat** (rechts).

Wellenlänge $\text{cm}^{-1}$	MFU-4l	MFU-4l-Kat
534	-1,45114	-1,05163
372	-1,60149	-0,83539
372/534	1,103608	0,794376349

Auch eine gravimetrische Bestimmung per TGA (Abbildung 53) bestätigt den Anteil des ausgetauschten Katechols in **MFU-4l-Kat**: Eine Einwaage von 4,35092 mg Probe zeigt bei 150 °C- 300 °C einen Gewichtsverlust von 4,580 %, also von 0,19927 mg. Werden die Stoffmengen berechnet und das Verhältnis ermittelt, ergibt sich  $n(\text{Katechol})/n(\text{Rest})=27,3\%$ . Da in einem Kuratowskikomplex maximal 4 Chloridatome ausgetauscht werden können, ergibt sich eine Austauschrate von 1,08 Katechol pro Kuratowski.

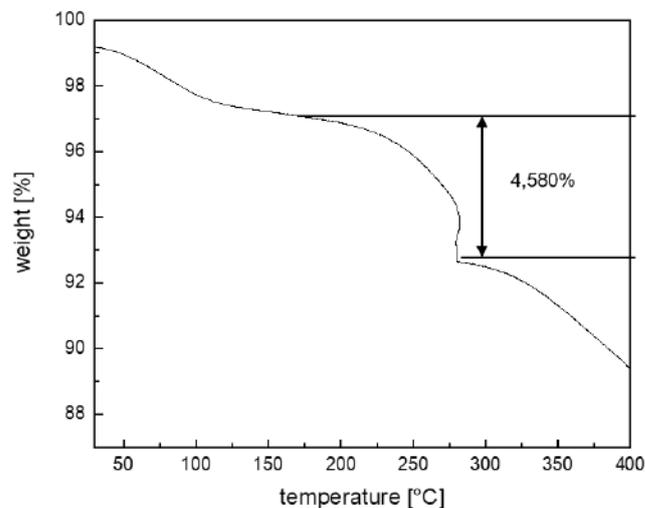


Abbildung 53: Gravimetrische Bestimmung des Katecholanteils eines Katecholausgetauschten **MFU-4l-Kat** mit TGA.

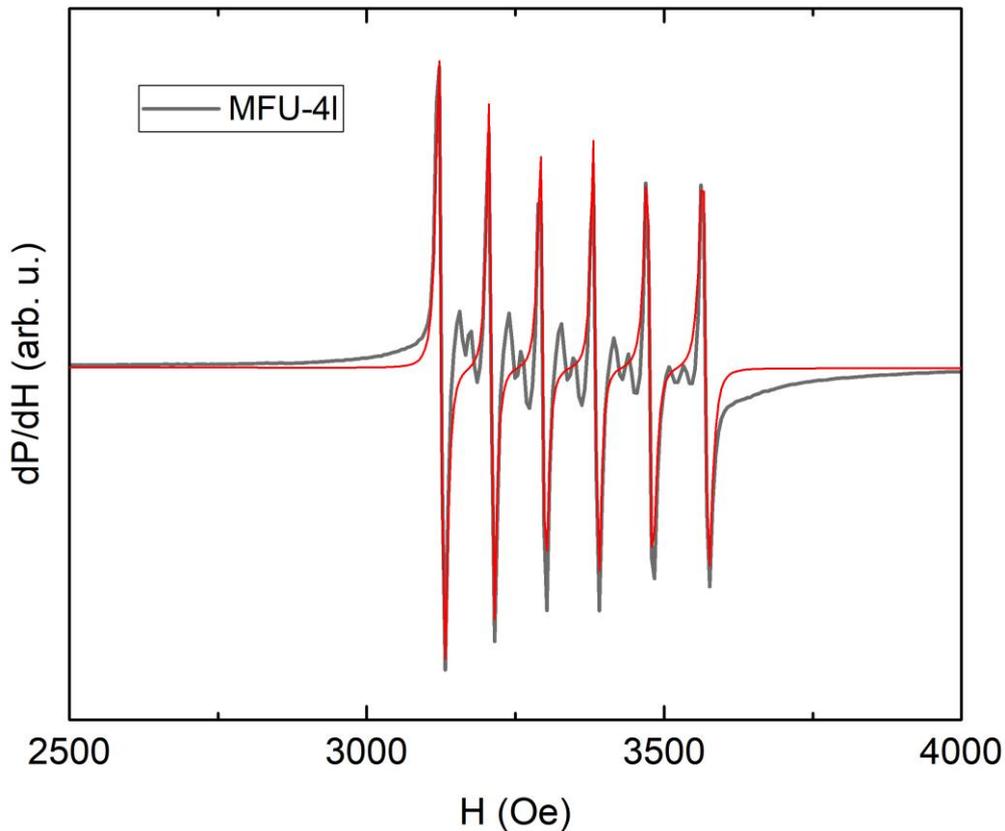


Abbildung 54: ESR-Spektrum von unfunktionalisierten **MFU-4l** bei 5K.

Zunächst soll zum Vergleich ein unfunktionalisiertes **MFU-4l** charakterisiert werden. Das ESR-Signal wurde in mehreren Spektren von 5 K bis 300 K in Schrittgrößen von 5 K vermessen. Das erhaltene Signal ( $dP/dH$ ) in Abhängigkeit zur Magnetfeldstärke ( $H$ ) von **MFU-4l** bei 5 K zeigt Abbildung 54. Es besteht zwischen 3120 und 3570 Oe aus 6 Haupt-Peaks mit einer Halbwertsbreite von 7 Oe und insgesamt 10 kleinere Nebensignalen. Da jedoch die Elektronenkonfiguration des oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten  $Zn^{2+}$ -Ions  $[Ar]3d^{10}$  beträgt, sind alle Schalen mit Elektronen gefüllt oder leer und es wird kein ESR-Signal erwartet.

Tabelle 7: Ergebnisse der Hyperfeinstrukturanalyse von **MFU-4l**.

Peak-Nr.	Hres [Oe]	g-Faktor	$\Delta E$ [ $\mu eV$ ]
1	3126,03	2,14158	0,97505
2	3210,00	2,08556	1,00524
3	3296,57	2,03079	1,03171
4	3385,42	1,97749	1,05459
5	3476,24	1,92583	1,09035
6	3570,14	1,87517	

Es ist bekannt, dass industriell verkaufte Zinksalze oft mit geringen Mengen Mangan verunreinigt sind.  $Mn^{2+}$ -Ionen haben keine vollständig gefüllte Schalen und einen Kernspin von  $I=5/2$ . Daher wird davon ausgegangen, dass die hier gemessenen 6 ESR-Signale von geringen Mangan-Verunreinigungen im Metallsalz stammen, mit denen das MOF hergestellt wurde. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die katecholausgetauschten MOFs daher mit hochreinen Metallsalzen hergestellt. In einer Hyperfeinstrukturanalyse wurden die Hauptsignale mit (abgeleiteten) Lorentzfunktionen gefittet und die so genannte Hyperfeinkonstante ( $\Delta E$ ) mit

$$(5) \Delta E = \Delta B * g * \mu_B$$

errechnet. Hierbei ist  $\Delta B$  der Unterschied zwischen zwei Resonanzfeldern,  $g$  der  $g$ -Faktor und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton. Die Ergebnisse der Hyperfeinstrukturanalyse werden in Tabelle 7 gezeigt. Für die Berechnung wurde ein durchschnittlicher  $g$ -Faktor genutzt und die durchschnittliche Hyperfeinkonstante beträgt  $1,031 \mu\text{eV}$ . Um zu überprüfen, ob sich schon ein ESR-Signal für 3,5-di-tert-Butylkatechol ergibt, wird die Reinsubstanz, welche für den Austausch verwendet wird, vermessen. Folgendes ESR-Spektrum wurde aufgenommen (Abbildung 55):

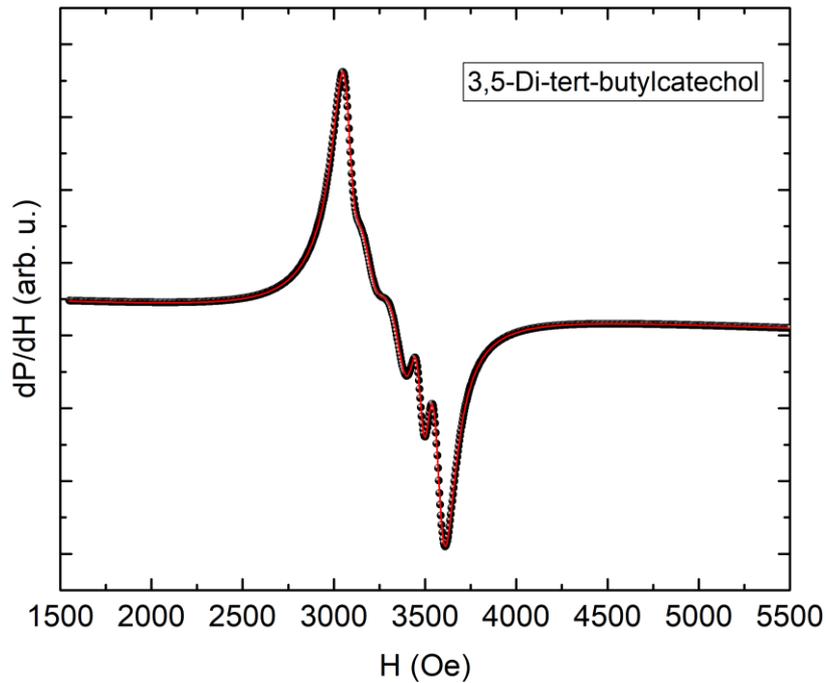


Abbildung 55: ESR-Spektrum des Tert.butyl-Katechol.

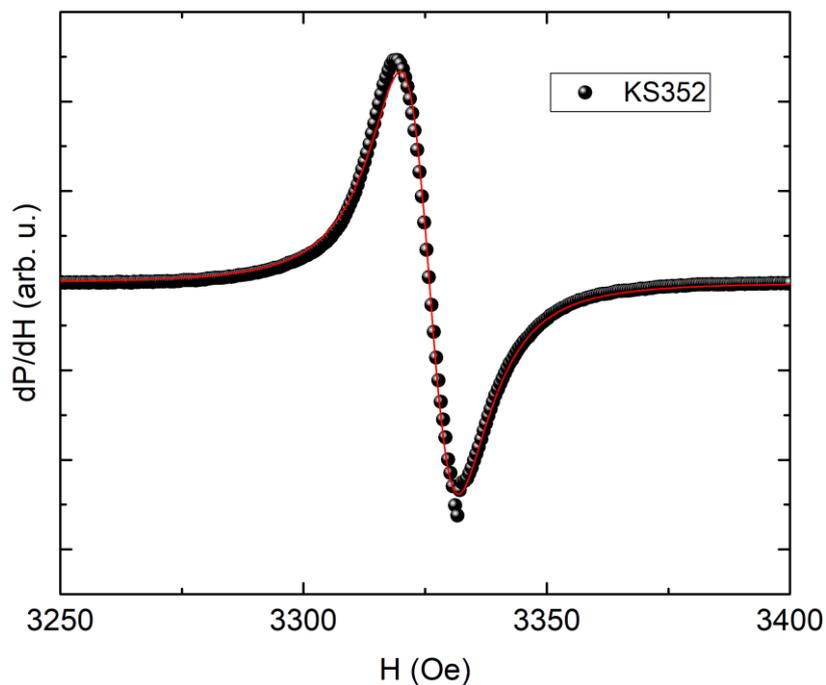


Abbildung 56: ESR-Spektrum des  $n$  MFU-4l-Kat (KS352) bei 5 K.

Auch dieses ESR-Signal zeigt Haupt- und Nebensignale (Abbildung 55). Während die zwei Hauptsignale mit Gauß-Funktionen gefittet wurden, werden die Nebensignale mit sechs (abgeleiteten) Lorentz-Funktionen gefittet. Die Nebensignale resultieren wieder aus einer Mangan-Verunreinigung und stammen vermutlich von der Probenvorbereitung anderer Proben, deren Manganverunreinigung sich daraufhin verschleppt hat. Die Gesamtauslenkung des Signals ist ausgesprochen gering. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich beim unausgetauschten Katechol nicht um ein Radikal handelt.

Im Gegensatz dazu ist das ESR-Signal der katecholausgetauschten MOF-Verbindung ca. 300 mal intensiver als die bisherigen (Abbildung 56). Weil im ausgetauschten **MFU-4l-Kat** die gleiche Elektronenkonfiguration wie dem unausgetauschten **MFU-4l** herrscht, wird von der Gerüstverbindung an sich kein Signal erwartet. Stattdessen sollte ein radikalisiertes Katechol eine einzelne scharfe Lorentzlinie zeigen. Das in Abbildung 56 gezeigte ESR-Spektrum zeigt im Großen und Ganzen das erwartete Linienmuster mit zwei Peaks bei 3325 Oe und einer Halbwertsbreite von ca. 10 Oe. Das gesamte Spektrum kann mit einem polynomischen Fit angenähert werden, während die einzelnen Signale mit einer (abgeleiteten) Lorentz-Funktion gefittet werden. Diesmal werden im ESR-Spektrum keine kleineren Nebensignale angezeigt. Lediglich eine rechnerisch ermittelbare einseitige Anisotropie rechts stellt eine leichte Abweichung zum optimalen Verhalten dar.

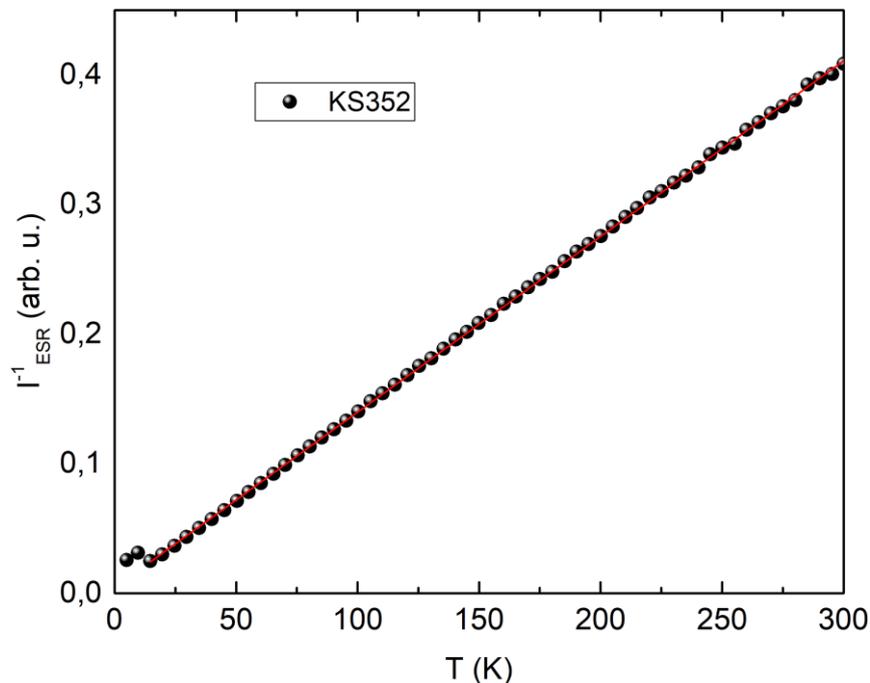


Abbildung 57: Veranschaulichung des Curie-Weiss-Gesetzes von katecholisiertem **MFU-4l-Kat** (KS352) durch Auftragung der inversen Lorentzintensität gegen Temperatur.

Diese kann mit einer leichten Abweichung in der Umgebung der Radikale erklärt werden. Bei einem durchschnittlichen Austauschgrad von ca. einem Katechol pro Kuratowskieweinheit resultiert eine nicht ganz gleichmäßige Verteilung der Radikale und somit leicht unterschiedliche Signale und ein nicht-uniformes Zeemansplitting. Die Anisotropie in dieser Messung ist allerdings mit bloßem Auge kaum zu erkennen und kann daher für dieses Beispiel vernachlässigt werden.

Um die Übereinstimmung des hier dargestellten Verhaltens mit dem Curie-Weiss-Gesetz darzustellen, wird in Abbildung 57 die inverse Intensität der Lorentz-Funktion mit der Temperatur aufgezeichnet. Das temperaturabhängige Verhalten entspricht dem vorhergesagten Verhalten bis auf eine kleine Anomalie bei sehr kleinen Temperaturen (10 K). Die Curie-Temperatur ( $\Theta_{cw}$ ) beträgt -2,4 K und bestätigt damit das Material wie erwartet als durchgängig paramagnetisch. Der berechnete g-Faktor beträgt 2,0052 und liegt damit nahe am Literaturwert für ein einzelnes Elektron mit 2,0023. Dieses

Ergebnis wurde bei unabhängigen Proben reproduziert und wird daher als Bestätigung angesehen, dass es sich wie erwartet um ein Radikal handelt.

Um die Radikaldichte im MOF zu bestimmen, wird das erhaltene Signal mit der Signalintensität von eingewogenem 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) als Vergleichsverbindung verglichen. Hier ist bekannt, dass genau ein Radikal pro Molekül vorliegt und so kann mit der bekannten Molmasse die erhaltene Signalintensität pro Gewichtseinheit berechnet und mit der Signalintensität des MOFs in Bezug gesetzt werden. Mit dieser Berechnung erhalten wir als maximalen Austauschgrad für **MFU-4l-Kat** (KS352) einen Austauschgrad von ca. einem Radikal pro Kuratowskieweinheit, also ein viertel der theoretisch maximal austauschbaren Anionen. Obwohl der mehrfach bestimmte Austauschgrad ungefähr mit dem bestimmten Radikalgehalt übereinstimmt, wird empfohlen, die Filtration und das damit verbundene Inkontaktkommen des MOFs mit dem Luftsauerstoff zu kontrollieren, um den optimalen Punkt der Oxidationsreaktion abzuspannen. Dies ist jener, an dem zwar alle Katechole radikalisiert sind, aber noch nichts abreagiert ist. Die Optimierung der Austausch- und Oxidationsreaktion und damit ebenso der Radikaldichte im Material, soll in Zukunft mein Kooperationspartner in diesem Themengebiet, Marcel Hirrlinger, übernehmen.

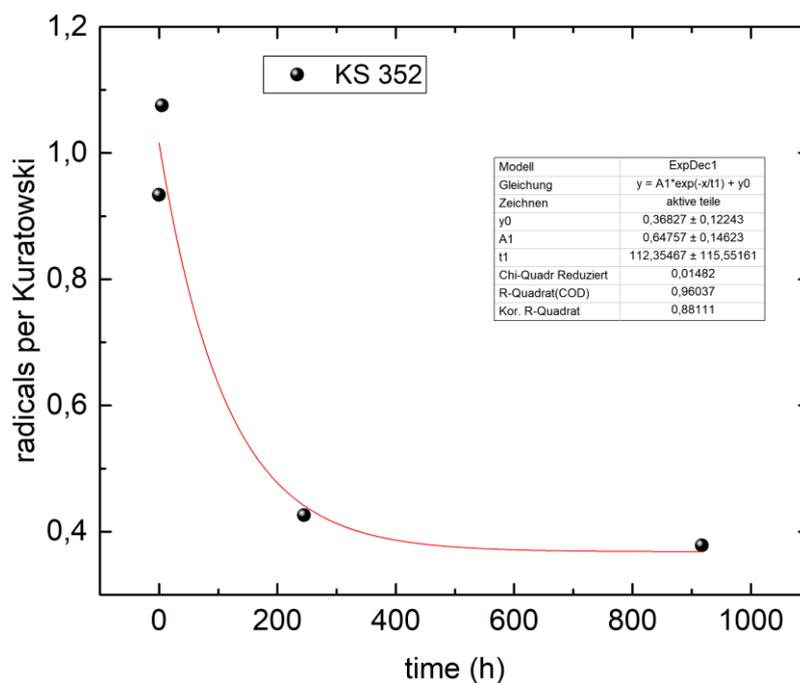


Abbildung 58: Zeitabhängige Radikalanzahl in einem **MFU-4l-Kat** (KS352).

Um die Optimierung der Radikalidichte möglichst optimal durchführen zu können, sind tiefgehendere Kenntnisse über den Deaktivierungsvorgang vonnöten. Um diese zu erlangen, wird mit mehreren Radikaldichtebestimmungen innerhalb von 1000 Stunden die Halbwertszeit einer unter Schutzgas gelagerten Probe von **MFU-4l-Kat** bestimmt. Die bestimmten Radikaldichten in Abhängigkeit des Probenalters wird in Abbildung 58 gezeigt. Die Probe wurde direkt nach der Synthese unter Schutzgas (He) abfiltriert und in einer Glasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Der Zeitpunkt der ersten Messung wurde somit als Nullpunkt definiert und zeigt die Radikaldichte von ca. einem Radikal pro Kuratowskieweinheit. Obwohl die Probe direkt nach der Synthese unter Schutzgas gelagert wurde, fällt nach der Messung die Radikaldichte stark ab. Dies wurde mit einem polynomischen Fit verdeutlicht, der jedoch eine kleine Ungenauigkeit bei 5 h zeigt. Weil das Signal von DPPH extrem scharf ist, fällt es schwer, dieses genau anzufitten und macht die Messung enorm fehleranfällig. Dennoch kann mit angemessener Bestimmtheit angenommen werden, dass schon nach ca. 112 h die Hälfte aller Radikale

abreagiert sind. Im weiteren Verlauf nähert sich die Radikaldichte einem endgültigen Wert von ca. 0,4 Radikalen pro Kuratowskieweinheit an.

Um die Halbwertszeit dieser Radikaldichte zu verlängern, wird der Versuch unternommen, das am Katechol lokalisierte Radikal zu stabilisieren. Eine bewährte Methode dafür ist die Verwendung von tert-Butylresten, daher wird ein analoger Austausch an **MFU-4l** mit 3,5-Di-tertbutylcatechol durchgeführt (KS422). Das resultierende ESR-Spektrum der Verbindung **MFU-4l-TbuKat** ist in Abbildung 59 gezeigt. Das Signal ähnelt dem Ergebnis des vorigen Experiments (Abbildung 56).

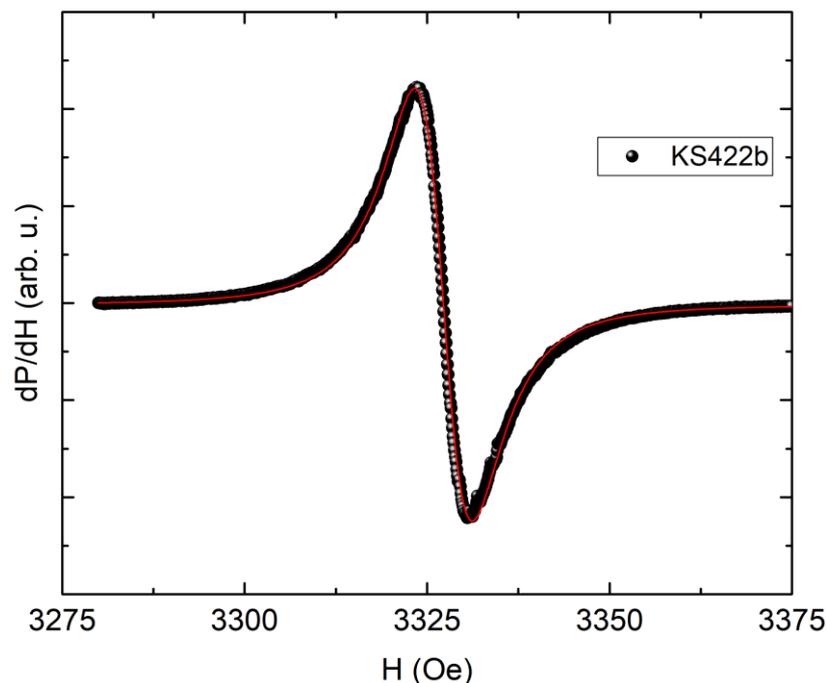


Abbildung 59: ESR-Spektrum von **MFU-4l-TbuKat** (KS422) bei 5 K.

Weil sich auch bei dieser Verbindung die Elektronenkonfiguration am Zentralatom nicht zum unausgetauschten **MFU-4l** ändert, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass das hier gezeigte ESR-Signal von einer Radikalisierung am Katechol herrührt. Bei dieser Verbindung kann bei 3327 Oe eine einzelne abgeleitete Lorentz-Funktion mit einer Halbwertsbreite von 6 Oe angefitet werden, was die enorme Ähnlichkeit zum reinen **MFU-4l-Kat** bestätigt. Auch hier kann mit einer Auftragung der inversen Intensität gegen die Temperatur das Curie-Weiss-Gesetz bestätigt werden ( $\Theta_{cw} = -0,3$  K) und ein g-Faktor von 2,00673 bestimmt werden, der recht nah an dem Literaturwert für ein Elektron liegt.

Ähnlich wie für **MFU-4l-Kat** wurde für **MFU-4l-TbuKat** der zeitliche Verlauf der Radikalanzahl aufgenommen. Allerdings wurde hier nur knappe 700 h mit deutlich mehr Datenpunkten ein genauerer Verlauf untersucht (Abbildung 60). Die frische Probe **MFU-4l-TbuKat** hat ähnlich zum vorigen Experiment eine Radikaldichte von ca. einem Radikal pro Kuratowskieweinheit. Im Gegensatz zu diesem zeigt sich allerdings ein deutlich verlangsamter Radikalverlust, sodass nach ca. 700 h immernoch ca. 0,7 Radikale pro Kuratowskieweinheit vorhanden sind. Hier kann nun nicht wie in Abbildung 58 ein exponentieller Verlust der Radikalanzahl angenommen werden, weil sich auch nach vielen Stunden Experimentdauer die Radikaldichte keinem Endwert annähert. Stattdessen scheinen die ermittelten Radikalanzahlen stark zu schwanken und immerweiter abzusinken. Nach 700 h wurde das ESR-Spektrometer benötigt und das Experiment musste abgebrochen werden. Dennoch kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass ein Austausch mit 3,5-di-tert-Butylcatechol genau so gut funktioniert wie mit einem unfunktionalisiertem Katechol und die Radikale deutlich besser stabilisiert sind.

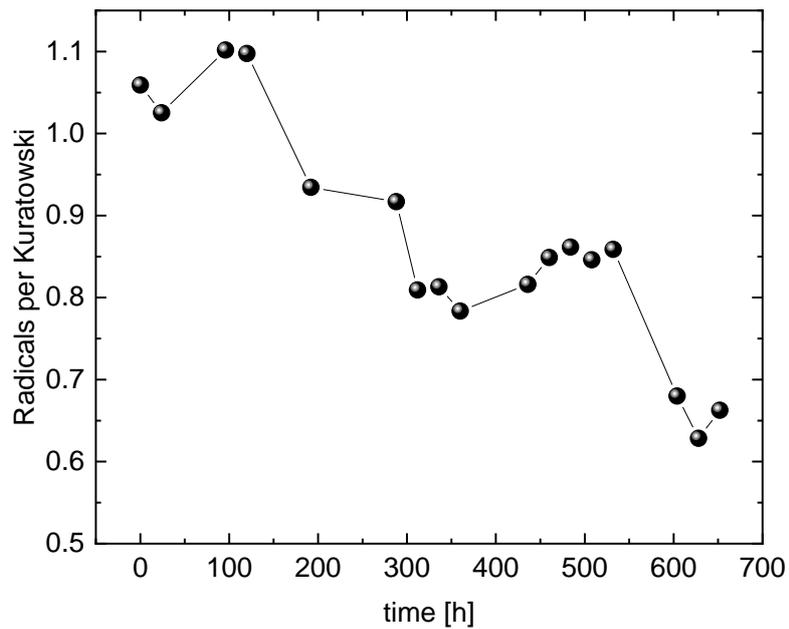


Abbildung 60: Zeitabhängige Radikalanzahl in MFU-4l-TbuKat (KS422).

Eine weitere Möglichkeit, den Austauschgrad mit Katechol zu bestimmen ist die Bestimmung über die Besetzungsdichte in einer Einkristallstrukturanalyse. Weil die Einkristalle des MFU-4l auch in der bisherigen Literatur insgesamt recht klein und damit knapp nicht groß genug für eine Einkristallstrukturanalyse waren, wurde der direkte Aufbau eines katecholausgetauschten Kuratowskikomplexes in der Bauart #21 untersucht. In einem Austausch wie in Kap 3.5.5 beschrieben, wurde der kristallisierte Komplex #21 mit dem Tetrabutylammoniumsalz des Katecholats ausgetauscht. Es entstehen große Einkristalle, die wie in Abbildung 61 zu sehen, schon die bekannte Grünfärbung (Abbildung 61). Sie werden bis zu 150  $\mu\text{m}$  groß und können so problemlos in einer Einkristallstrukturanalyse unter Schutzgas untersucht werden.

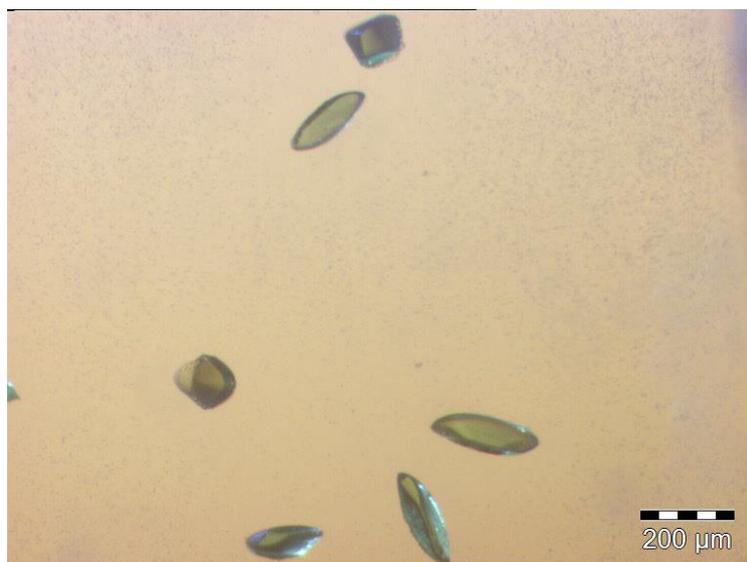


Abbildung 61: Katecholausgetauschter Kuratowskikomplex.

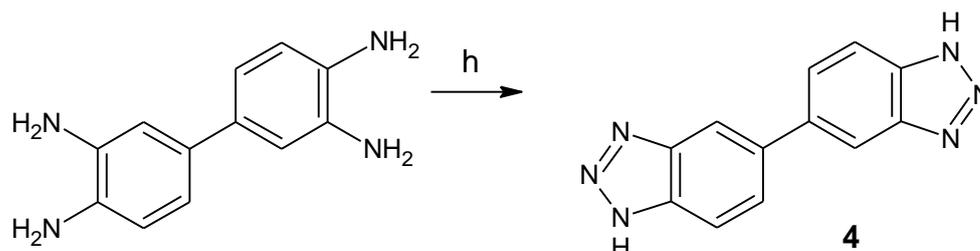
Diese Probe wurde jedoch zunächst nur mit ESR auf ihren Katecholgehalt untersucht. Weil sie nur einen sehr niedrigen Radikalgehalt mit ca. 0,2 Radikalen pro Kuratowskiesinheit enthielten, wurde bisher von der Einkristallmessung abgesehen. Zuerst soll der Austausch optimiert werden, bis ein erheblicher Radikalanteil nachgewiesen werden kann.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Austauschgrad von Katechol gegen Chlorid trotz einer gewissen Messungenauigkeit auf verschiedene Arten (EDX, IR, TGA) bestimmt und die Ergebnisse untereinander bestätigt wurden. Es wurden etwas mehr als eins der insgesamt vier peripheren Chloridanionen pro Kuratowski ausgetauscht. Weiter konnte der Austauschgrad bisher nicht gesteigert werden. Es wäre denkbar, dass trotz einer plausiblen Simulation eines vollkommen ausgetauschten Kuratowskikomplexes, der Austausch weiterer Chloridanionen durch das sterisch größere Katechol energetisch ungünstig ist. Dennoch schafft ein definierter Austausch von einem Katechol pro Kuratowskiesinheit ein faszinierendes neues Material, welches mit ESR-Messungen auf seinen Radikalgehalt sowie die Radikallebenszeit untersucht wurde. Insgesamt wurden mit den hier hergestellten katecholausgetauschten Komplexen und MOFs Materialien hergestellt, in denen eine äußerst hohe Radikaldichte mit ausgesprochen langen Halbwertzeiten lokalisiert ist. In Zukunft sollen die Austauschraten optimiert und weitere Modifikationen vorgenommen werden. Ein ausgetauschtes Zentralatom wie Kobalt könnte bei Vollaustausch zu valenztautomerer Verbindungen führen, sie durchcharakterisiert werden, bis im weiteren Ausblick spannende Anwendungen gefunden werden können. In Frage kommen hier zum Beispiel die Verwendung als Radikalstarter oder verschiedene katalytische Umsetzungen innerhalb einer Gerüstverbindung.

#### 4.2.2 Weiterentwicklung von CFA-1

Nachdem erste katalytische Anwendungen mit **CFA-1** als erstem chiralen Vertreter eines triazolbasierten MOFs mit Kuratowskiesinheit, getestet und als durchaus aussichtsreich bewertet wurden,<sup>[146]</sup> soll das weitere Anwendungspotential von **CFA-1** in dieser Arbeit näher untersucht werden. Für eine spätere großtechnische oder industrielle Anwendung ist es zunächst von großem Interesse, einen größeren Synthesemaßstab zu ermöglichen. Da dies in der Praxis oft zu unerwarteten Problemen geführt hat, soll die Hochskalierung der Synthese zuerst etabliert werden. Hierfür wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit mit Herrn Erich Turgunbajew<sup>[177]</sup> der Einfluss eines größeren Produktionsmaßstabes auf die Qualität des synthetisierten Linkers sowie des gebildeten MOFs untersucht.



Schema 8: Synthese von  $H_2$ -bibta (#3).  $h$ :  $NaNO_2$ ,  $HCl$ ,  $5^\circ C$ ,  $2h$ .

Zunächst wurden große Mengen (mehrere Gramm) des literaturbekannten Linkers H<sub>2</sub>-bibta (#4) leicht abgewandelt zur veröffentlichten Synthese<sup>[77,107]</sup> hergestellt. Um eine Verunreinigung mit Essigsäure, die mit ihrem sauren Verhalten die spätere MOF-Synthese beeinflussen könnte, zu vermeiden, wird die Diazotierung h (Schema 8) in verdünnter Salzsäure durchgeführt. Die Umsetzung weist eine sehr gute Ausbeute von 92 % auf und <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zeigen, dass im Vergleich zur bisherigen Synthese tatsächlich ein saubereres Produkt vorliegt (Abbildung 62).

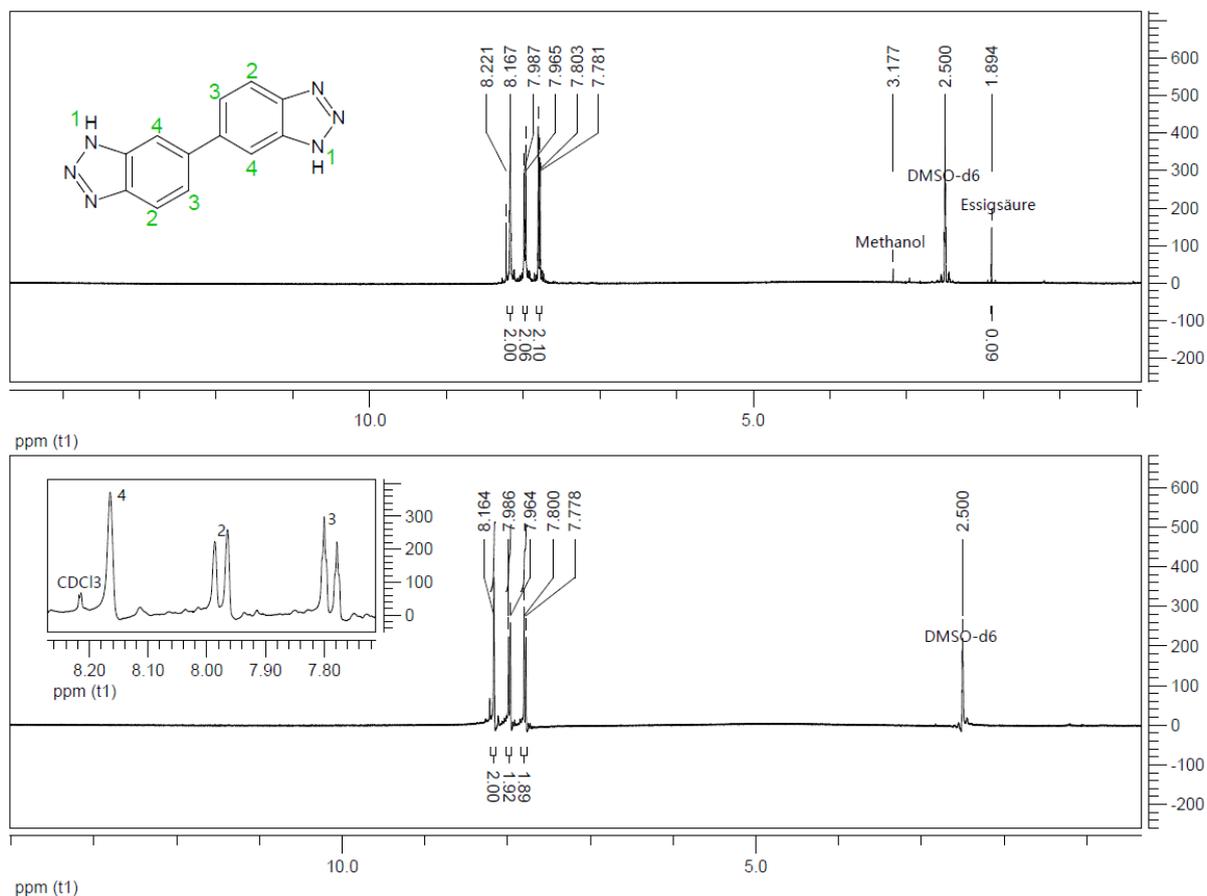
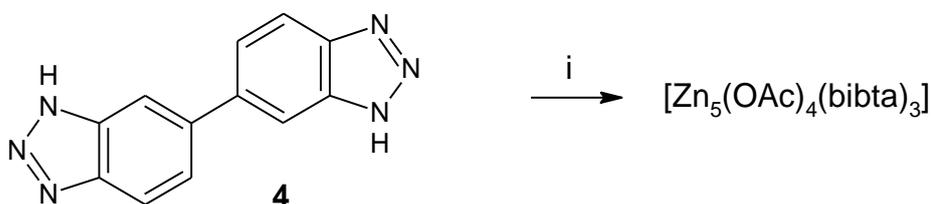


Abbildung 62: Vergleich von #4 nach der Synthese in Essigsäure (oben) und in HCl (unten).



Schema 9: Synthese von CFA-1. i: Zn(OAc)<sub>2</sub>, NMF, 90°C, 3d, 89 %.

Da die Synthese von CFA-1 ausschließlich in NMF stattfindet, welches teuer, sowie umwelt- und gesundheitsschädlich ist, soll für eine hochskalierte Synthese eine möglichst kleine Menge Lösungsmittel verwendet werden. Infolge dessen werden die Synthesebedingungen und Mengenverhältnisse der Literaturvorschrift<sup>[77,107]</sup> beibehalten, die Konzentration der Edukte in NMF jedoch deutlich erhöht. Bei der hochkonzentrierten MOF-Synthese (Schema 9) in großem Maßstab stellt sich heraus, dass sich mit steigender Konzentration des Ansatzes die Größe der gebildeten Kristalle deutlich verringert und sie insgesamt scharfkantiger werden.

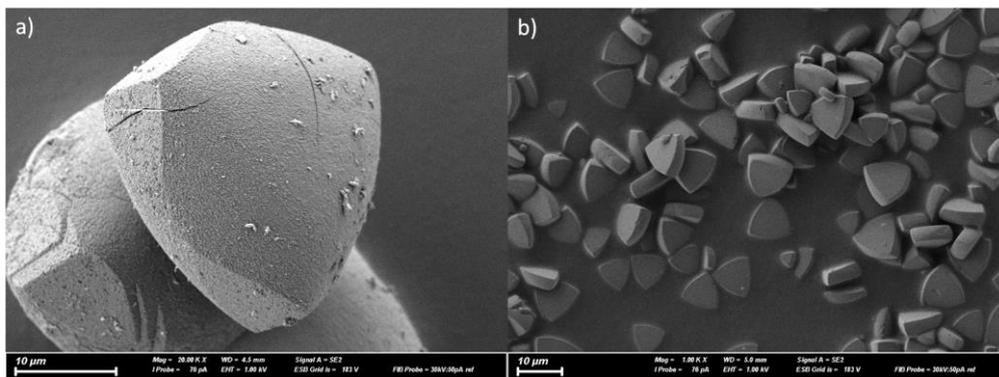


Abbildung 63: Einfluss verschiedener Ansatzgrößen bei der **CFA-1**-Synthese. a) Ansatzgröße nach Schmieder<sup>[77,107]</sup>, b) Batchsynthese mit vierfacher Konzentration im Rundkolben.

Während bei dem Ansatz in der in der Literatur vorgegebenen Konzentration (10 mg  $\text{H}_2$ -bibta und 34 mg  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  auf 4 mL NMF) eher abgerundete Kristalle entstehen, die bis zu 35  $\mu\text{m}$  groß sind (Abbildung 63a), erreicht die vierfache Konzentration nur ca. 10  $\mu\text{m}$  große scharfkantige Kristalle (Abbildung 63b). Hier liegen die Edukte wegen der geringen Lösungsmittelmenge nur noch als Suspension vor, jedoch steigen die Ausbeuten der Synthesen mit steigender Konzentration derart an, dass sogar höhere Ausbeuten als die der Literaturvorschrift (89 %) erreicht werden können (vgl. Tabelle 23). Bei weiterer Vergrößerung auf die 20-fache Konzentration sind die Kristalle lediglich noch 3-4  $\mu\text{m}$  groß. Für eine spätere Anwendung kann diese genaue Steuerung über die Ansatzgröße von Vorteil sein,<sup>[87]</sup> jedoch stellen sie bei einer großtechnischen Herstellung von **CFA-1** auch einige Herausforderungen, weil für einige Anwendungen eine Mindestpartikelgröße erreicht werden muss, die Verwendung von weniger Lösungsmittel aber auch von Vorteil ist. Häufig muss ein Kompromiss zwischen den Vor- und Nachteilen einer Konzentrationserhöhung gefunden werden und eine mittlere Skalierung gewählt werden. Für alle weiteren Charakterisierungen der MOFs wurde ein solcher Kompromiss zwischen Kristallgröße und Menge der verwendeten Chemikalien bzw. Ausbeute gesucht und Kristalle, die aus einer mittleren Ansatzgröße (4 g, 5 mmol  $\text{H}_2$ -bibta), bei vierfacher Konzentration entstehen, ausgewählt. Ansonsten kann die Synthese von **CFA-1** ohne Ausbeutenverlust im Rundkolben bis in den Grammmaßstab hin vergrößert werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (vgl. Abbildung 64) sowie jegliche weitere Charakterisierungsmethoden (TGA, IR, BET vgl. Kap. 6) sind mit den bekannten Ergebnissen identisch und daher wird die hochskalierte Synthese als phasenrein und sauber angesehen.

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass sich MOF-Synthesen, die sonst in einem solvothermalen Ansatz durchaus einige Tage dauern können, in der Mikrowelle aufgrund der direkteren Wärmeübertragung weitaus schneller vonstattengehen.<sup>[87]</sup> Um also eine weitere Effizienzsteigerung durch schnelleres Aufheizen vorzunehmen, wurde der literaturbekannte Syntheseansatz zudem in der Mikrowelle 90 Minuten lang bei einer Temperatur von 90 °C erhitzt. Hier bildet sich eine vollkommen neue Kristallmorphologie mit länglichen hexagonalen Prismen (Abbildung 68c) aus. Röntgenpulverdiffraktometriemessungen (Abbildung 64) belegen, dass es sich bei den stäbchenförmigen Kristallen aus der Mikrowellensynthese um **CFA-1** handelt. Lediglich ein Reflex bei niedrigen Winkeln fehlt, was aber aufgrund der Vorzugsrichtung länglicher Kristalle leicht mit einem Textureffekt erklärt werden kann: Weil die Kristalle im Pulver eher auf der länglichen Seite liegen, wird eine andere Symmetrie vorgetäuscht und einzelne Reflexe (hier  $2\theta = 4,5^\circ$ ) werden verfälscht. Die Einkristallstrukturanalyse legt zudem nahe, dass es sich zwar um die Kristallstruktur von **CFA-1**, aber um eine verzwilligte Phase handelt. Leider konnte der Datensatz noch nicht vollständig gelöst werden.

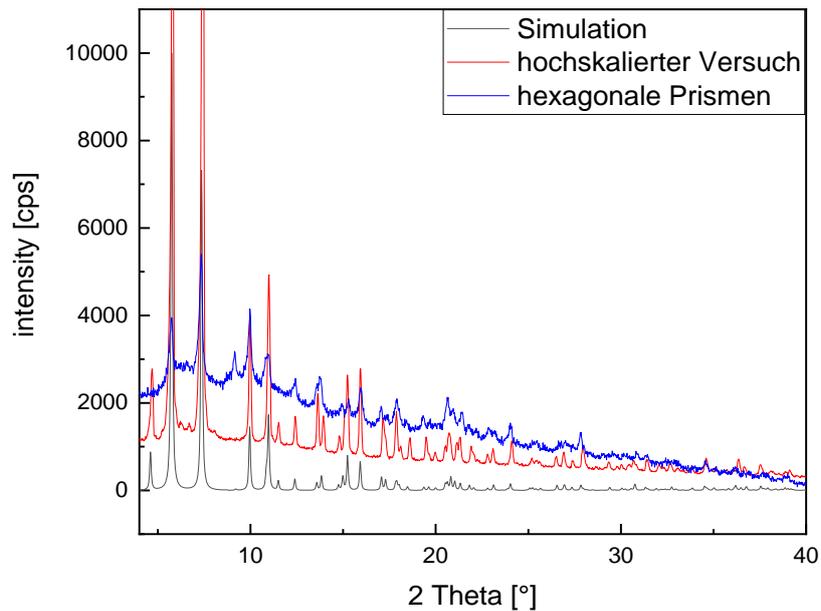


Abbildung 64: Vergleich der Pulverdiffraktogramme aus der simulierten Einkristallanalyse (schwarz), dem hochskalierten Ansatz im Rundkolben (rot) und der Mikrowellensynthese mit hexagonaler Kristallmorphologie (blau).

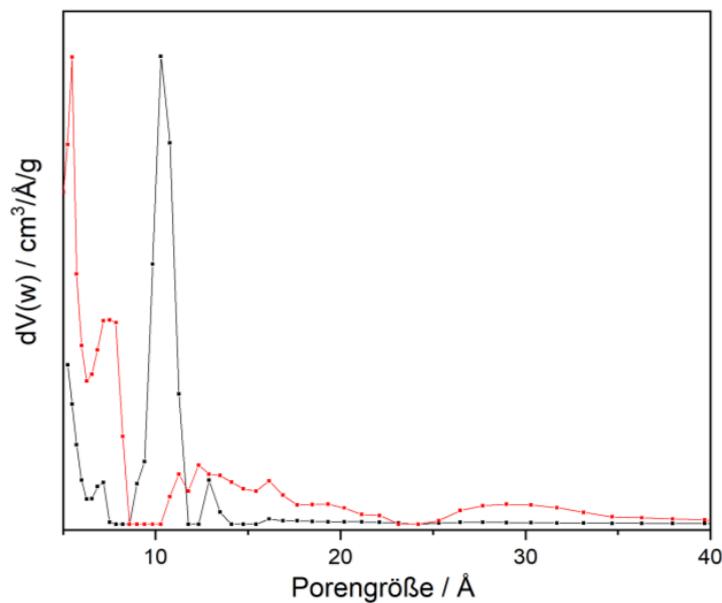


Abbildung 65: Porengrößenverteilung der trigonal (schwarz) und der hexagonal (rot) prismatischen Kristalle.

Eine Physisorptionmessung des stäbchenförmigen **CFA-1** ergibt, dass die Oberfläche  $486 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Damit ist diese innere Oberfläche, verglichen mit dem Literaturwert von  $1965 \text{ m}^2/\text{g}^{[11]}$ , etwa nur ein Viertel so groß. Die Auswertung der Sorptionsisothermen liefert zudem eine uneindeutige Porengrößenverteilung (Abbildung 65). Es sind im Gegensatz zum traditionellen **CFA-1** mehrere Porengrößen zu erkennen, deren hauptsächliche Porengröße mit  $5.5 \text{ \AA}$  deutlich unter der literaturbekannten durchschnittlichen Porengröße von  $10 \text{ \AA}$  liegt. Geringere Porosität kann zum einen mit erheblichen Defekten aufgrund der Verzwilligung erklärt werden und zudem mit amorphen Eduktrückständen in den eigentlich vorhandenen Poren erklärt werden.

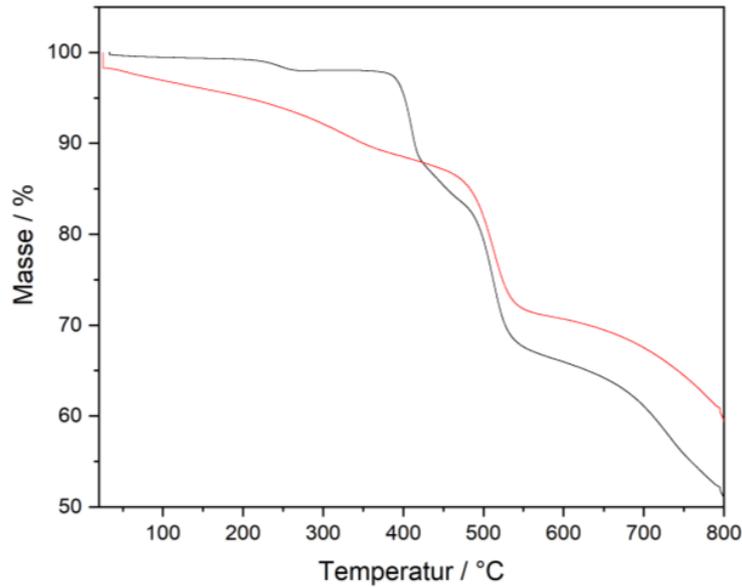


Abbildung 66: TGA der trigonal (schwarz) und der hexagonal (rot) prismatischen Kristalle von **CFA-1**.

Auch der Vergleich der thermogravimetrischen Analysen der trigonal prismatischen (schwarz) und hexagonal prismatischen (rot) Kristalle (Abbildung 66) legt nahe, dass es sich bei beiden Proben um dasselbe Material handelt. Die thermischen Stabilitäten sind exakt gleich, jedoch sind die Gewichtsverluste schwammiger als beim originalen Material. Dieses schwammige Verhalten kann ebenfalls mit hohen Defektanzahlen und mit belegten Poren erklärt werden.

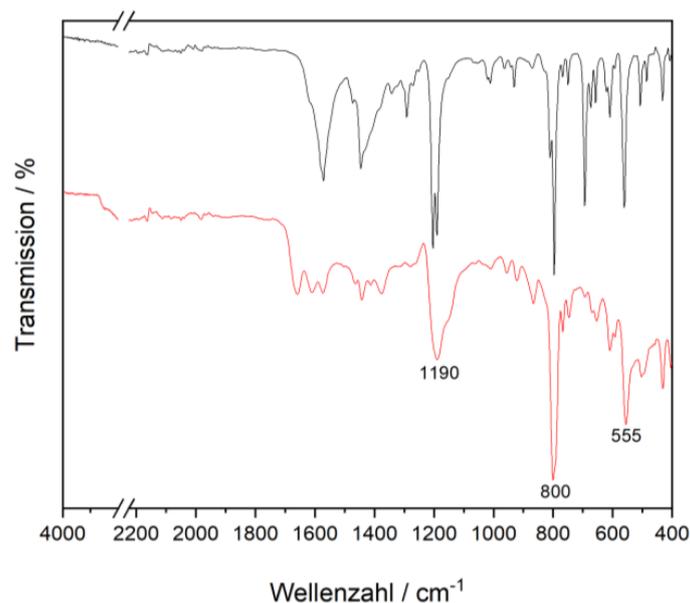


Abbildung 67: FT-IR- Messung der trigonal (schwarz) und der hexagonal (rot) prismatischen Kristalle.

Während sich das Material zersetzt, werden nach und nach die Poren geöffnet und der Inhalt kann nach und nach freigegeben werden. Auch die FT-IR-Messungen (Abbildung 67) beider Materialien zeigen deutliche Ähnlichkeiten. So können die stärksten Transmissionverluste bei beiden Verbindungen bei 555, 800 und 1190 cm<sup>-1</sup> gefunden werden. Dies sind typische Bereiche für eine spezifische bistriazolot-Schwingung (555 cm<sup>-1</sup>)<sup>[77]</sup> out of plane Schwingung im Aromaten (800 cm<sup>-1</sup>)<sup>[100]</sup> und die Zn-Bistriazolot Schwingung (1190 cm<sup>-1</sup>).<sup>[77]</sup> Lediglich die für das Acetat-Anion typischen Schwingungsbanden bei 1446 und 1570 cm<sup>-1</sup> sind deutlich abgeschwächt.

Anhand all dieser Charakterisierungsergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den hexagonalen Prismen um eine verzwilligte Phase **CFA-1** handelt, deren Poren durch die sehr viel schnellere Synthese mit amorphen Eduktresten belegt sind.

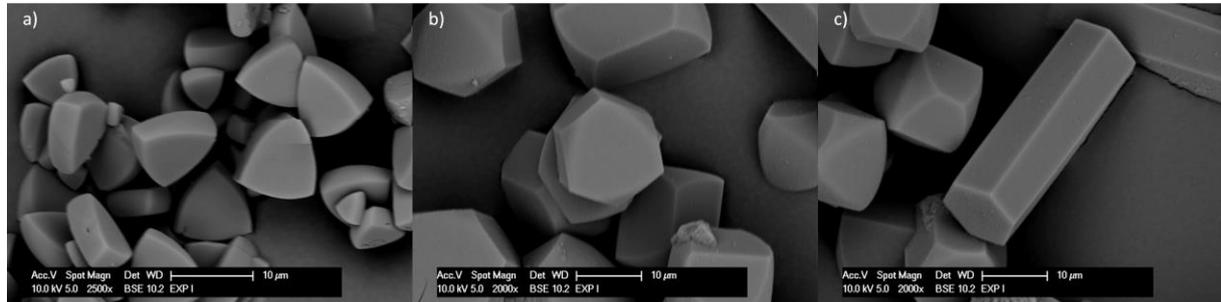


Abbildung 68: Veränderung der Kristallmorphologie von CFA-1 über die Reaktionsgeschwindigkeit.

Ausgehend von einem Basisexperiment in der Mikrowelle (300 W, 65 °C, 90 min, 10 mL) wird immer ein Parameter variiert und die bevorzugten Kristallmorphologien untersucht. Es stellt sich heraus, dass alle Parameter, die eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit verursachen, eher eine hexagonal prismatische Kristallmorphologie bevorzugen. Zu diesen zählen eine höhere Aufheizrate, eine langsamere Impfkristallbildung durch niedrigere Eduktkonzentration, eine höhere Temperatur sowie ein höherer Druck durch eine geringere Füllmenge im Reaktionsgefäß. Tatsächlich können mit systematischer Variation der Syntheseparameter in der Mikrowelle genau die Einflussgrößen bestimmt werden, die zu einem Zwillingswachstum führen bzw. genau der Punkt abgepasst werden, an dem dieses eintritt. In dieser Synthese entstehen Kristalle, an deren Morphologie genau das Überwachen der ursprünglichen trigonal prismatischen Kristalle zu einer hexagonalen Grundfläche zu erkennen ist (Abbildung 68b). Entwickelt sich die hexagonal prismatische Form tatsächlich wie beschrieben aus der ursprünglich trigonal prismatischen Form, sollte auch die neue Kristallmorphologie sich helikal um eine senkrechte Achse drehen. Die REM-Aufnahme aus Abbildung 68c zeigt dies, jedoch konnte der Drehsinn bisher nicht zweifelfrei bewiesen werden.

Wird ein Reaktionsparameter über den Punkt des Umschlages von trigonalen Prismen zu hexagonalen Prismen weiter gesteigert, entstehen darauffolgend längere und dünnere Prismen (vgl. Abbildung 69).

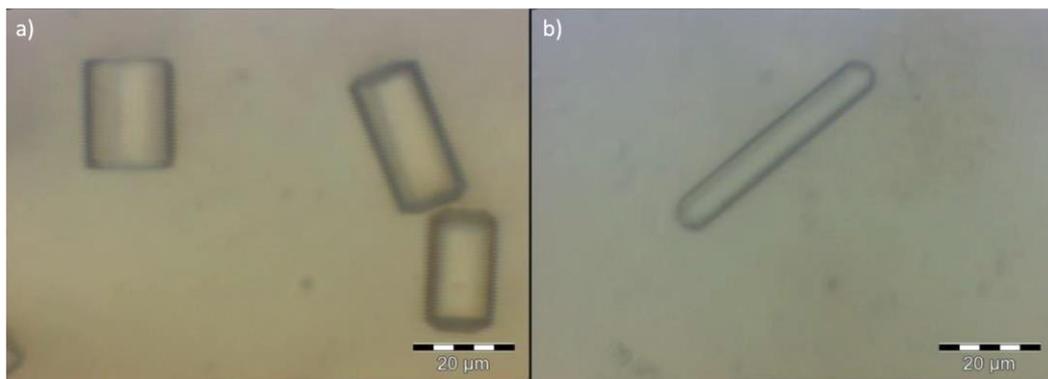


Abbildung 69: Beeinflussung des Verhältnisses von Breite und Länge: a) breite und kurze Kristalle bei 65 °C und b) schmale und lange Kristalle bei 120 °C.

Diese variabel mit Syntheseparametern einstellbare Kristallmorphologie bietet gegenüber den bisherig zugänglichen Kristallmorphologien einige Vorteile. So können nicht nur weitaus größere Kristalle als die literaturbekannten (~30 µm) entstehen, sondern auch ihre genaue Gestalt beeinflusst werden. Für eine spätere Anwendung kann dies von Vorteil sein, weil sie mit ihrer Vorzugsrichtung in einer anderen Kristallisationsebene ausgerichtet werden können. Es ist außerdem zu erwarten, dass sich auch im solvothermalen Ansatz ab einer gewissen Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls hexagonale Prismen bilden. Weil jedoch eine Verzwilligung als schwieriger zu charakterisierender Defekt im

Kristallwachstum gilt, sollen die einfacheren trigonalen Einkristalle aus dem hochskalierten Versuch im Rundkolben (Abbildung 63b) für die folgenden postsynthetischen Untersuchungen verwendet werden.

Da Zink<sup>2+</sup> als Zentralion aufgrund seiner Elektronenkonfiguration ([Ar]3d<sup>10</sup>) wenig reaktiv ist und bisher alle **CFA-1** Synthesen mit anderen Metallen als mit Zinkacetat bisher erfolglos waren, ist es für eine spätere katalytische Nutzung von essentieller Bedeutung, einen postsynthetischen Metallaustausch vorzunehmen. Dabei gilt der Austausch der vier tetraedrisch umgebenen peripheren Metallkationen (80 %) im Kuratowskikomplex als vollständig. Der von Dincă *et al.* vorgenommene Ionenaustausch von Zink- gegen Manganionen (7,5 %) [163] sowie der von Volkmer *et al.* durchgeführte Ionenaustausch von Zink- gegen Cobaltionen (20 %) [107] ist allerdings deutlich optimierbar und kann mit weiteren reaktiven Metallionen ausgebaut werden. Daher wurde methodisch untersucht, wie sich verschiedene Synthesebedingungen auf einen Metallaustausch mit Kobalt (Co) und Kupfer (Cu) auswirken und ein Vollaustausch angestrebt.

Der Austausch soll wie in vorherigen Gerüstverbindungen mit einem Konzentrationsüberschuss in einem diffusionsbasierten Austauschversuch [147,178] stattfinden. Dazu werden die Kristalle in einem verschließbaren Glasröhrchen mit einer hochkonzentrierten Metallsalzlösung überschichtet und im Heizblock auf eine bestimmte Temperatur temperiert. Es wird bewusst von einer mechanischen Durchmischung abgesehen, um die Einkristalle nicht mechanisch in Mitleidenschaft zu ziehen.

Da zum einen das MOF im erwärmten Lösungsmittel stabil sein muss, zum anderen genügend Metallionen löslich sein müssen, um einen großen Überschuss zu gewährleisten und zudem die Lösungsmittelmoleküle klein genug sein müssen, um als Hydratationsmantel des Ions alle Poren zu durchdringen, werden für den Austausch verschiedene Lösungsmittel (Wasser, Methanol, DMAc, DMSO und NMF) getestet. Dazu wird 24 h lang bei 60 °C in einem gemäß der optimalen Austauschrate vierfachen Konzentrationsüberschuss ausgetauscht, dann die unversehrte Kristallinität mit XRPD überprüft und die Austauschrate mit EDX ermittelt. So wurde festgestellt, dass die Gerüstverbindung in DMSO und Methanol schnell an Kristallinität verliert und in DMAc und NMF keine guten Austauschraten erzielt werden können. Obwohl die Gerüstverbindung in Wasser nur mäßig stabil ist, überwiegen für dieses Lösungsmittel eindeutig die Vorteile. So ist die Kristallinität nach 24 h noch erhalten, die Löslichkeit der auszutauschenden Metallsalze hoch, die Moleküle und somit der Hydratationsmantel an den Ionen recht klein und daher die Austauschraten im Vergleich mit allen anderen Lösungsmitteln am höchsten. Schon mit einem vierfachen Konzentrationsüberschuss und einer Lösungsmitteltemperatur von 60 °C kann mit Kobalt in 24 h eine Austauschrate von ca. 36 % erreicht werden. Da der Konzentrationsüberschuss aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Metallionen nicht über einen Konzentrationsüberschuss von 15 gesteigert werden kann, werden weitere Reaktionsparameter wie Temperatur und Reaktionszeit variiert, um einen maximalen Austausch zu erhalten.

Tabelle 8: Optimierung der Reaktionsbedingungen für postsynthetischen Austausch zu Co-CFA-1.

Temperatur	Zeit	Überschuss	Lösungsmittel	Anteile Co [%]
60°C	1 Tag	7-fach	Wasser	32,7
80°C	1 Tag	7-fach	Wasser	40,9
80°C	3 Tage	7-fach	Wasser	42,2
60°C	3 Tage	7-fach	Wasser	30,5
60°C	1 Tag	15-fach	Wasser	45,8
60°C	3 Tage	15-fach	Wasser	48,5
80°C	3 Tage	15-fach	Wasser	46,4

Der bisherig literaturbekannte Cobaltaustausch von einem Cobaltion pro Kuratowskieinheit [77,107] konnte in einem dreitägigen Austauschversuch mit einem 15-fachen Konzentrationsüberschuss auf ein Kobalt-Zink-Verhältnis von zweieinhalb der möglichen vier Cobaltionen pro Kuratowskieinheit maßgeblich verbessert werden. Bei den EDX-Messungen der einzelnen Kristalle aus dem

postsynthetischen Austausch fällt jedoch auf, dass eine recht hohe Abweichung der Kobaltgehalte der einzelnen Kristalle auftritt, unter denen nur ein arithmetisches Mittel gebildet werden kann. Die Vermutung liegt nahe, dass aufgrund einer fehlenden Durchmischung im Glasröhrchen die Kristalle besser von Metallsalzlösung umspült werden, die sich an der überstehenden Lösung befinden. Dieser Verdacht wird bestätigt, wenn die Kristalle von der Oberfläche und die darunterliegenden getrennt aufgearbeitet werden: Nach dem postsynthetischen Austausch, Waschen und Trocknen liegen die anfangs farblosen Kristalle weinrot vor. Die Kristalle vom Boden des Reaktionsgefäßes weisen eine weniger intensive Färbung auf als die, die direkt mit der Metallsalzlösung in Berührung kamen.

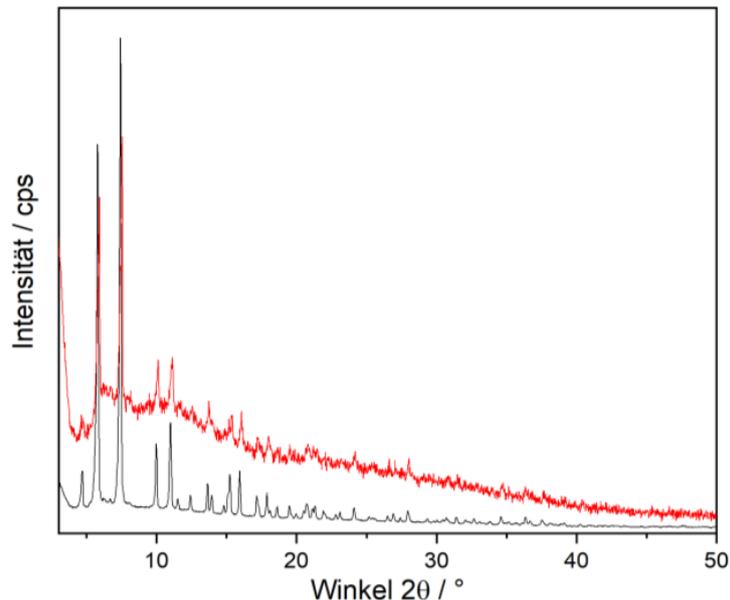


Abbildung 70: Pulverdiffraktogramm des ungetauschten CFA-1 (schwarz) und des cobaltgetauschten CFA-1 (rot).

Mit einer stetig durchmischten Austauschprozedur wird ein phasenreines cobaltgetauschtes **CFA-1** hergestellt, welches mit den bekannten Charakterisierungsmethoden untersucht wird. Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 70) zeigt, dass es sich bei den erhaltenen Kristallen um die bekannte Kristallstruktur von **CFA-1** handelt. Die Intensitäten der Reflexe und die deutlich erhöhte Basislinie weisen jedoch auf einen deutlichen Verlust an Kristallinität sowie einen erhöhten Anteil an amorphen Bestandteilen hin. Dies kann mit einer teilweisen Zersetzung des Netzwerkes in Wasser und Defektbildung bei hohen Austauschraten mit Fremdionen erklärt werden. Es war daher auch noch nicht möglich, mit den angegriffenen Kristallen eine Einkristallstrukturanalyse durchzuführen. Dennoch kann mit verschiedenen Analysemethoden nachgewiesen werden, dass es sich bei dem erhaltenen Material eindeutig um eine **CFA-1** Phase handelt.

Der Vergleich einer FT-IR Messung von traditionellem **CFA-1** (schwarz) und cobaltgetauschtem **CFA-1** (rot) in Abbildung 71 sowie die thermogravimetrische Analyse in Abbildung 72 zeigen eindeutig, dass es sich um die gleiche kristallografische Phase handelt. Die charakteristischen Schwingungen im IR bleiben vollständig erhalten. Im Gegensatz zum Vergleich zwischen den einzelnen Kristallmorphologien sind sogar die acetattypischen Schwingungen bei  $1438$  und  $1567\text{ cm}^{-1}$  unverändert. Die thermischen Stabilitäten liegen im selben Bereich wie bei ungetauschtem **CFA-1**, die Übergänge sind jedoch etwas schwammiger. Dieses Verhalten wurde schon in vorigen Austauschexperimenten beobachtet<sup>[77,107]</sup> und kann an den schon angesprochenen Defekten aus der Austauschreaktion liegen. Ähnlich wie in diesen, zeigt eine Physisorptionsmessung mit anschließender BET-Auswertung, dass gut zwei Drittel der erwarteten Oberfläche erreicht werden. Es wird jedoch als bewiesen angesehen, dass es sich immer noch um eine **CFA-1** Phase handelt.

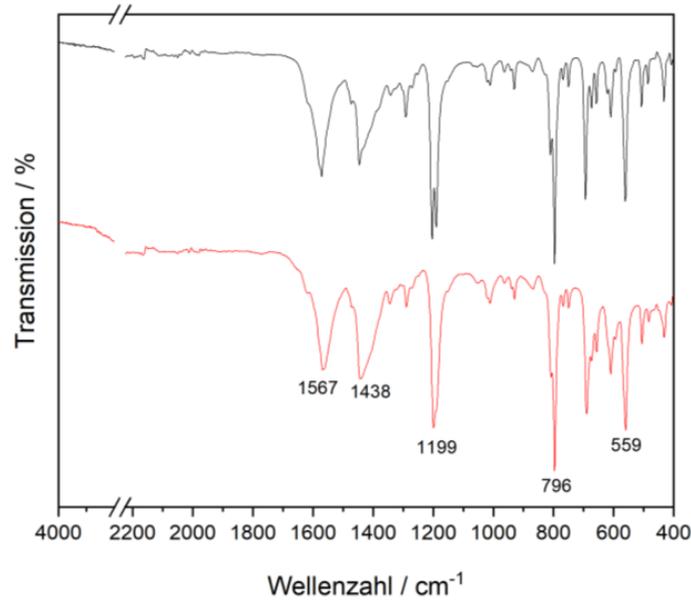


Abbildung 71: FT-IR Messung des unausgetauschten CFA-1 (schwarz) und des cobaltausgetauschten CFA-1 (rot).

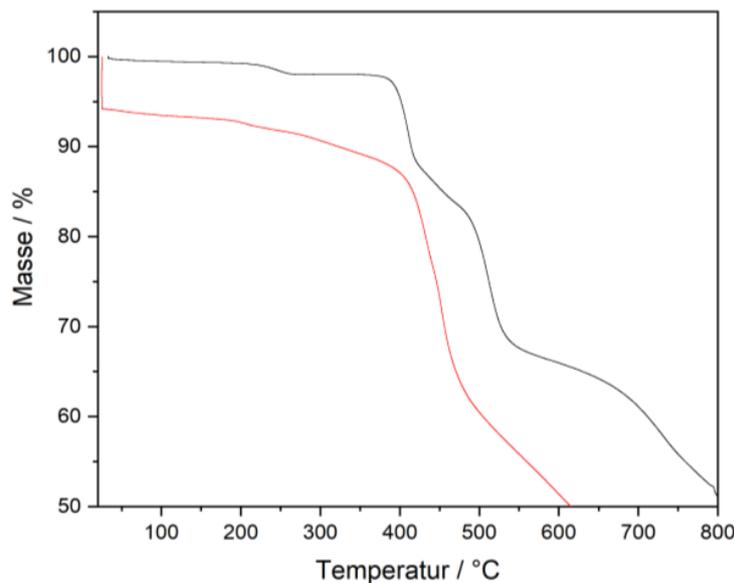


Abbildung 72: TGA des unausgetauschten CFA-1 (schwarz) und des cobaltausgetauschten CFA-1 (rot).

Obwohl die Arbeiten von Herrn Philipp Schmierer<sup>[77,107]</sup> einen Vollaustausch bei reiner Konzentrationserhöhung des auszutauschenden Metallions nahelegt, sind wir mit der hier geschilderten Austauschrate an unsere Grenzen gestoßen. Zum einen gelangen wir bei solchen Konzentrationen an die Löslichkeitsgrenze, und zum anderen ist die durch den Austausch resultierende Defektbildung eindeutig mit einem Stabilitätsverlust verbunden. Insgesamt wurde beim Austausch mit Cobaltionen eine Austauschrate von maximal 2,3 bis 2,7 der vier möglichen Zinkionen bei einem 15-fachen Konzentrationsüberschuss, in einer dreitägigen Austauschreaktion in Wasser bei 80 °C erreicht.

Liegen die weinroten Kristalle aus der Synthese länger an der Luft, wird vom hygroskopischen Material Wasser aus der Luft aufgenommen und die Koordinationsumgebung der Kobaltionen ändert sich. Nun sind die Kristalle wieder farblos. Dieser Farbumschlag ist reversibel und so ließe das Material sich einfach für Wassersensoren oder Trockenmaterialien verwenden.

Ein weiteres interessantes Metallkation für einen postsynthetischen Austausch an Kuratowskieuheiten ist Kupfer. Längst aus der Biomimetik bekannt und in vielen katalytischen Prozessen verwendet, soll

dieses Metall in **CFA-1** eingebracht werden. Schon bei den ersten Versuchen zur Lösungsmittelauswahl zeigt sich eine weit höhere Tendenz, Kupfer gegen die Zinkatome auszutauschen als es bei den Kobaltionen der Fall war. Schon bei 60 °C und vierfachen Konzentrationsüberschuss in Wasser werden in 24 h statistisch 4,75 Kupferionen ausgetauscht. Dies übersteigt den Anteil der vorhandenen peripheren Zinkkationen und äußert sich in einem Zerfall des Netzwerks. Im Folgenden wird also mit einer Konzentrationsreihe der optimale Konzentrationsüberschuss ermittelt, bei der möglichst alle peripheren Zinkatome der Struktur ausgetauscht worden sind. Diese liegt bei 80 % Kupfer zu Zink.

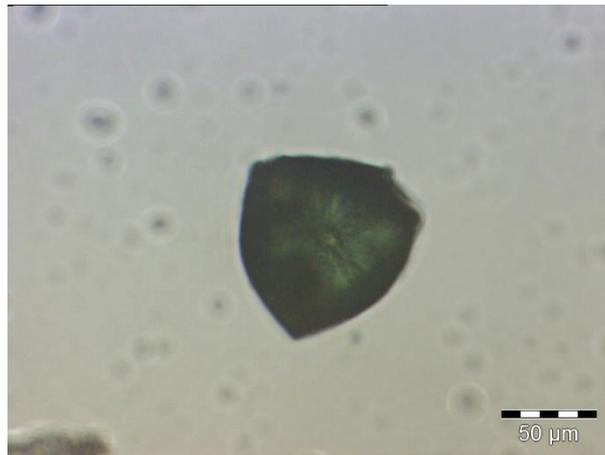


Abbildung 73: CFA-1 Kristalle nach Austausch mit Kupferacetat.

Die mit Kupfer ausgetauschten Kristalle zeigen eine intensiv grüne Färbung (Abbildung 73) und auch in dieser Synthese kann schon im makroskopischen erkannt werden, dass die obere Schicht der Feststoffschüttung intensiver gefärbt ist als die Kristalle am Boden des Glases. Um dies zu umgehen, wurde eine sanfte Durchmischung durch Drehen eines schrägen Reaktionsgefäßes während der Synthese erwirkt. Wird hier das optimale Konzentrationsverhältnis von 0,8:1 eingestellt und 24 lang bei 60 °C ausgetauscht, wird ein durchschnittlicher Austauschgrad von 3,85 Kupferionen pro Kuratowskieweinheit und damit nahezu der vollständige Austauschgrad erreicht. Leider zeigt nicht nur die optische Mikroskopie der Kristalle in Abbildung 73, dass die Kristalle nach dem Austausch massiv angegriffen wurden und viele feine Haarrisse zeigen, sondern auch die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie in Abbildung 74 beweisen eindeutig, dass die Fernordnung durch den Vollaustausch aller peripheren Metallionen durch Kupfer massiv gestört wird. Zwar sind die ersten Reflexe noch zu erkennen, jedoch hat der amorphe Anteil der Probe massiv zugenommen und verdeckt die restlichen Signale.

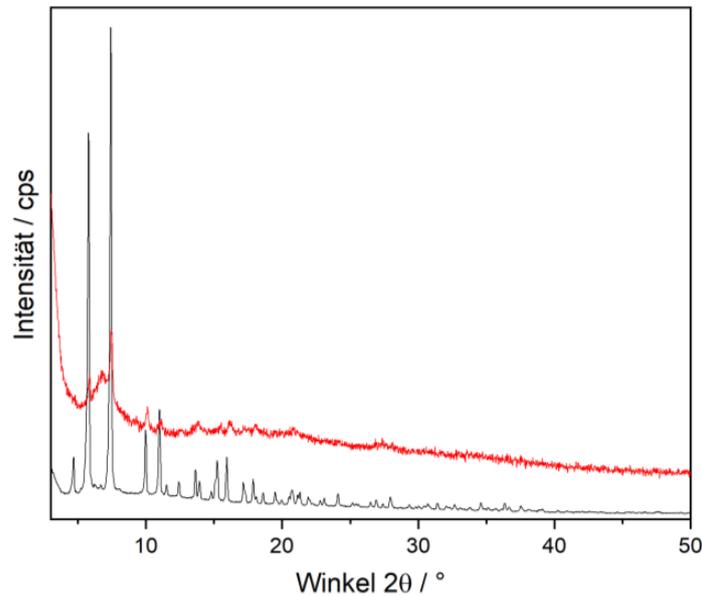


Abbildung 74: Pulverdiffraktogramm des unausgetauschten **CFA-1** (schwarz) und des kupferausgetauschten **CFA-1** (rot).

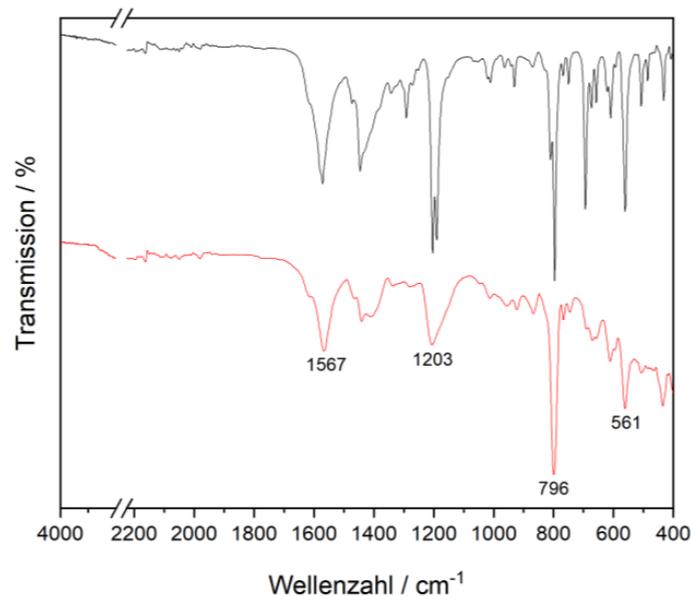


Abbildung 75: FT-IR-Messung des unausgetauschten **CFA-1** (schwarz) und des kupferausgetauschten **CFA-1** (rot).

Das FT-IR in Abbildung 75 bestätigt, dass die Schwingungen immer noch die gleichen sind wie bei **CFA-1**. Dies zeigt, dass das Verknüpfungsschema erhalten bleibt, in Kombination mit Abbildung 74 jedoch, dass die Kristallinität abnimmt. Die thermogravimetrische Analyse (Abbildung 76) zeigt ähnliche Zersetzungsstufen wie das unausgetauschte **CFA-1**, jedoch wird anhand der stärker negativen Steigung bei der Zersetzung belegt, dass das Material mit Kupfer instabiler ist.

Auch eine gegenüber dem Original stark reduzierte Oberfläche von  $1216 \text{ m}^2/\text{g}$  zeigt, dass im erhaltenen Material enorme Defekte vorhanden sind. Diese im Vergleich zu nickel- oder kobaltausgetauschten **CFA-1** recht starke Degradation wird schon in der Literatur erwähnt<sup>[110]</sup> und muss gegen den bevorzugten Austausch von Kupferionen und das erweiterte Anwendungsspektrum abgewogen werden.

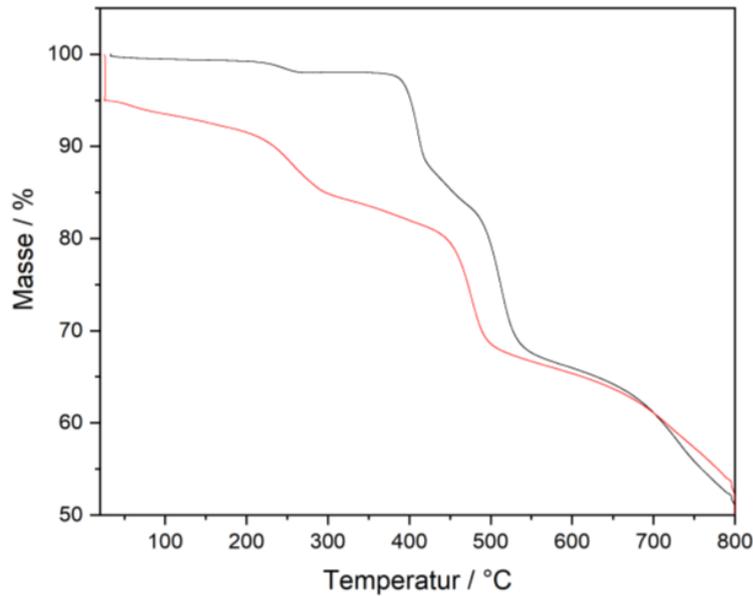


Abbildung 76: TGA des unausgetauschten CFA-1 (schwarz) und des kupferausgetauschten CFA-1 (rot).

Um die Vollständigkeit eines solchen Austauschversuches über das gesamte Material zu belegen, muss zudem eine Diffusionslimitierung ausgeschlossen, also die Erreichbarkeit aller Metallionen im Material bewiesen werden. Dafür wird ein einzelner ausgetauschter Kristall mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) in der Mitte durchgeschnitten und von der Schnittfläche eine energiedispersive Röntgenmessung (EDX) angefertigt (Abbildung 77).

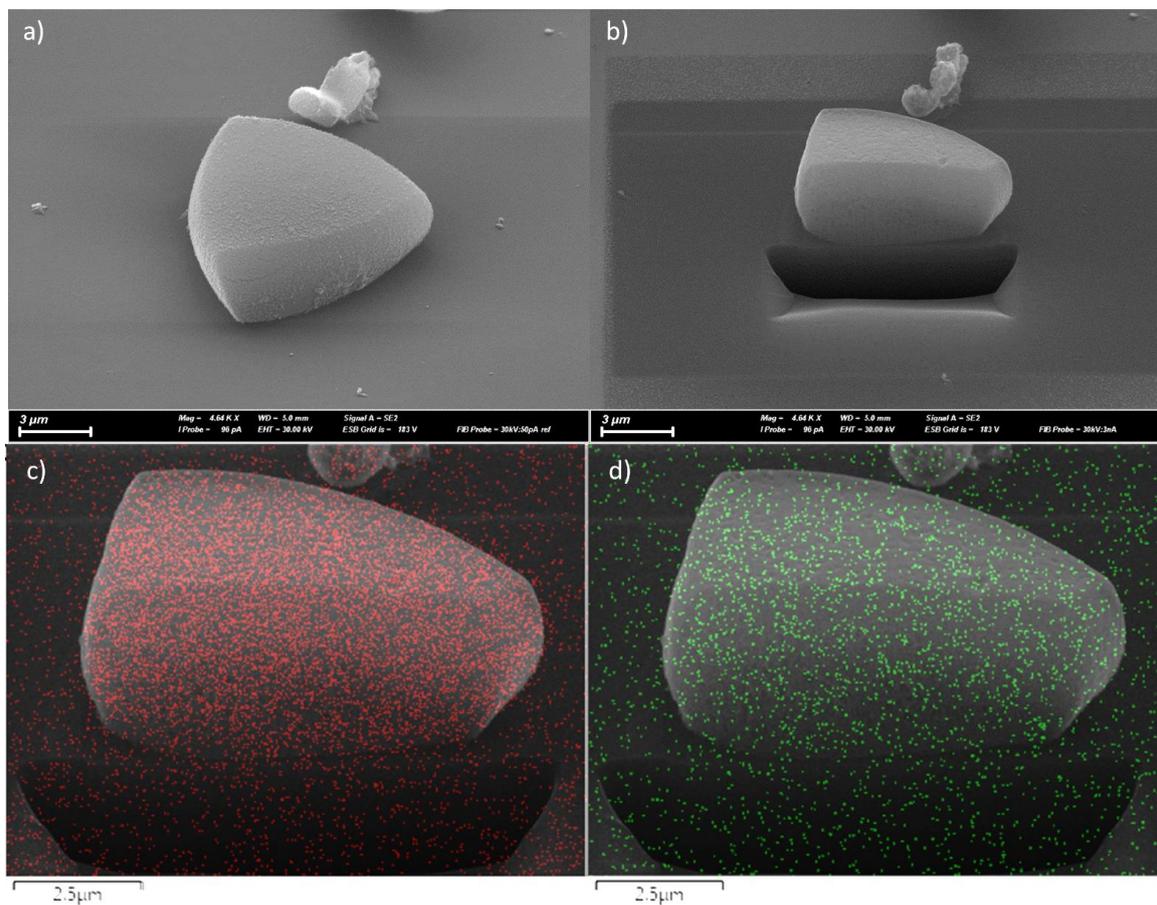


Abbildung 77: Ausschluss einer Diffusionslimitierung mittels REM: a: ganzer Kristall, b: geschnittener Kristall, c: EDX der Schnittfläche bzgl. Zinkionen, d: EDX der Schnittfläche bzgl. Kupferionen.

Wie in Abbildung 77 a und b zu sehen, ist der anfangs trigonal prismatische Kristall durch den fokussierten Ionenstrahl sauber in der Mitte halbiert und die abgeschnittene Hälfte vom Probenträger entfernt worden. Eine kleine Vertiefung vor der Schnittfläche zeigt an, dass der Ionenstrahl der am unteren Bildrand liegenden Kristallkante bis zur Mitte des Kristalls liegenden Schnittfläche Schritt für Schritt abgetragen und leicht in das Kohlenstoffpad auf dem Probenträger hineingeschnitten hat. Betrachtet man nun die Metallverteilung von Zink und Kupfer im EDX (Abbildung 77 c und d), liegen über die gesamte Schnittfläche jeweils gleichmäßig viele Ausschläge der EDX-Messung für Zink (rot) und Kupfer (grün) verteilt. Würde eine Diffusionslimitierung vorliegen, wäre die Konzentration der ausgetauschten Kupferionen in der Mitte der Schnittfläche geringer als an der Außenseite des Kristalls. Die gemessenen Metallionen außerhalb des Kristalls auf dem Probenhalter können mit den abgeschnittenen Bruchstücken des Kristalls erklärt werden. Diese werden durch den Laser abgetragen, können aber in der Nähe des Schnittvorgangs verteilt liegen bleiben und ergeben die gezeigten EDX-Signale. Insgesamt kann aber eine Diffusionslimitierung mit dieser Messung ausgeschlossen und ein gleichmäßiger Austausch der Metallionen innerhalb des Einkristalls angenommen werden.

Für eine spätere enantioselektive Anwendung ist es von großem Interesse, das Enantiomergleichgewicht des aus der Synthese als racemisches Gemisch homochiraler Einzelkristalle hervorgehende **CFA-1** in eine Richtung anzureichern oder sogar homochirales **CFA-1** herzustellen. Weil bisher alle Versuche scheiterten, einen synthetisch induzierten Enantiomerenüberschuss herbeizuführen (chirale Additive, enantiomerenreine Lösungsmittel, homochirale Impfkristalle), soll nun postsynthetisch versucht werden, das Gemisch in seine einzelnen Bestandteile zu sortieren. Ein bahnbrechender Ansatz ist dazu Prof. Wixforth *et al.* gelungen, die mit einer akustischen Oberflächenwelle (SAW) eine entgegengesetzte Strömung in einem Strömungskanal (Abbildung 78<sup>[63]</sup>) erzeugen und damit gezielt eine Ansammlung mehrerer mit Heptan imprägnierter Kristalle anhand ihrer Chiralität (Abbildung 79) in einem Strömungswirbel entlangkreisen, sodass sich die Kristalle links- oder rechtsdrehend im einen oder anderen Strom ansammeln.

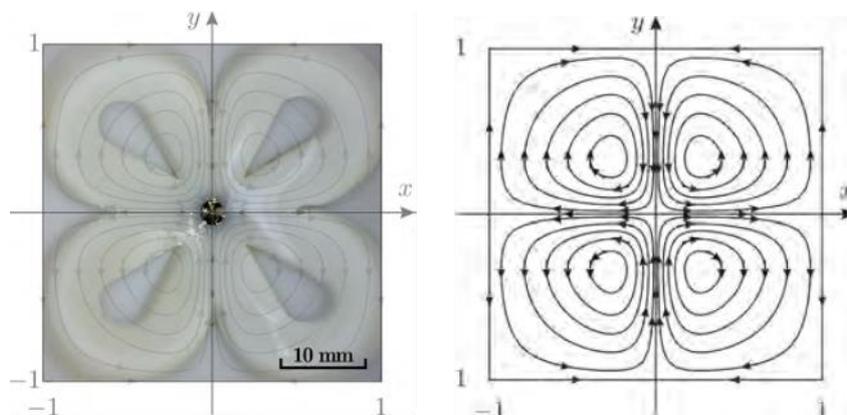


Abbildung 78: Strömungskanal nach Wixforth *et al.*<sup>[63]</sup>

Mit dem von Wixforth *et al.* vorgestellten Sortierexperiment wurden bereits größere Mengen **CFA-1** Kristalle sortiert, jedoch muss wissenschaftlich bewiesen werden, dass die aus dem Sortiervorgang hervorgegangenen Kristallmischungen einen messbaren Enantiomerenüberschuss aufweisen. Da die Kristalle eindeutig im Elektronenmikroskop zu unterscheiden sind (vgl. Abbildung 79), wurde zunächst eine Zählung durchgeführt. In

Tabelle 24 (s. Anhang) wurde die Anzahl links- bzw. rechtsdrehender **CFA-1** Kristalle auf jeweils 9-12 Elektronenmikroskopiebildern vor und nach dem Sortiervorgang im Strömungskanal bestimmt. Der normierte Anteil der Kristalle in der jeweiligen Strömung ist im Racemat ein nahezu ideales Verhältnis von 0,98:1,02 links- zu rechtsdrehenden Kristallen zu finden, während in einem Strom 1,37:0,73 und im anderen Strom 0,51:1,49 links- zu rechtsdrehende Kristalle gezählt werden. Dies bestätigt unsere Annahme, dass zwar keine vollständige Sortierung zu einem homochiralen **CFA-1** vorgenommen werden, jedoch der Enantiomerenüberschuss deutlich angehoben werden konnte. Würden die angereicherten Fraktionen mehrfach in den Sortiervorgang eingesetzt, könnte so wahrscheinlich der Enantiomerenüberschuss schrittweise immer weiter gesteigert werden.

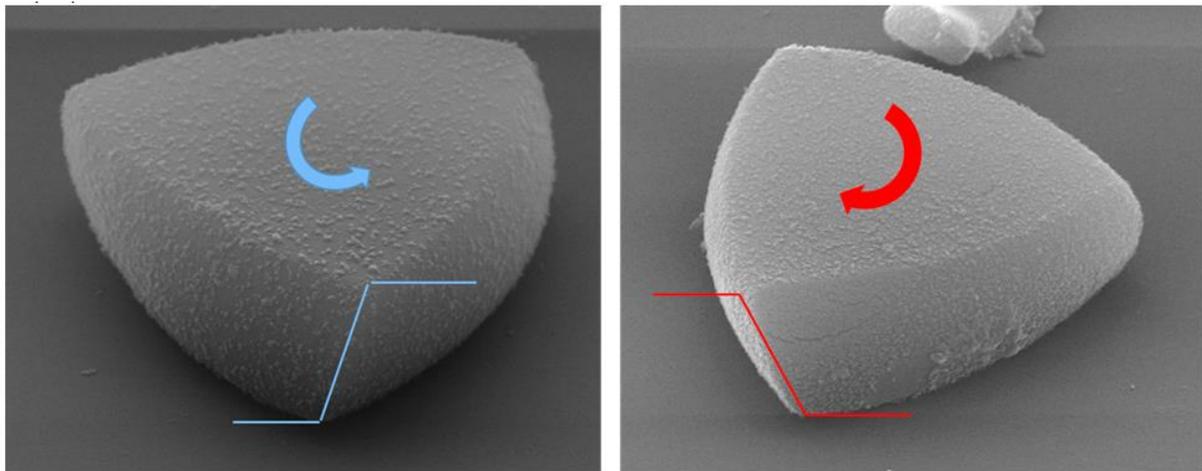


Abbildung 79: Links- (blau) bzw. rechts- (rot) drehende **CFA-1** Kristalle mit unterschiedlicher Chiralität.

Da das händische Auszählen von Kristallen nur eine recht kleine Stichprobenmenge (hier 493 Kristalle) ermöglicht und damit sehr hohe statistische Abweichungen zufolge hat, soll die Menge der gezählten Kristalle mit einem computergesteuerten Programm entscheidend erhöht und damit der statistische Fehler deutlich verringert werden. Dazu wurde in Kooperation mit Herrn Prof. Benjamin Berkels am Lehrstuhl für Mathematische Bildgebung und Signalverarbeitung an der RWTH-Aachen ein künstliches neuronales Netzwerk (CNN) erarbeitet, das anhand der Kantenverläufe aus Abbildung 79 die Kristalle auf REM- Aufnahmen unabhängig ihrer Orientierung auf dem Probenträger in rechts- und linksdrehende Kristalle einzuteilen lernt und diese dann zählt. So können theoretisch große Kristallmengen ausgezählt und deren absoluter Enantiomerenüberschuss ausgewertet werden. Um dem CNN „beizubringen“, wie die Kristalle unterschieden werden, müssen zunächst ausreichend große Mengen Kristalle für das Programm bezeichnet („gelabelt“) werden. Dazu werden REM-Aufnahmen einzeln betrachtet und die Kristalle zugeordnet (Abbildung 80, Abbildung 81a). Selbst dem geübten Auge erschließen sich nicht in jeder Kristallorientierung auf der REM-Aufnahme, um welche Orientierung es sich genau handelt, zudem sind Bruchstücke und übereinanderliegende Kristalle zu sehen, die gar nicht bezeichnet werden können. Um ein falsches Lernen des CNN auszuschließen, werden nur die Kristalle benannt, die zweifelsfrei bestimmt werden können. Da davon ausgegangen wird, dass eine statistische Anzahl beider Kristalltypen nicht definiert wird, sollte dies das gefundene Endergebnis nicht beeinträchtigen.

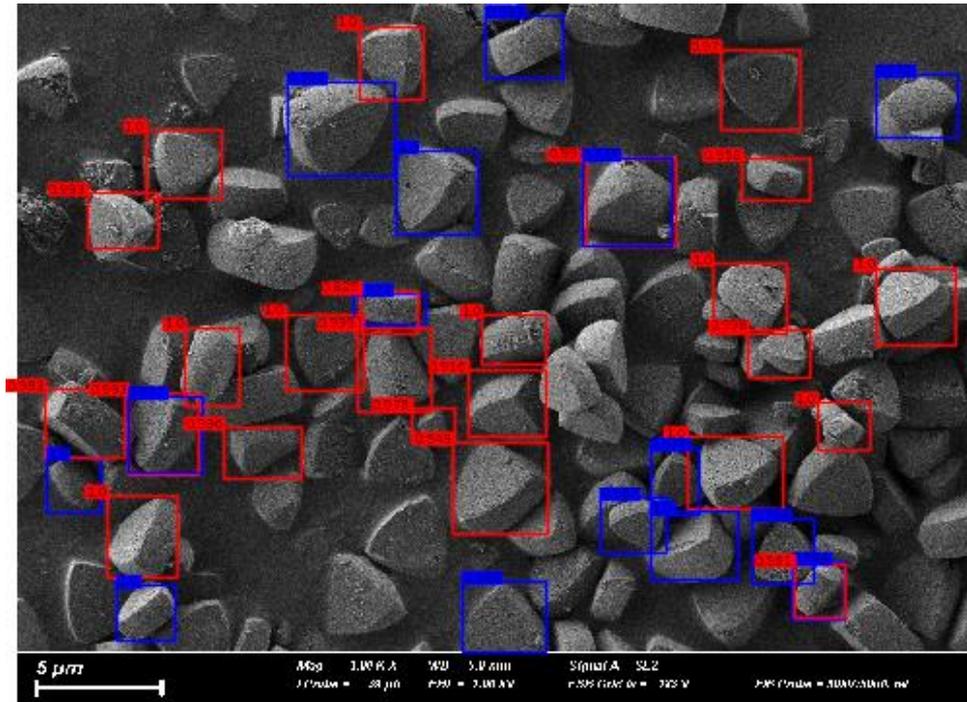


Abbildung 80: CNN zur Unterscheidung der links- bzw. rechtsdrehenden Kristalle von CFA-1 inklusive des Grades der Sicherheit der Bestimmung. Rote Rahmen betiteln die rechtsdrehenden Kristalle, während blaue Rahmen linksdrehende Kristalle einrahmen.

Das Programm muss nun lernen, erstens die Kristalle auf dem Bild als solche zu erkennen, sie zweitens unabhängig ihrer Lage in rechts- bzw. linksdrehende Kristalle einzuordnen und drittens, die einzelnen Kategorien zu zählen. Dazu wird anhand der „gelabelten“ Bilder gelernt und die so genannte Wiederfindungsrate bestimmt, indem dieselben Bilder nochmals vom Programm bestimmt werden. Den Lernprozess des CNN zeigt Abbildung 80. Es ist eindeutig zu sehen, dass ein großer Teil der sicher zu bestimmenden Kristalle auch von dem Programm als solcher erkannt wird. Weil jedoch bei manchen Kristallen die sichere Zuordnung nicht möglich war, das Programm diese jedoch als zu bestimmenden Kristall entdeckte, kam es immer wieder dazu, dass ein und derselbe Kristall als rechts- und linksdrehend gefunden wurde (s. Abbildung 80 Mitte). Daher wurde ein Faktor eingeführt, wie sicher die Bestimmung des Kristalls scheint. Dieser wird oben links im Rahmen eingblendet.

Wird bei jedem Kristall nur der sicherere Rahmen angenommen, kann die genaue Wiederfindungsrate des Programms bestimmt werden, bei der die händisch bezeichneten Kristalle (Abbildung 81 a) mit

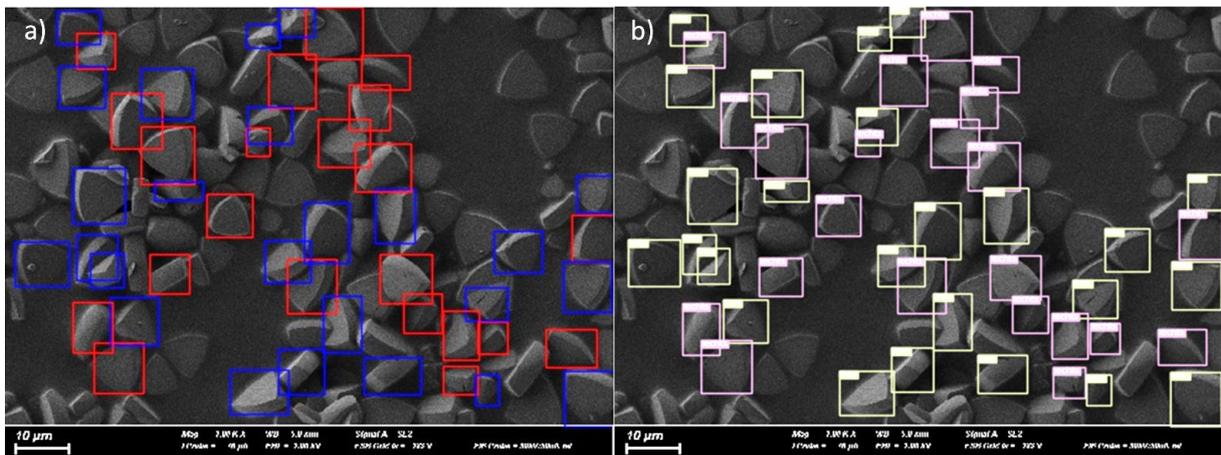


Abbildung 81: Wiederfindungsrate des bisher entwickelten CNN. a: händisch gelabelte Kristalle (rot = rechtsdrehend, blau = linksdrehend). b: vom Programm bestimmte Kristalle (grün = linksdrehend, rosa = rechtsdrehend).

den vom Programm benannten (Abbildung 81 b) verglichen werden. Es ist gut zu erkennen, das Programm die gleichen Kristalle findet und diese auch richtig zuordnet. Nun sollen bisher unbekannte Bilder in das Programm eingespeist und vom CNN ausgezählt werden. Diese ermittelte Bestimmung muss dann kontrolliert werden. Für eine solche Problemstellung *deep learning* zu verwenden ist auf dem Gebiet der Enantiomerendetecktion bisher nach unserem Wissen beispiellos.

Für eine zukünftige breite Anwendung stellt sich aber das Problem, dass für jede Kristallmorphologie ein eigener CNN angelernt werden müsste. Daher wird nach einem weiteren Unterscheidungsmerkmal gesucht, welches die programmierbare Auszählung vereinfachen würde. Ein mögliches Unterscheidungsmerkmal wäre der circulare Dichroismus (CD) enantiomerer Kristalle. Wie im makroskopischen Spektrometer, sollten auch die einzelnen Kristalle unter circular polarisiertem Licht entsprechend ihres Drehsinns unterschiedliche Wechselwirkung zeigen. Dies könnte auf einer mikroskopischen Aufnahme mit einer entsprechenden Kamera sichtbar gemacht und dann entweder gezählt oder mit einem SAW Strömungskanal direkt sortiert werden.<sup>[63]</sup> Leider gelang die Visualisierung dieses Effektes mit den traditionellen trigonal prismatischen Kristallen von **CFA-1** nicht. Mit den hexagonal prismatischen Kristallen von **CFA-1** (Abbildung 68) konnte der Zusammenhang jedoch gezeigt werden. Mit einem circularen Polarisationsfilter oberhalb der Probe, der frei drehbar zu einem linearen Polarisationsfilter unter der Probe ist, kann genau der Winkel eingestellt werden, in dem die Wechselwirkung der Enantiomere mit dem circular polarisierten Licht maximal ist.<sup>[179]</sup> An diesem Punkt erscheinen die linksdrehenden Kristalle in einer anderen Farbe (z. B. rot) während die rechtsdrehenden Kristalle in einer anderen Farbe (z. B. blau) schimmern. In Abbildung 82 ist dies eindeutig zu erkennen.

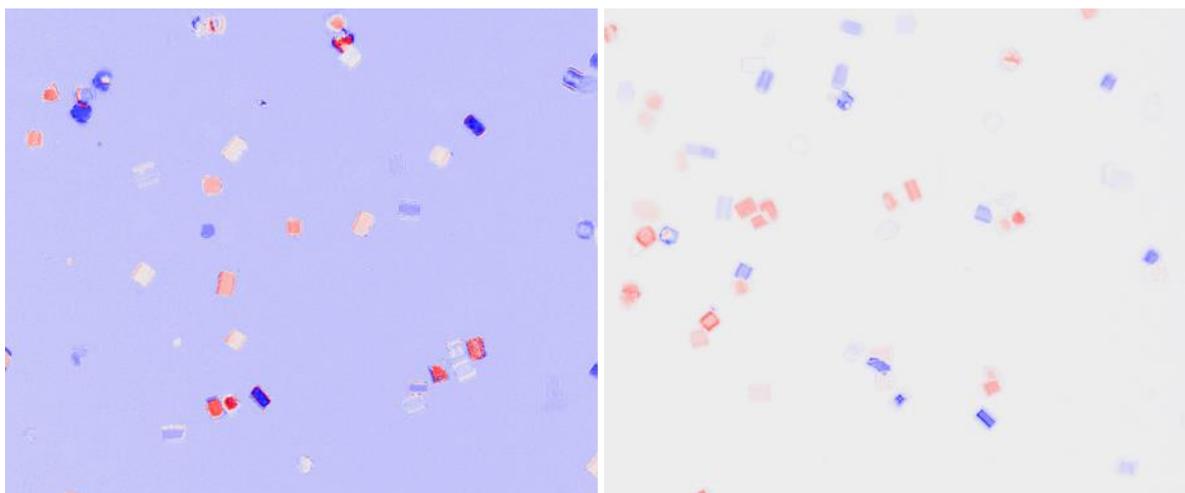


Abbildung 82: Circularer Dichroismus der hexagonal prismatischen Kristalle von **CFA-1**.

Der Grund, weshalb diese Bildgebung mit hexagonal prismatischen Kristallen funktioniert, jedoch mit trigonal prismatischen nicht, liegt wahrscheinlich in der morphologisch bedingten Vorzugsrichtung auf einer Ebene entlang einer bestimmten Kristallisationsebene im Kristall. Während die hexagonal prismatischen Kristalle eher auf der Seite und damit auf der  $\{1\ 1\ 0\}$ -Ebene liegen bleiben, ist die Vorzugsrichtung der trigonal prismatischen Kristalle die Dreiecksfläche und damit die  $\{0\ 0\ 1\}$ -Ebene, die die *c*-Achse senkrecht schneidet. (vgl. <sup>[177]</sup>). Es ist durchaus denkbar, dass diese kristallografische Ebene keine chirale Information trägt und somit nicht CD-aktiv ist, während die Grundfläche der hexagonal prismatischen Kristalle CD-aktiv ist.

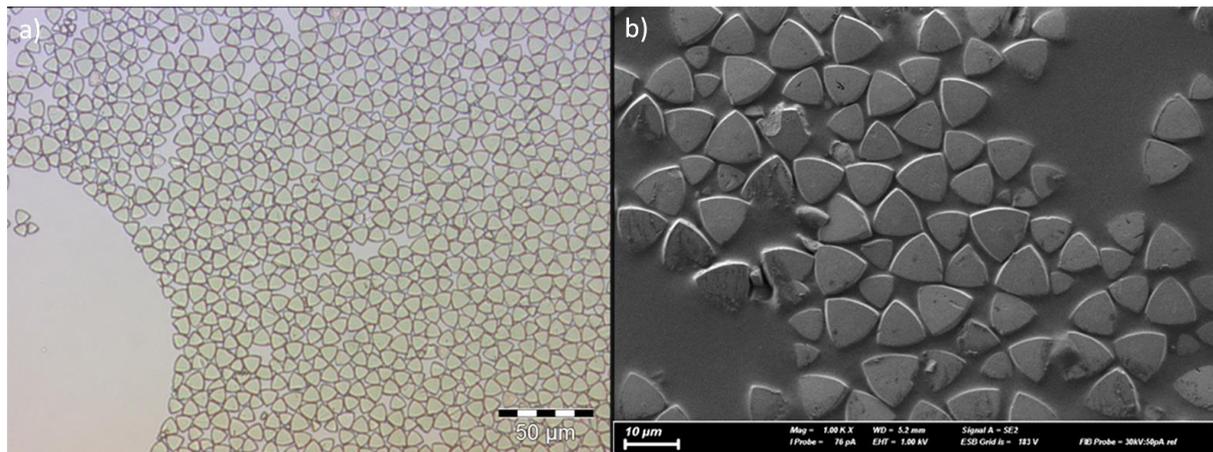


Abbildung 83: a) Optische Mikroskopieaufnahme und b) Elektronenmikroskopieaufnahme einer Monolage **CFA-1** mittels Silanisierung und Ultraschall.

Die freie Wahl der Vorzugsrichtung bei der Ausrichtung der **CFA-1**-Kristalle kann für eine spätere flächendeckende Beschichtung und deren Anwendung von Vorteil sein. Am Beispiel der trigonal prismatischen Kristalle wurde eine Membranbildung untersucht: Werden die Kristalle in Wasser zwischen einer silanisierten Oberfläche und einer nicht silanisierten mit Ultraschall behandelt, ordnen sie sich zu einer definierten Monolage an, (Abbildung 83) deren Bausteine alle entlang der gleichen kristallografischen Ebene angeordnet sind und damit alle chiralen Poren genau senkrecht zur Auflagefläche verlaufen. Da die Kristalle zudem eine recht monodisperse Dicke besitzen, bietet diese Anordnung die einzigartige Möglichkeit, eine sehr definierte Membran mit chiraalem Einfluss aufzubauen. Für ein Komposit-Material sind solche Anordnungen also besonders gut geeignet, jedoch bedarf es etwas Fingerspitzengefühl, um die Schicht unbeschädigt zwischen den Glasplatten hervorzuholen. Hier gibt es Weiterentwicklungsbedarf.

## Zusammenfassung

Zusammengefasst konnten während dieser Arbeit einige Fortschritte auf dem Gebiet des ersten homochiralen MOF mit Kuratowskieweinheiten **CFA-1** erzielt werden. Zum einen wurde die weiterführende und anwendungsorientierte Forschung erst ermöglicht, weil mit einem erfolgreichen *scale up* größere Produktmengen erhalten werden können. Da das in der Synthese verwendete Lösungsmittel recht teuer und umweltschädlich ist, bewirken höhere Ansatzkonzentrationen eine enorme Kostenersparnis und eine höhere Wahrscheinlichkeit für eine großtechnische Herstellung.<sup>[146]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass mit verschiedenen Syntheseparametern ähnlich wie in der Literatur<sup>[87]</sup> auch bei **CFA-1** die Größe und Morphologie der Kristalle vielfältig beeinflusst werden kann. Während zum einen bei größeren Ansatzgrößen die Kristalle kleiner werden, werden diese in ihrer Kristallmorphologie auch definierter. Mit weiterer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine neue Kristallmorphologie in Form hexagonaler Prismen entdeckt. Hierbei handelt es sich um defektbeladene **CFA-1**-Zwillingskristalle, deren Vorzugsrichtung auf einer Ebene bezüglich des Kristallwachstums unterschiedlich ist.

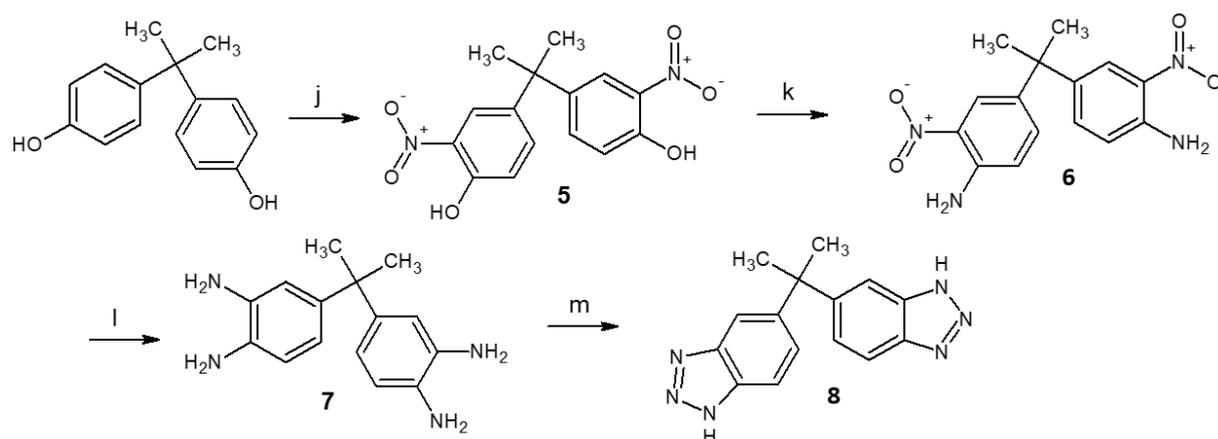
Nachdem im Anschluss bewiesen worden war, dass es sich bei einem postsynthetischen Metallaustausch keine Diffusionslimitierung auftritt, wurde an traditionellem **CFA-1** (trigonal prismatische Kristalle) der postsynthetische Austausch der peripheren Metallionen der enthaltenen Kuratowskieweinheit mit Cobalt und Kupfer optimiert. Es wurde im Vergleich zur Literatur mit Cobalt ein optimalerer Austausch von ca. 2,5 der möglichen vier Zinkionen, mit Kupfer sogar ein Vollaustausch erreicht. Alle erhaltenen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und mit den Analyseergebnissen von

unausgetauschtem **CFA-1** verglichen. Es stellt sich heraus, dass die erhaltenen Kristalle zwar eindeutig aus derselben Kristallstruktur bestehen, jedoch deutlich mehr Defekte und damit schlechtere Stabilitäten zeigen. Dabei ist zu beachten, dass auch gewisse Defekte zu faszinierenden Eigenschaften führen und sogar als bestimmte Funktionalitäten in Poren dargestellt werden können.<sup>[33,33]</sup> Bestimmte Arbeitskreise, wie der AK Fischer an der TH München beschäftigen sich systematisch damit.<sup>[44]</sup> Es wird also in Zukunft vonnöten sein, neu ermittelte Anwendungspotentiale durch ausgetauschte Übergangsmetallionen gegen die Stabilitätsverluste abzuwägen.

Das bisher größte Manko der entwickelten **CFA-1**-Phasen ist die makroskopische Racemisierung. Zwar ist jeder Einkristall in sich homochiral, jedoch werden diese statistisch verteilt links- oder rechtsdrehend ausgebildet und so ist das gesamte Gemisch in sich ohne jeglichen Drehsinn. Weil bisher jeder Versuch scheiterte, die Chiralität während der Synthese zu beeinflussen, wurden in dieser Arbeit die Kristalle postsynthetisch nach ihrer Chiralität sortiert. Um die erfolgreiche Einflussnahme auf den resultierenden Drehsinn zu beweisen, wurden verschiedene Methoden der chiralen Analyse entwickelt. Zu den vielversprechendsten Ansätzen gehören unter Ausnutzung der neuen Vorzugsrichtung chiraler Dichroismus in Verbindung mit optischer Mikroskopie sowie ein selbstlernender Algorithmus (CNN), der die Kantenverläufe der Kristalle auf REM-Aufnahmen auswertet und so einen absoluten Wert für den Enantiomerenüberschuss ermittelt.

#### 4.2.3 Entwicklung von 5-[2-(1*H*-Benzotriazol-6-yl)propan-2-yl]-1*H*-benzotriazol (H<sub>2</sub>-bpbta, #8)

Auf der Suche nach neuartigen Materialien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften werden häufig die Bausteine bekannter Materialien nur leicht variiert, um den Einfluss auf die resultierenden Charakteristika der Koordinationsverbindung sichtbar zu machen. Eine solche kleine Variation wurde mit der Verlängerung des H<sub>2</sub>-bibta Linkers um ein C-Atom herbeigeführt und das so genannte H<sub>2</sub>-bpbta (5-[2-(1*H*-Benzotriazol-6-yl)propan-2-yl]-1*H*-benzotriazol) entwickelt.



Schema 10: Synthese von H<sub>2</sub>-bpbta (#8). j: HNO<sub>3</sub>, DCM, 0 °C, Y = 94,7 %; k: ClCH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, DMF, 2 h, 90 °C, 3 h 150 °C, Y = 86,18 %; l: Pd@C, H<sub>2</sub> (5 bar), EtOH, RT, 48 h; m: NaNO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>CCOOH, H<sub>2</sub>O, 0 °C, RT, 2 h, Y = 87,7 % (l + m).

Die vierstufige Synthese (Schema 10) startet vom sehr bekannten Ursprungsmolekül Bisphenol-A (BPA). BPA eignet sich hervorragend als Edukt, weil es nicht nur einfach und kostengünstig zu beschaffen ist, sondern auch, weil es schon lange industriell gefertigt wird und auch in großem Maßstab und in guter Reinheit erworben werden kann.<sup>[180]</sup> Das Syntheschema zur Herstellung von #8 ähnelt einer bereits veröffentlichten Synthese,<sup>[14]</sup> aus der auch die Herstellung von #16 (H<sub>2</sub>-spirta, vgl. Kap. 4.2.5) abgeleitet wurde. Zunächst wird beidseitig nitriert (j) und dann mit einer Smiles-Umlagerung die

Hydroxidgruppen umgelagert zu Aminen (k). Dann wird mit einem Palladiumkatalysator (Pd@C) bei 5 bar hydriert (l) und letztendlich mit einer Diazotierung der Ringschluss zum Triazol vollzogen (m). Alle Reaktionen zeigen gute bis sehr gute Ausbeuten (min. 86% bis max. 95 %) und wurden mit  $^1\text{H-NMR}$  charakterisiert (vgl. Abbildung 148 bis Abbildung 151).

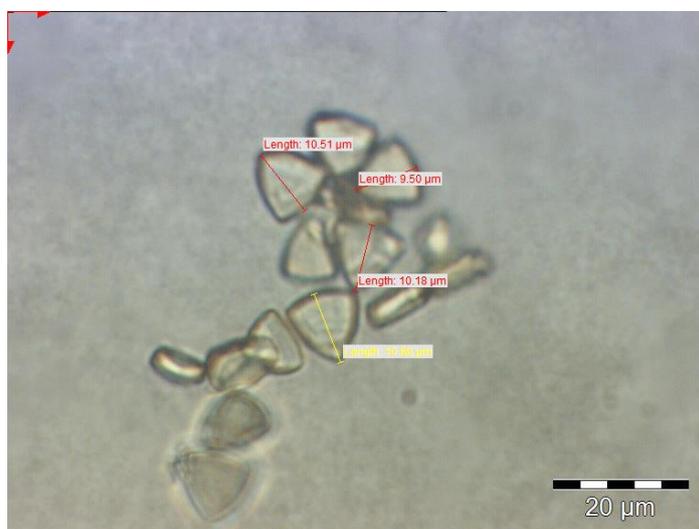


Abbildung 84: Erste Kristalle mit dem H2-bphta Linker.

Wird dieser neuartige Linker mit Zinkacetat unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in der **CFA-1** Synthese (NMF, 3 d, 90 °C) umgesetzt, ergeben sich wie auch bei **CFA-1** kleine trigonal prismatische Kristalle. (Abbildung 84) Sie sind im Durchschnitt ca. 10 µm groß und liegen in einer amorphen Masse unumgesetzter Edukte. Leider scheiterten bisher alle Versuche, eine phasenreine Synthese mit großen Einkristallen zu entwickeln, sodass bisher keine Charakterisierung des neuen Materials sowie keine Strukturanalyse vorliegt. Die große Ähnlichkeit der beiden Linker sowie die verwandte Kristallmorphologie lassen aber die Vermutung zu, dass es sich um ähnliche Kristallstrukturen handeln könnte wie es bei **CFA-1** der Fall ist. In diesem Falle würde wahrscheinlich ein racemisches Gemisch homochiraler Kristalle vorliegen, die aufgrund des leicht längeren Linkers eine leicht höhere Porosität zeigen. Für die genaue Beurteilung müssten die Reaktionsbedingungen der Synthese systematisch optimiert werden und das neue Material charakterisiert werden, um es dem Portfolio unseres Arbeitskreises hinzuzufügen. In jedem Falle handelt es sich um eine interessante Vergleichsverbindung zu **CFA-1**, deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede genau untersucht werden sollten.

#### 4.2.4 Entwicklung von Koordinationsverbindung #24

Eine weitere Modifikation des **CFA-1** wurde mit einer neuen Phase geschaffen, die aus denselben Bestandteilen aufgebaut ist, die in **CFA-1** verwendet werden. Im Gegensatz zu **CFA-1** bildet **#24** jedoch eine tetragonale Kristallstruktur aus, bei denen die Linkermoleküle ( $\text{H}_2$ -bibta, **#4**) nicht verdrillt und damit achiral vorliegen (Abbildung 85).

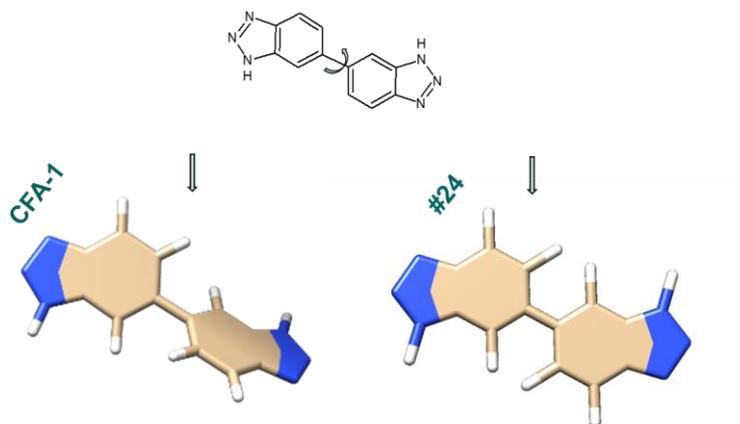
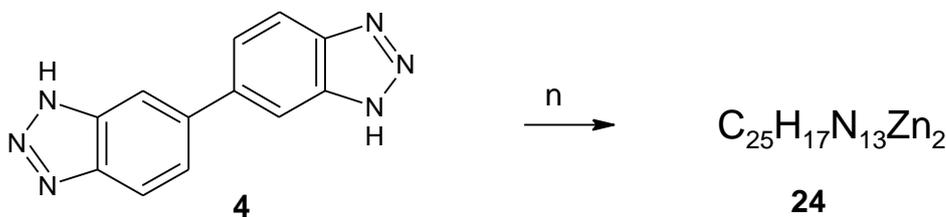


Abbildung 85: Unterschiede in der räumlichen Anordnung des Linkers  $H_2$ -bipbta bei **CFA-1** (links) und **#24** (rechts).

Die Synthese von **#24** findet mit hohem Metallüberschuss ( $Zn(OAc)_2:H_2bpbta = 10:1$ ) mit NMF und einer kleinen Menge Propylencarbonat als Additiv bei  $210^\circ C$  im Autoklaven über drei Tage statt (Schema 11).



Schema 11: Synthese von **#24**.  $n: Zn(OAc)_2$ , NMF +  $C_4H_6O_3$ ,  $210^\circ C$ , 3d, 89 %.

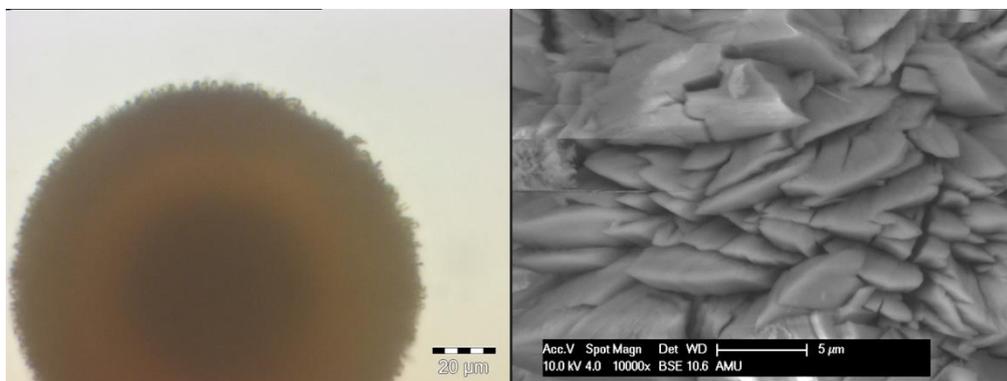


Abbildung 86: Optische Mikroskopieaufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) des acikulären Wachstums von **#24**.

Es bilden sich anfangs große Kugeln aus Ansammlungen einzelner Kristalliten aus, wie sie in Abbildung 86 zu sehen sind. Dieses Phänomen, auch Pseudozwillinge genannt,<sup>[91]</sup> bei dem von einem mittig liegenden Kristallisationskeim aus Kristallwachstum gleichzeitig in verschiedene Raumrichtungen stattfindet, wird auch aciculäres Kristallwachstum genannt und ist weithin literaturbekannt. Weil in dem Kristallverbund viele einzelne Kristallisationsebenen übereinanderliegen, ist es nicht möglich, die Kristallstruktur an solchen Objekten mit Einkristallstrukturanalyse zu ermitteln. Es ist jedoch bekannt, dass die Heizrate bei der Synthese in solchen Fällen erheblichen Einfluss auf die resultierende Kristallmorphologie haben kann.<sup>[91,92]</sup> Wird die gleiche Synthese also bei möglichst langsamer Aufheizrate durchgeführt, resultieren die in Abbildung 87 gezeigten quadratischen Plättchen aus, deren Pulverdiffraktogramme mit den Pulverdiffraktogrammen der zuerst erhaltenen großen Kugeln vollkommen identisch sind

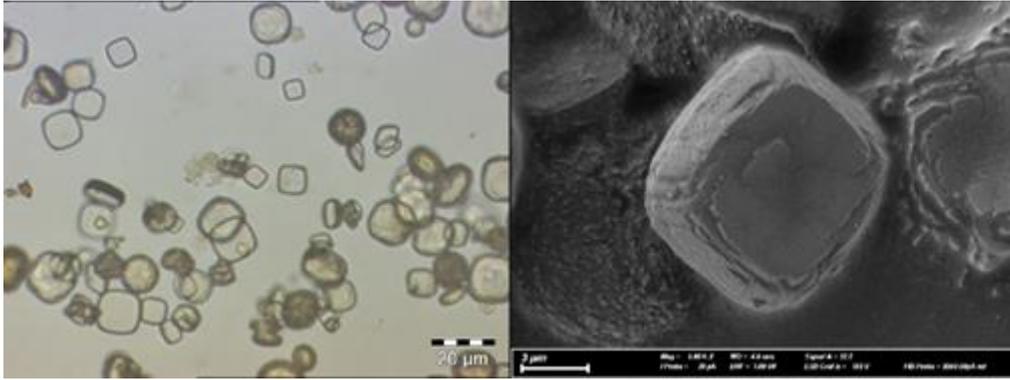


Abbildung 87: Optische Mikroskopieaufnahme (links) und REM-Aufnahme (rechts) von #24, welches bei langsameren Heizraten synthetisiert wurde.

(Abbildung 218). Hier kann allerdings die Kristallstruktur mit Einkristallstrukturanalyse problemlos ermittelt werden. Es handelt sich um eine tetragonale Struktur mit der Punktgruppe  $P4/n$  (Nr. 85) und den Kantenlängen  $a = b = 11,275 \text{ \AA}$  und  $c = 10,428 \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $1325,6 \text{ \AA}^3$ . Alle Winkel betragen  $90^\circ$ . Die SBU besteht aus quadratisch pyramidal umgebenen Zinkionen, deren Koordinationspartner immer ein Stickstoffatom am Triazol sowie einem Anion vom Methylamin sind (Abbildung 88). Die Simulation der aus der Einkristall erhaltenen Struktur stimmt vollkommen mit dem erhaltenen Pulverdiffraktogramm überein (Abbildung 89), daher gilt die Kristallstruktur als bewiesen. Aufgrund der Elektronendichte ist die Koordination von Methylamin per Einkristallstrukturanalyse nicht zweifelsfrei zu beweisen. Dass es sich aber um ein solches handelt, kann mit dem Vergleich des gemessenen IR bei kleinen Wellenzahlen mit dem errechneten Spektrum (Abbildung 219) sowie den Festkörper-NMR-Messungen (Abbildung 223, Abbildung 224) am AK Brunner nachgewiesen werden.

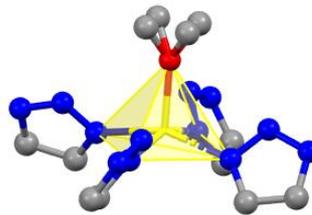


Abbildung 88: SBU von #24.

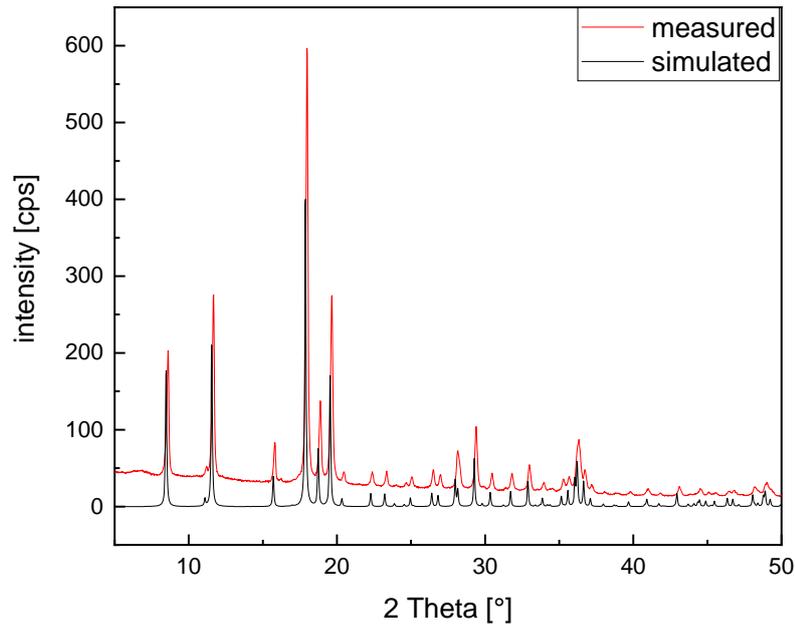


Abbildung 89: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von #24.

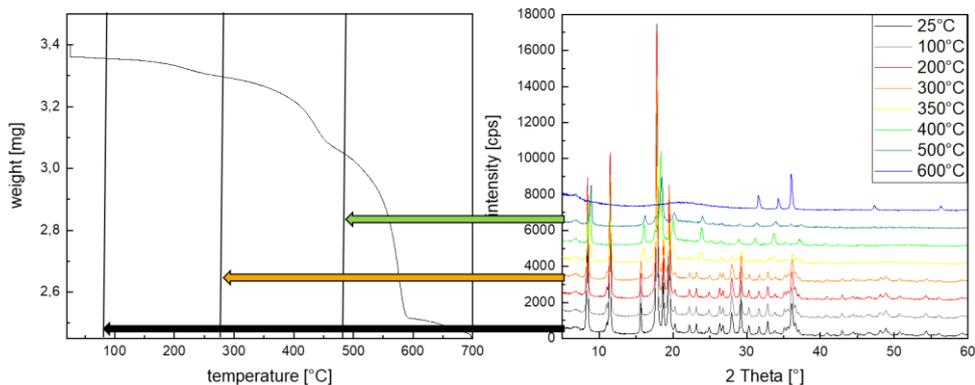


Abbildung 90: Thermogravimetrische Analyse (links) und VT-XRPD (rechts) von #24.

Wie in der Packungsanalyse der Kristallstruktur (Abbildung 91) und der angefertigten TGA (Abbildung 90) zu vermuten, zeigt #24 nur eine sehr kleine permanente Porosität. Eine Gasadsorptionsmessung mit sehr kleinen Gasen ( $H_2$ ) bestätigt dies. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die vorliegenden Poren nicht vollständig thermisch aktiviert werden können, sondern mit dem sterisch anspruchsvollen Lösungsmittel aus der Synthese (NMF oder Propylencarbonat) verstopft sind. Dennoch wäre ein Material mit solch kleinen Poren interessant für Stoffauftrennung im niedermolekularen Bereich (z.B. Wasserstoff) und daher sollte in Zukunft die Aktivierbarkeit und potentielle Anwendungen von #24 erforscht werden.

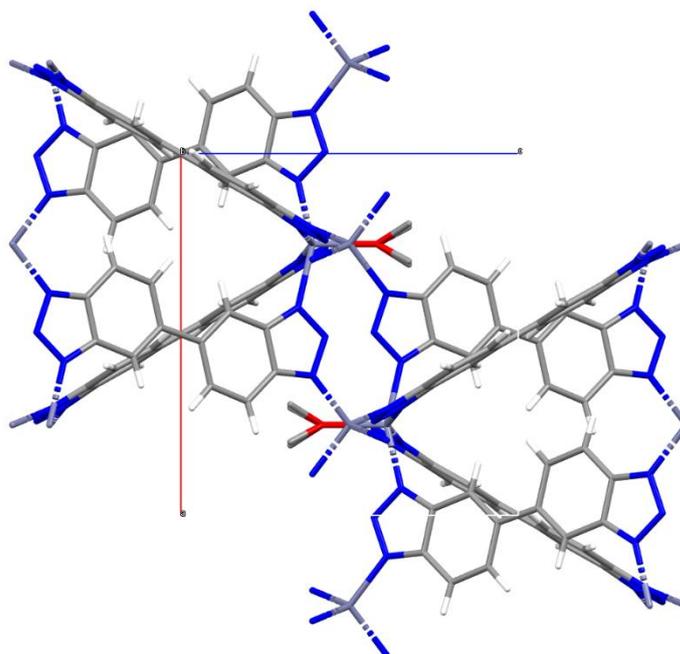


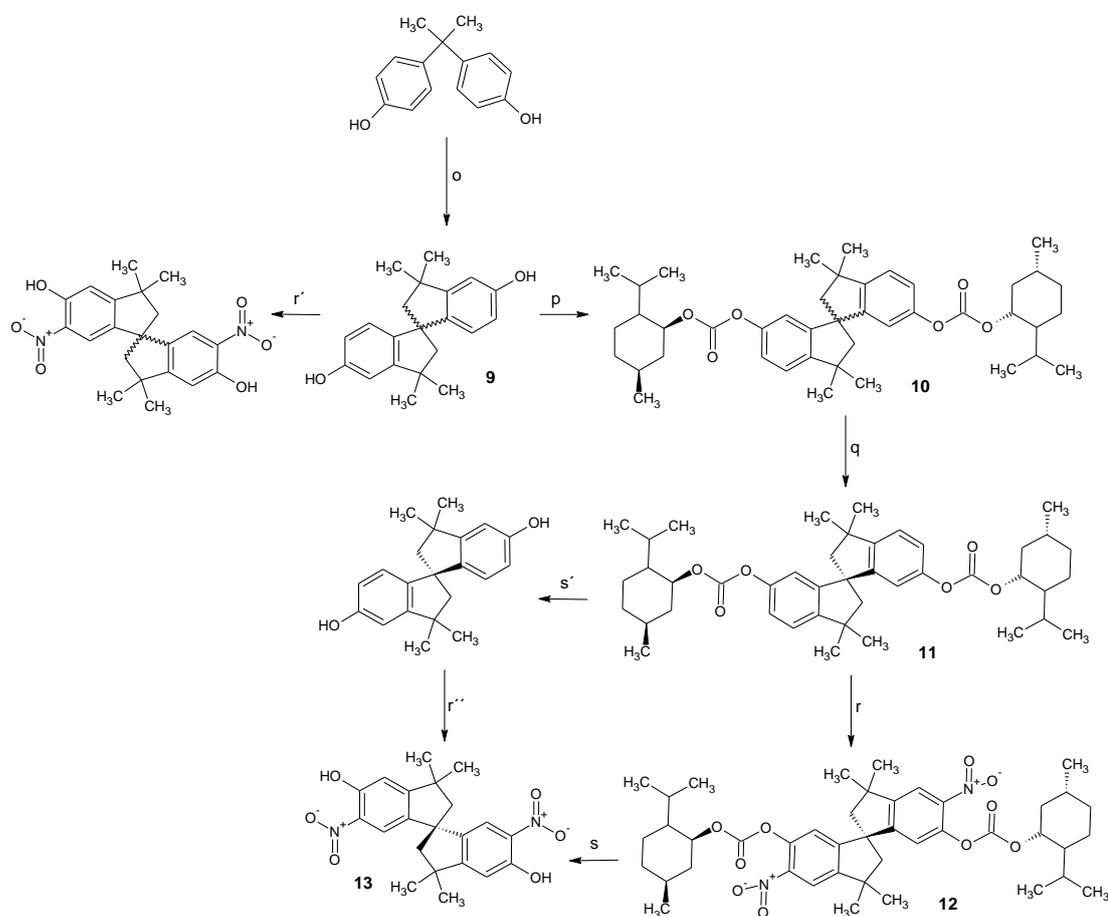
Abbildung 91: Einheitszelle von #24.

Tabelle 9: Vergleich der Gitterparameter von CFA-1 und #24.

Name	CFA-1	#24
Empirische Formel	$[\text{Zn}_5(\text{OAc})_4(\text{bibta})_3]$	$[\text{Zn}_2(\text{bibta})_2(\text{MeNH}_2)]$
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_{18}\text{O}_8\text{Zn}_5$	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_{13}\text{Zn}_3$
Wellenlänge/ Å	Cu, 1.5425	Cu, 1.5425
Kristallsystem	trigonal	tetragonal
chiral	ja	Nein
Raumgruppe	P321 (Nr. 150)	P4/n (Nr. 85)
$a/\text{Å}$	17.750(3)	11.2746(6)
$c/\text{Å}$	19.192(4)	10.4282(6)
$V/\text{Å}^3$	5236.7(15)	1325.6

## 4.2.5 Entwicklung von CFA-18

Bezugnehmend auf die verschiedenen erläuterten Arten, Chiralität in Gerüstverbindungen einzuführen (vgl. Kap. 2.3),<sup>[44]</sup> wurde bisher in chiralen Gerüstverbindungen aus dem AK Volkmer (**CFA-1** und **CFA-15**) die Chiralität spontan durch Selbstanordnung erzeugt. In dieser Arbeit wurde nun mit dem neu entwickelten MOF **CFA-18**<sup>[103]</sup> erstmals eine sehr robuste Chiralität über die verwendeten Auxiliare eingefügt. Der dazu verwendete chirale Linker 7,7,7',7'-Tetramethyl-6,6',7,7'-tetrahydro-3H,3'H-5,5'-spirobi[indeno[5,6-d]-[1,2,3]triazol] ( $H_2$ -spirta, **#16**) wurde ausgehend von Bisphenol-A (BPA) im Rahmen einer Bachelorarbeit von Frau Lisa Kanschat<sup>[169]</sup> in einer achtfufigen Synthese (s. Schema 12 und Schema 13) enantiomerenrein hergestellt. Über eine sechsstufige Synthese können zudem zum Vergleich der einzelnen Komponenten alle entsprechenden racemischen Verbindungen synthetisiert werden (vgl. markierte Reaktionen, Schema 12).



Schema 12: Syntheschema zwischen BPA und Verbindung **#13** mitsamt der racemischen Zwischenprodukte. o:  $CH_4O_3S$ , 135 °C, 3 h; p: (–)-Menthyl chloroformat, TEA, DMAP,  $CH_2Cl_2$ , 2 h, RT; q: N-Heptan, RT, 39%; r:  $HNO_3$ , 5 °C; s: Hydrazinhydrat, THF, 3 h, Reflux, 84%, (ee 99%).

Das komplette Syntheschema wurde aus der Veröffentlichung von Kumar *et al.*<sup>[14]</sup> abgeleitet: Zunächst wird das Spirogerüst aufgebaut, indem zwei BPA-Moleküle in der Schmelze unter Methansulfonsäurezugabe umgelagert werden (Schema 12, o).<sup>[181]</sup> Nach Waschen und Umkristallisieren resultieren reinweiße nadelförmige Kristalle **#9** mit einer guten Ausbeute von 75%. Die chemische Struktur des Produktes wird mit  $^1H$ -NMR (Abbildung 152) bewiesen, sowie deren Enantiomerenreinheit von Racemat und enantiomerenaufgereinigtem Produkt nach den Reaktionsschritten p und q mit HPLC an einer chiralen Säule (Abbildung 92) charakterisiert (vgl. Kap. 6.9). Diese Grundverbindung kann ebenfalls zum einen zum racemischen Produkt **#13** weiterverarbeitet

(Schema 12, r') werden. Soll das enantiomerenreine Produkt hergestellt werden, wird weiterhin mit Dimethylaminopyridin (DMAP) und Triethylamin (TEA) das menthylsubstituierte Diastereomer des Spirobisindans hergestellt. Dieses kann durch seine einzigartige räumliche Anordnung (Abbildung 93) dann mit Kristallisation in n-Heptan in seine einzelnen Diastereomere getrennt (q) werden.<sup>[161]</sup>

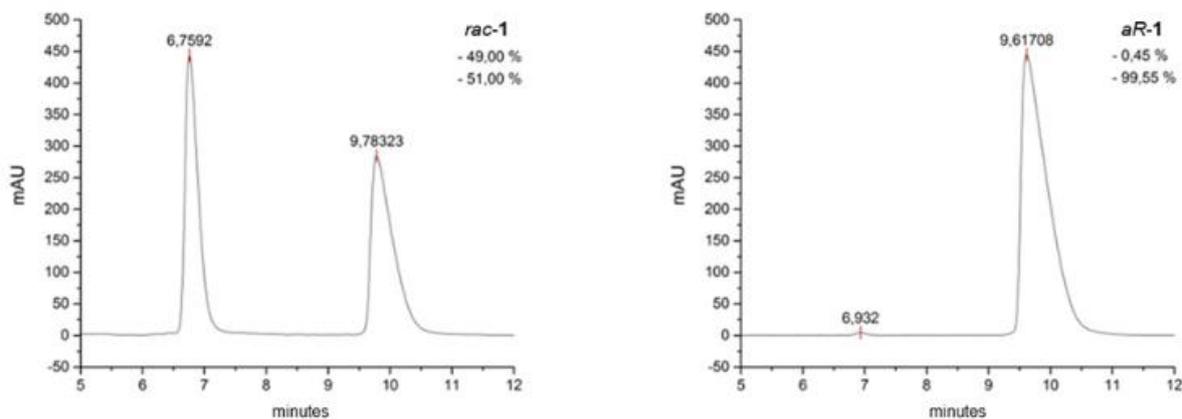


Abbildung 92: HPLC-Messung der racemischen Verbindung #10 (links) und der enantiomeren Verbindung #11 (rechts).

Wird das Gemisch bei RT über Nacht gerührt, fällt das Diastereomer, welches auf **R**-Spirobisindan basiert, als farblose Kristalle aus, während dieses auf Basis des **S**-Spirobisindans weiterhin in Lösung verbleibt. Dies limitiert die maximal erreichbare Ausbeute zwar auf 50 % zur Gesamtausbeute, jedoch könnte bei perfekter Auftrennung das verbleibende Diastereomer analog zu Schema 13 weiter verarbeitet und somit der entgegengesetzt chirale Linker #16' hergestellt werden. Wird bei der Racematspaltung die maximal erreichbare Ausbeute als 100 % definiert, wird mit der Kristallisation

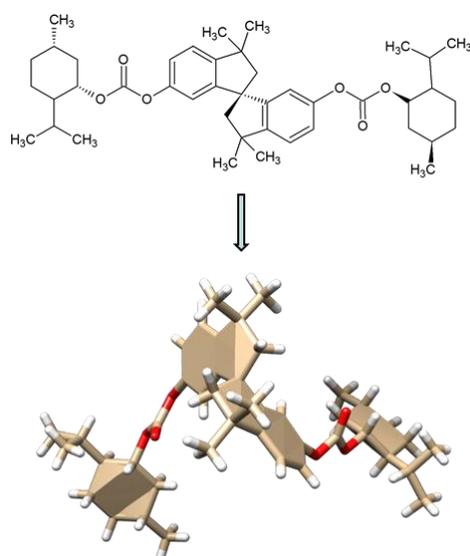
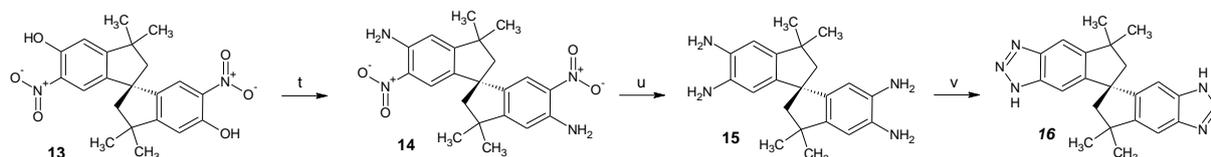


Abbildung 93: Räumliche Anordnung des Diastereomers #11, welches bei der Trennung in n-Heptan ausfällt.

(Schema 12, q) eine Ausbeute von 96 % erreicht. Mit <sup>1</sup>H-NMR (Abbildung 153, Abbildung 154, die Peaks bei 0,79; 2,27; 4,56 und 6,62 ppm) und HPLC (Abbildung 92) vor und nach der Kristallisation kann die Auftrennung der einzelnen Isomere genau belegt werden.

Um zudem sicher zu gehen, dass genau das rechtsdrehende Spirogerüst isoliert wurde, wird eine Einkristallstrukturanalyse des auskristallisierten Diastereomers angefertigt. Während der so genannte Flack Parameter für eine Bestimmung der absoluten Chiralität eines reinen Enantiomers nicht

hinreichend genau ist, weil die Einheitszelle invertiert die gleichen Signale ergäbe, kann in diesem Fall mit der Einkristallmessung die Chiralität an der mittig liegenden Chiralitätsachse zweifelsfrei bestätigt werden, weil ein Diastereomer vorliegt. Bei einer Inversion der Einheitszelle würde das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ebenfalls einen invertierten Menthylrest ergeben. Da dieser Rest aber definiert ((-)-Methylchloroformiat) eingefügt wurde, ist das Ergebnis an der achsialen Chiralität eindeutig. Die hier durchgeführte Einkristallmessung bestätigt so eindeutig, dass es sich um ein R-Enantiomer handelt. Weil die achsiale Chiralität eines Spiro-Rückgrades so robust ist, kann auch jedes weitere Zwischenprodukt als R-Enantiomer angenommen werden.



Schema 13: Syntheschema zwischen Verbindung #13 und H<sub>2</sub>-spirta (#16). t: ClCH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, DMF, 2 h, 90 °C, 3 h 150 °C, Y = 66%; u: Pd@C, H<sub>2</sub>(5 bar), EtOH, RT, 24 h; v: NaNO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>CCOOH, H<sub>2</sub>O, 0 °C, RT, 1 h, 82% (u + v).

In weiteren Experimenten stellte sich heraus, dass die Nitrierung des Grundgerüsts mit höheren Ausbeuten abläuft, wenn der Menthylrest erst nach der Nitrierung abgespalten wird als umgekehrt (Y = 29 % bzw. 94 %). Infolgedessen wird zuerst mit Salpetersäure bei niedrigen Temperaturen nitriert (Schema 12, r), dann wird der Methylrest abgespalten (Schema 12, r). Es werden orange-rote Kristalle erhalten (#13), deren Identität und Reinheit mit den gängigen Charakterisierungsmethoden (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS, Elementaranalyse, Schmelzpunktanalyse), sowie die Enantiomerenreinheit mit spezifischen Drehsinn und VCD-Spektrum überprüft wird. Um weiterhin die absolute Konfiguration des Moleküls nachzuweisen wird zudem eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt.

Ausgehend von Verbindung #13 kann nun entsprechend Kumar *et al.*<sup>[14]</sup> das Bistriazol hergestellt werden. Ob es sich hier um ein enantiomerenreines #13 oder ein racemische #13' handelt, ist dabei unerheblich. Das Nitrophenol wird in jedem Falle zunächst mit einer Smiles-Umlagerung<sup>[14,182]</sup> zum Nitroamin umgelagert (Schema 13, t). Dieser Schritt zeigt im gesamten Reaktionsschema die geringste Ausbeute, weil am symmetrischen Spirogrundgerüst beidseitig umgelagert werden soll, jedoch wahrscheinlich durch Rückreaktionen ein erheblicher Teil einseitig umgelagerten Zwischenproduktes vorliegt. Mit chromatografischen Methoden (Säulenchromatografie in Kombination mit Dünnschichtchromatografie) kann dieser Anteil jedoch zuverlässig identifiziert und abgetrennt werden, sowie das einseitig umgelagerte Zwischenprodukt erneut in die Synthese eingesetzt werden. So kann insgesamt eine deutlich höhere Ausbeute als die angegebenen 66 % erreicht werden.

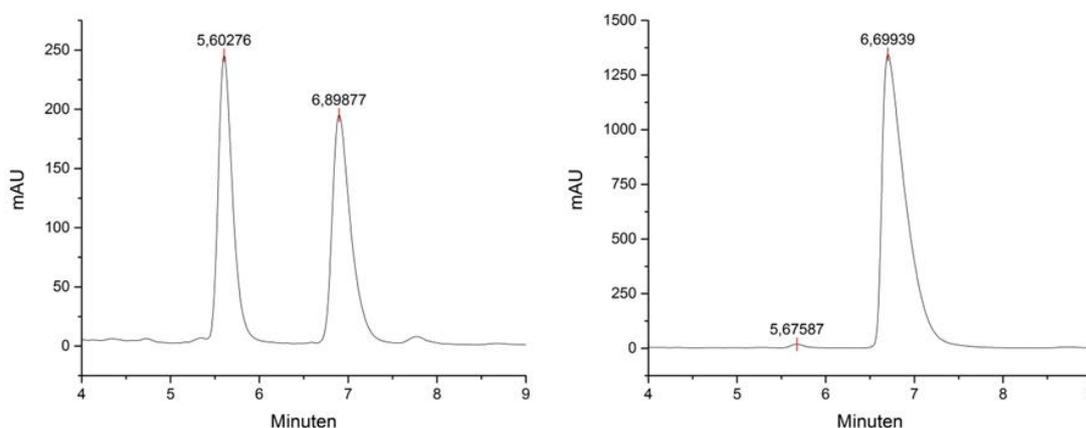


Abbildung 94: HPLC-Messung der racemischen Verbindung #13' (links) und der enantiomeren Verbindung #16 (rechts).

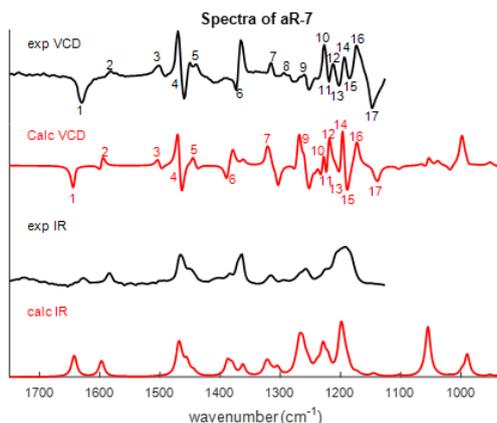


Abbildung 95: Experimentell erhaltenes (schwarz) und errechnetes (rot) IR- und VCD-Spektrum von  $H_2$ -spirta (#16).

Nach der Umlagerung wird mit einem Palladiumkatalysator auf einem Aktivkohlebett (Pd@C) und elementarem Wasserstoff (5 bar) hydriert (Schema 13, u). Da das Tetraamin leicht luftempfindlich ist, wird hier das vom Katalysator abfiltrierte Rohprodukt direkt und unter Schutzgas in den nächsten Reaktionsschritt (Schema 13, v) eingesetzt. Nach der Diazotierung mit anschließendem Ringschluss zum Bistriazol liegt ein hell cremefarbenes pulverförmiges Produkt (#16) vor, dessen Enantiomerenüberschuss (ee 95 %) mit HPLC nachgewiesen wird (Abbildung 94). Die absolute Konfiguration wird anschließend mit spezifischem Drehsinn, VCD (Abbildung 95) und Einkristallanalyse (Abbildung 174) bestätigt.<sup>[103]</sup>

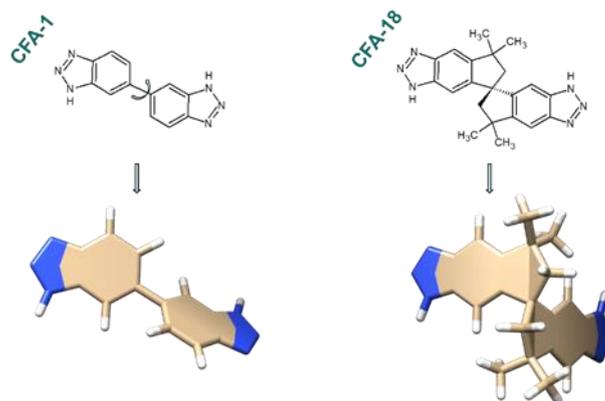


Abbildung 96: Räumliche Anordnung der Linker von **CFA-1** (links, #3) und **CFA-18** (rechts, #16) im Vergleich.

Im Gegensatz zum um die Einfachbindung frei drehbaren und damit achiralen **CFA-1**-Linker #3 (Abbildung 96 links), wurde dem neuen Bistriazol #16 durch das Spirogrundgerüst eine sehr robuste achsiale Chiralität<sup>[183]</sup> gegeben (Abbildung 96 rechts), die sich in die resultierenden Koordinationsverbindungen übertragen sollte. So wird das Problem umgangen, dass sich ein thermodynamisch günstigeres Racemat statt dem homochiralen MOF bilden kann. Leider vermindert das starre spirobasierte Rückgrat des Linkermoleküls in der Synthese erheblich die (Rotations-) Freiheitsgrade, in denen das Molekül in die entstehende Kristallstruktur eingepasst werden kann. Dies macht die MOF-Synthese sehr störanfällig. Nach sehr vielen Syntheserversuchen konnte jedoch eine Methode etabliert werden, bei denen in der Umsetzung mit Manganchlorid Dihydrat bei 140 °C in DMF nach drei Tagen farblose längliche Kristallnadeln (Abbildung 97) entstehen.

Um die Unversehrtheit des Linkers im MOF zu beweisen, wird die fertige Koordinationsverbindung in Salzsäure aufgelöst und der organische Linker mit Chloroform extrahiert. Das nach Eindampfung erhaltene weiße Pulver wird erneut mit <sup>1</sup>H-NMR untersucht (Abbildung 210). Es stellt sich heraus, dass der organische Linker unverändert im MOF vorliegt.

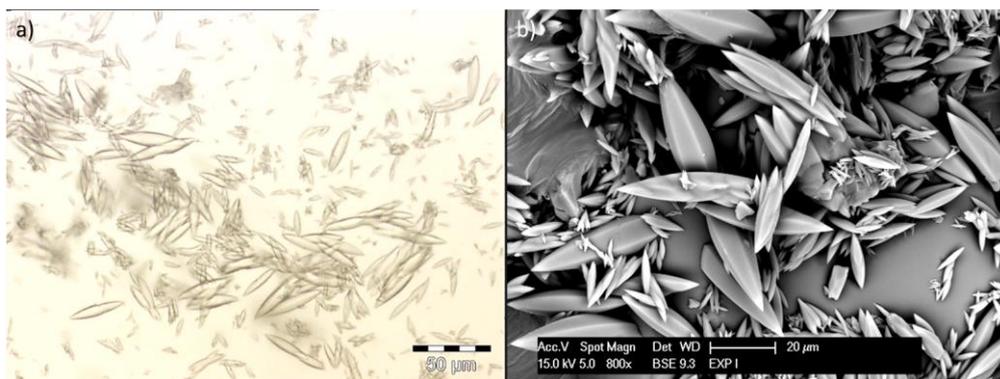


Abbildung 97: Optische (a) und Elektronenmikroskopieaufnahme (b) von **CFA-18**.

Die bis zu 50 µm langen Kristallnadeln von **CFA-18** können direkt nach der Synthese aus der Suspension entnommen und in einer Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Es stellt sich heraus, dass es sich um ein trigonales Kristallgitter mit den Winkeln  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$  sowie Kantenlängen  $a = b = 17,344 \text{ \AA}$  und  $c = 8,8070 \text{ \AA}$  handelt. Das Einheitszellenvolumen beträgt demnach  $2294,34 \text{ \AA}^3$ . Es ergibt sich eine Zusammensetzung mit der Summenformel  $[\text{MnCl}_2(\text{spirta})]$ .

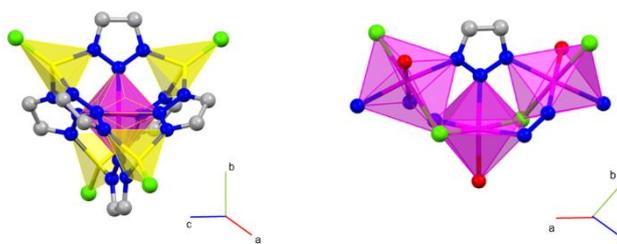


Abbildung 98: Vergleich der SBU verschiedener bekannter Bistriazolot-MOFs. Links: Kuratowskieinheit, rechts: MAF.

Die Einkristallstrukturanalyse deckt zudem das Verknüpfungsmuster der Sekundäreinheiten (SBU) offen. Entgegen der bisherig veröffentlichten gängigen Bistriazolot-MOFs (MFU-Familie) bildet sich bei **CFA-18** keine so genannte Kuratowskieinheit (Abbildung 98 links) aus, sondern das Verknüpfungsmuster aus den hexagonalen *Metal-azolate framework* (MAF) Struktur.<sup>[46,93,113,117]</sup> Dieses besteht aus von Stickstoffatomen der Triazolotfunktionen oktaedrisch umgebenen Metallkationen, deren Ausrichtung sich entlang einer Achse dreht. Dabei bilden immer drei Oktaeder eine  $360^\circ$  Drehung und daher kann die SBU als eine Einheit aus drei Oktaedern bezeichnet werden (Abbildung 98 rechts).

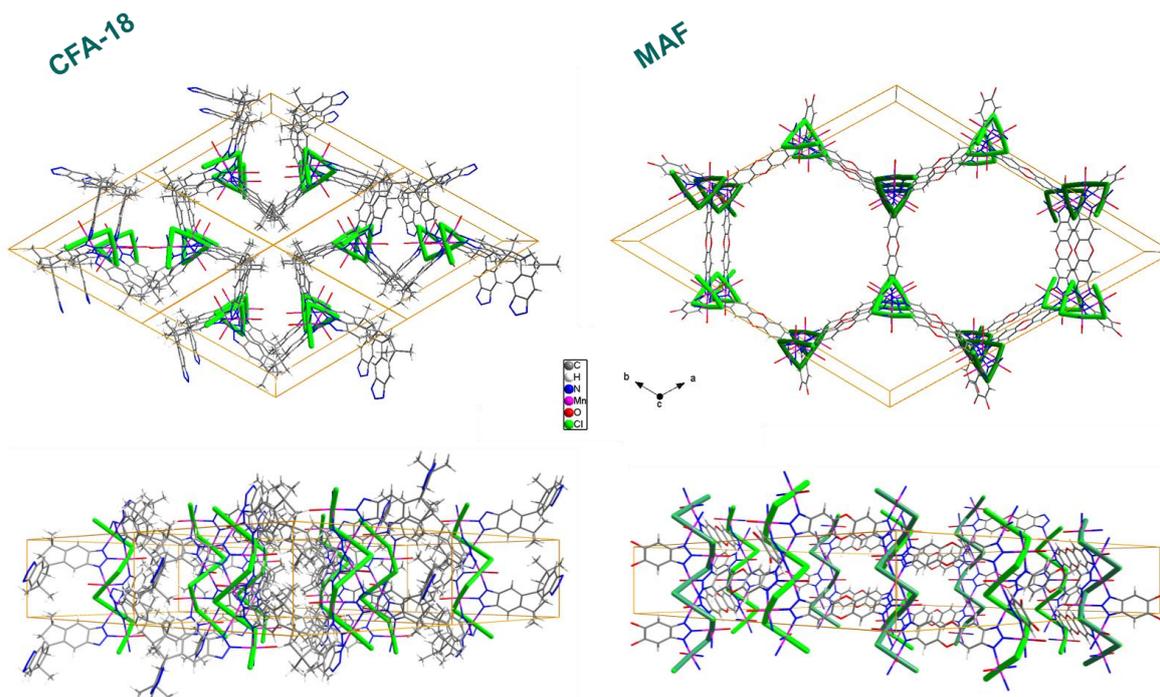


Abbildung 99: Kristallstruktur des enantiopuren **CFA-18** im Vergleich mit einer konventionellen MAF-Struktur **MAF-27-Cl** ( $\text{MnCl}_2(\text{BTDD})$ ).<sup>[103]</sup>

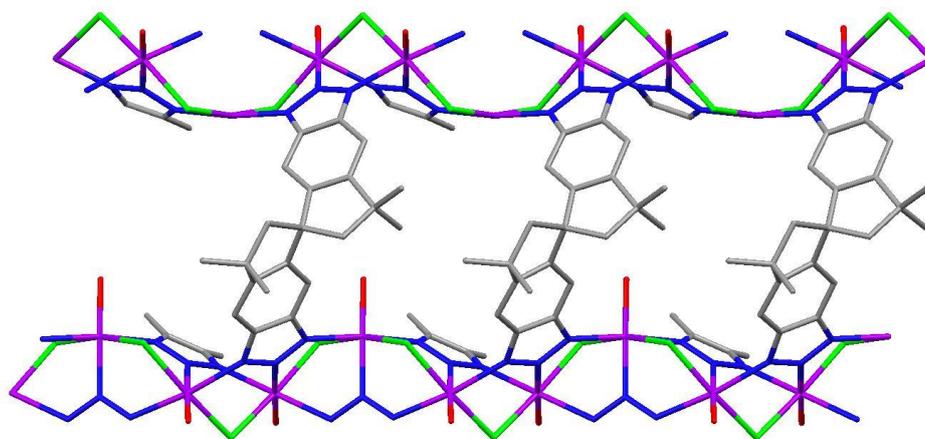


Abbildung 100: Teilausschnitt einer **CFA-18**-Kristallstruktur entlang der *c*-Achse.

In den literaturbekannten MAF-Strukturen windet sich die Achse symmetriebedingt einmal mit und einmal gegen den Uhrzeigersinn, wie es in der MAF-Struktur **MAF-27-Cl**<sup>[46]</sup> ( $[\text{MnCl}_2(\text{BTDD})]$   $\text{H}_2\text{-BTDD}$  = bis(1H-1,2,3-triazolo-[4,5-b],[4',5'-i])dibenzo[1,4]dioxin) der Fall ist (Abbildung 99, rechts). Diese Verbindung ist somit achiral. Die enantiomere Verbindung **CFA-18** bewirkt hingegen eine Chiralität in der Koordinationsverbindung und damit ein Aufbrechen der Zentrosymmetrie. Wie in Abbildung 100 links zu sehen ist, drehen sich die angesprochenen helikalen Ketten nur in einer Drehrichtung, nämlich rechtsherum (*P*-Helizität). Es ist davon auszugehen, dass ein **CFA-18** mit entgegengesetzt chiralem  $\text{H}_2$ -spirta eine Verbindung ausbildet, deren helikalen Ketten sich linksherum (*M*-Helizität) drehen.

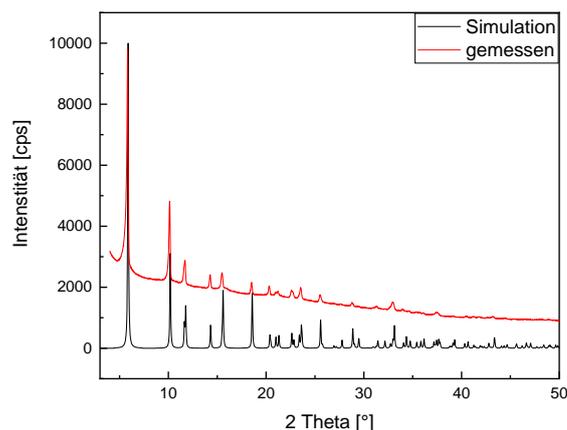


Abbildung 101: Experimentelles (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von **CFA-18**.

Der Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit dem simulierten Diffraktogramm aus der Einkristallstrukturanalyse zeigt übereinstimmende Reflexe (Abbildung 101) und bestätigt so die Lösung der Einkristallstrukturanalysedaten der Verbindung.

Eine Untersuchung des MOFs auf seine thermische Stabilität mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) in Kombination mit Pulverdiffraktogrammen bei verschiedenen Temperaturen (VTXRPD) zeigt, dass die in der Einkristallstruktur identifizierten koordinierten Lösungsmittelmoleküle (DMF) nicht aus der Struktur entfernt werden können, ohne dass diese beschädigt wird (vgl. Abbildung 102). Der erste Massenverlust hält zwischen 110 °C und 280 °C an und zeigt gleichzeitig den Verlust des Lösungsmittels DMF sowie den Verlust der Fernordnung im Netzwerk. Ab hier ist keine kristalline Struktur mehr zu erkennen. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung über 490 °C zersetzt sich der Linker<sup>[184]</sup> komplett und die zentrale Metalleinheit oxidiert zu Manganoxid.

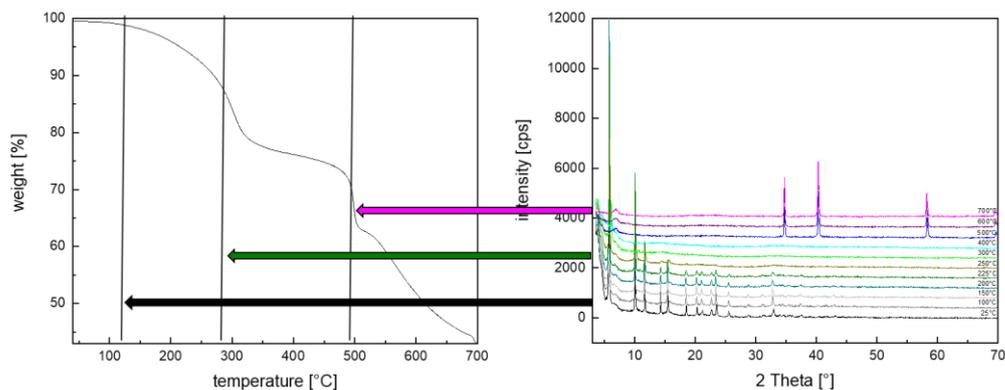


Abbildung 102: Thermogravimetrische Analyse (links) und VTXRPD (rechts) von **CFA-18**.

Die gleichzeitige Zersetzung des Netzwerkes mit der Entfernung des eingebundenen Lösungsmittels kann an einem zu geringen Poreneingangsdurchmesser liegen. Sind diese nicht weit genug, müssen die Koordinationen aufgeweitet werden, um das DMF-Molekül aus der Porenstruktur herauszubewegen. Ist hingegen die Koordination insgesamt nicht stark genug, kann die Kristallstruktur bei der Entfernung des Lösungsmittels zerstört werden.

Wenn zudem der quantenmechanisch günstigste Winkel zwischen den Ebenen, der durch die aromatischen Atome in Verbindung **#16** aufgespannt wird (erhalten aus der geometrischen Optimierung der VCD-Analyse) mit dem Winkel durch die selben Ebenen im koordinierten Linkermolekül

verglichen wird, zeigt sich eine große Diskrepanz zwischen reinem **#16** und koordinierten **#16** innerhalb des MOFs. Während im freien Linker nur ein Winkel von  $73,6^\circ$  vorliegt, ist dieser in der Koordinationsverbindung um  $18^\circ$  geweitet auf insgesamt  $91,6^\circ$ . Diese innermolekulare Spannung erklärt die fehlende Stabilität des MOFs und daher die nicht mögliche Entfernung des Neutralliganden DMF.

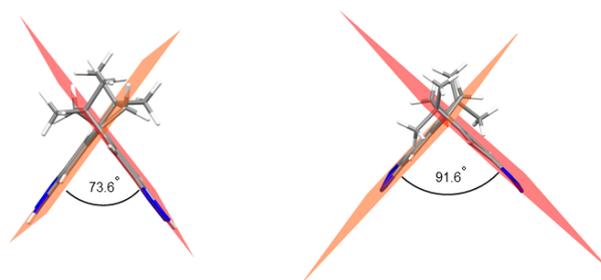


Abbildung 103: Vergleich der Winkel zwischen den Ebenen, die durch die aromatischen Atome im quantenmechanisch optimierten freien Linker (links) bzw. im koordinierten Linkermolekül (rechts) vorliegen.

Leider konnte weder mit besonders schonendem Ausheizen mit überkritischem Lösungsmittel, noch mit Verdrängung durch verschiedene andere Lösungsmittel eine Aktivierungsprozedur gefunden werden, bei der die Kristallinität des **CFA-18** erhalten blieb, die Lösungsmittelmoleküle aber entfernt und somit eine permanente Porosität geschaffen wurde. Wäre die Bindungsstärke zwischen Metall und Triazol stärker, könnte mit einer höheren thermischen Stabilität vielleicht doch ausgeheizt und so eine permanente Porosität erhalten werden. Potentielle Kandidaten für eine stärkere Koordination von Triazol und Metall sind hier Kobalt und Nickel.

Um eine isoretikuläre Struktur zu **CFA-18** mit anderen Metallionen zu erhalten, wäre es eine Möglichkeit, einen postsynthetischen Metallaustausch vorzunehmen. Dies wurde in der Vergangenheit in Anlehnung an den Austausch von **MFU-4l**<sup>[178]</sup> versucht, jedoch ist die Gerüstverbindung bisher in jedem Lösungsmittel außer DMF instabil und mit einem Neutralliganden DMF am Metallzentrum koordiniert, ist sie aufgrund fehlender Porosität nicht durchgängig für andere Metallionen.

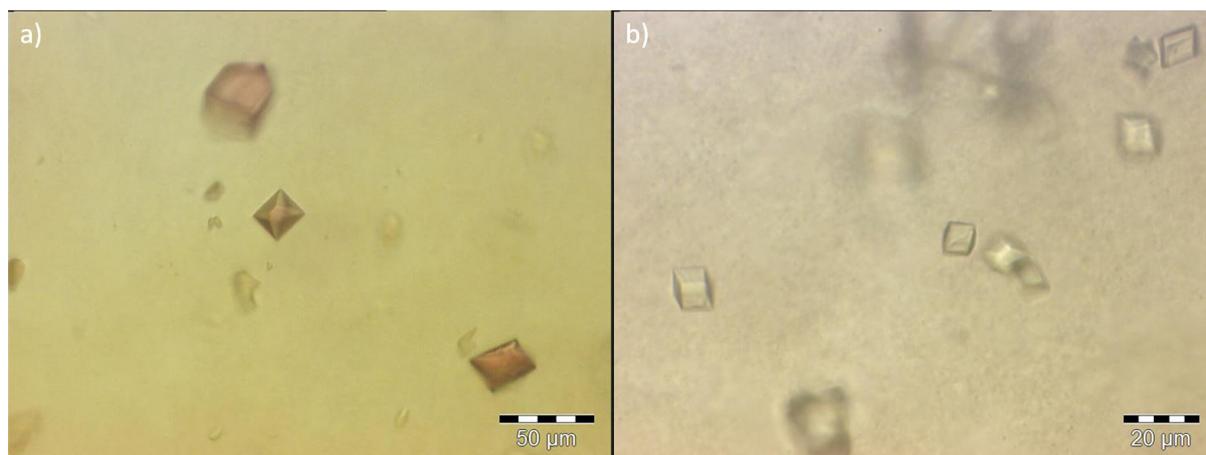
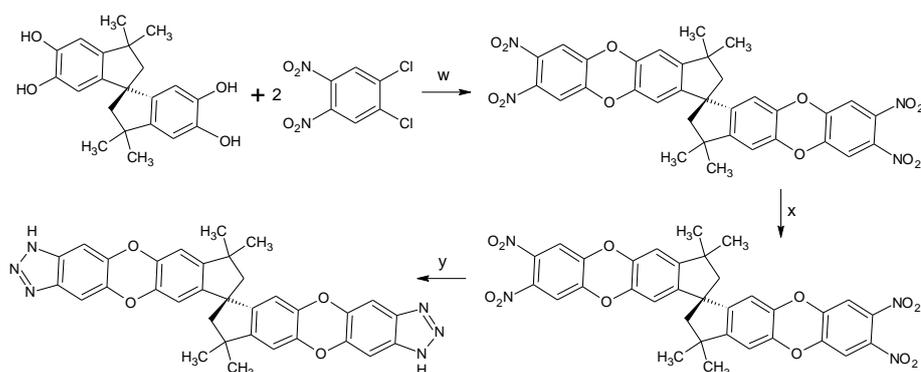


Abbildung 104: Erste Synthesen mit anderen Metallsalzen. a:  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ; b:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

In Zukunft soll es daher eine Aufgabe sein, neuartige MOFs mit dem  $\text{H}_2$ -spirita (**#16**) zu entwickeln, die ein anderes Zentralatom tragen, die Synthesen zu optimieren und deren Reaktionsprodukte zu charakterisieren. In ersten Sondierungsversuchen wurden aus ähnlichen MOF-Syntheseansätzen mit Kobaltmetallsalzen (Abbildung 104a) und Nickelmetallsalzen (Abbildung 104b) bereits kristalline Produkte erhalten. Leider waren die Einkristalle für Einkristallstrukturanalysen bisher zu klein. Diese

sollten in Zukunft zu größeren Einkristallen hin optimiert oder das Material phasenrein hergestellt und vollständig charakterisiert werden um das Produktportfolio homochiraler azolbasierter MOFs zu erweitern.

Sollte hier keine geeignete Synthese für ein unterschiedliches Zentralatom gefunden werden, ist es zudem denkbar, eine zugänglichere Porosität zu erhalten, wenn die verbindenden Linker verlängert und dann isoretikular verbunden werden. Zwar muss bei einer aufgeweiteten Struktur Interpenetration und andere polymorphe Strukturen in Betracht gezogen werden<sup>[44]</sup> und bei einer späteren Anwendung wird durch längere Linker eine erhöhte Flexibilität und somit eine geringere dirigierende Wirkung erzielt,<sup>[19]</sup> jedoch würde eine weitere Porosität den Zugang zum Porenvolumen und somit die eigentliche Verwendbarkeit erst ermöglichen.<sup>[39]</sup> Ein solcher längerer Linker wurde bereits in der Bachelorarbeit von Frau Lisa Kanschat entwickelt. Ausgehend vom Spirotetraol, welches uns nach einer Racematspaltung mit (-)-N-Benzylcinchonidiniumchlorid auch enantiomerenrein vorliegt, kann das 9,9,9',9'-Tetramethyl-4a,5'a,6a,8,8',9,9',9a,10'a,11a-decahydro-3H,3'H-7,7'-spirobi[cyclopenta[7,8]oxanthreno[2,3-d][1,2,3]triazol] in drei Reaktionsschritten erhalten werden (Schema 14).<sup>[169]</sup> Leider wurden mit diesem Linkermolekül eine deutlich erschwerte Löslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln<sup>[38]</sup> und in MOF-Synthesen bisher keine kristallinen Phasen erhalten. Es ist anzunehmen, dass die veränderte Elektronegativität am Sauerstoffatom zu anderen Grundvoraussetzungen innerhalb des entstehenden Kristallgitters führt und daher keine isoretikularen Strukturen gebildet werden können.



Schema 14: Herstellung eines längeren Bispirotriazolatlinkers nach Kanschat.<sup>[169]</sup> w:  $K_2CO_3$ ,  $N_2$ , DMF,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h,  $H_2O$ ,  $Y = 52\%$ ; x: Sn, HCl,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 17 h,  $Y = 98\%$ ; y:  $NaNO_2$ ,  $CH_3COOH$ ,  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min,  $Y = 92\%$ .

Um eine ähnliche Kristallisationsumgebung wie im Bistriazol zu schaffen sollte daher ein Molekül mit Stickstoffheterozyklus geschaffen werden. Mit der Synthese dieses Linkers beschäftigt sich die Masterarbeit von Frau Kanschat,<sup>[185]</sup> in der es uns gelang, zwei verschiedene spirobasierte und deutlich verlängerte stickstoffheterozyklische Bistriazolate herzustellen. Diese neuartigen Linkermoleküle sollen in Zukunft zu weiteren homochiralen MOFs verknüpft werden.

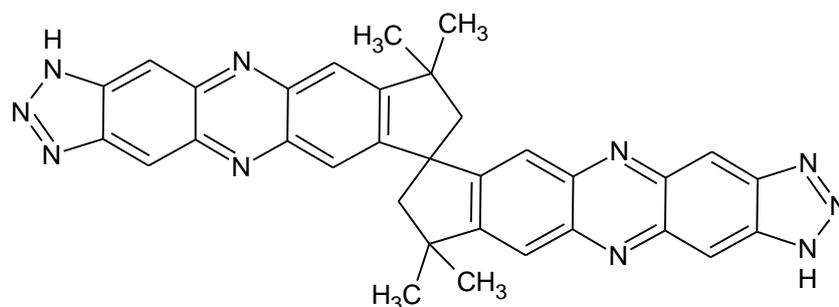


Abbildung 105: Strukturformel des entwickelten längeren stickstoffbasierten Bistriazolatlinkers nach<sup>[185]</sup>.

Tabelle 10: Kristallografische Daten für **CFA-18**.

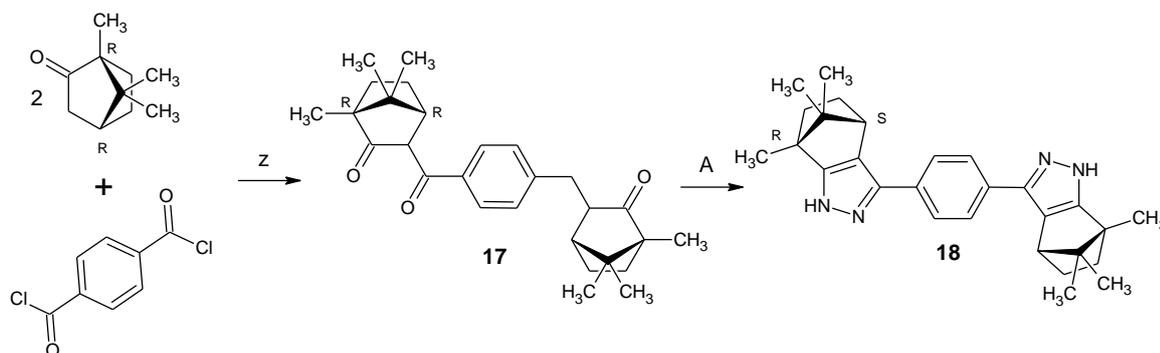
	<b>CFA-18</b>
Summenformel	Mn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Formel	Mn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>2</sub>
CCDC-Nummer	CCDC2009788
Mr[g mol <sup>-1</sup> ]	683,40
T[K]	100
Wavelength [Å]	0,81040
Crystalsystem	trigonal
Raumgruppe	P3121 (Nr. 152)
a[Å]	17,344
b[Å]	17,344
c[Å]	8,807
V[Å <sup>3</sup> ]	2294,5
Z	3
Dc[g cm <sup>-3</sup> ]	1,484
μ[mm <sup>-1</sup> ]	1,495
F(000)	1056
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.03 x 0.01 x 0.005
Θ Range[°]	2,637 bis 27,481
Gesammelte Reflexe	22416
Eindeutige Reflexe	2365
Completeness [%]	99,9
R(int)	0,1139
GooF on F2	1,003
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0,0999, wR2 = 0,2540
R indices (Alle)	R1 = 0,1607, wR2 = 0,3084
Flack parameter	0,04(3)

#### 4.2.6 Entwicklung von **CFA-21**

Neben den bisher besprochenen 1,2,3-Triazolaten sind auch pyrazolbasierte MOFs bekannt für ihre außergewöhnlichen Stabilitäten in Koordinationsverbindungen. Vor allem Kupferpyrazolat-MOFs wie **CFA-2**,<sup>[114]</sup> **CFA-4**,<sup>[32]</sup> **CFA-5**<sup>[62]</sup> und **CFA-9**<sup>[67]</sup> zeigten in der Vergangenheit interessante Verknüpfungsschemata,<sup>[114]</sup> katalytische Eigenschaften,<sup>[114]</sup> Chiralitäten<sup>[67]</sup> und spannende Anwendungspotentiale für die Zukunft.<sup>[62]</sup> In dieser Arbeit soll daher der bisherige Ansatz, azolbasierte MOFs herzustellen, weiterentwickelt werden. Indem ein einfaches chirales Auxiliar im organischen Linkermolekül eingeführt wird, soll ein homochirales und stabiles MOF entwickelt werden. Einer der ersten enantiomerenrein erhältlichen Hilfsstoffe ist das R-(+)-Campher, welches früher durch Wasserdampfdestillation aus Holz des Kampferbaumes erhalten wurde. Heute kann mit

enantiomerenreinen Synthesen sowohl das R-(+)-Campher als auch dessen Enantiomer S-(-)-Campher direkt hergestellt werden. Weil R-(+)-Campher aufgrund seiner natürlichen Verfügbarkeit trotzdem noch sehr viel günstiger ist als S-(-)-Campher, wurde die Entwicklung der MOFs in diesem Kapitel zunächst mit R-(+)-Campher erarbeitet, die Ergebnisse wurden mit der enantiomeren Komponente (**#18'**) jedoch reproduziert und daher kann für beide Enantiomere die gleiche Funktionsweise angenommen werden.

In einer Umsetzung von Campher mit Terephthalsäuredichlorid und Lithiumdiisopropylamid (LDA, z, Schema 15) sowie dem anschließenden Ringschluss mit Hydrazin (A, Schema 15) lässt sich ein Biscampherpyrazol herstellen, dessen Chiralität mit der Auswahl des Campherstituenten eindeutig beeinflussbar ist. Es muss jedoch hier beachtet werden, dass sich beim Ringschluss zum Pyrazol in Reaktionsschritt A die Priorisierung am C<sub>4</sub> Chiralitätszentrum des Campherrests ändert. Es handelt sich also nicht mehr um eine rein rechts- oder linksdrehende Verbindung, sondern um je nach Chiralität des Camphers entweder das 1,4-bis-((4S,7R)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (aufgrund des Ursprunges der Campherkomponente: 4S,7R-**H<sub>2</sub>-bistmi**, **#18**) oder das 1,4-bis-((4R,7S)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (**4R,7S-H<sub>2</sub>-bistmi**, **#18'**). Da die einzelnen Chiralitätszentren im Molekül jeweils gegensätzlich zueinander sind, handelt es sich bei **#18** und **#18'** dennoch um spiegelbildliche Enantiomere.



Schema 15: Herstellung von (R-)H<sub>2</sub>-bistmi **#18** aus Terephthalsäuredichlorid und R-Campher. z: N<sub>2</sub>, LDA, THF, -15 °C, 30 min, Y = 20%; A: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·HCl, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 3 d, 70 °C, Y = 98 %.

Während Verbindung **#17** wegen einer ausgeprägten Keto-Enoltautomerie mit NMR-Spektren kaum zu charakterisieren ist und daher lediglich mit hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden kann, wird die Identität und Reinheit des Linkers **#18** mit <sup>1</sup>H-NMR zuzüglich <sup>13</sup>C-NMR und hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt (s. Anhang). Es war zudem möglich, mit S-Campher die entsprechende Verbindung **#18'** herzustellen. Der spezifische Drehsinn Verbindung **#18** beträgt 198,4 °ml/gdm.

Wird dieser Ligand in verschiedenen Verhältnissen mit Kupfernitrat oder Kupferperchlorat in Alkoholen (Isopropanol oder Ethanol) mit 2,6-Lutidin solvothermal bei 130 °C drei Tage lang umgesetzt, können verschiedene Phasen eines neuen homochiralen MOFs (4S,7R- oder 4R,7S-CFA-**21**-a, b oder c) erhalten werden: Während CFA-**21**-a als verzerrt hexagonal plättchenförmige Kristalle aus einer Synthese mit dem Mengenverhältnis Kupfernitrat zu Linker von 1:2 entstehen, liegen nach einer Synthese mit einem Mengenverhältnis Kupferperchlorat zu Linker 1:3 länglichere Plättchen CFA-**21**-b vor und mit einem Mengenverhältnis Kupferperchlorat zu Linker von 15:1 CFA-**21**c mit hexagonal prismatischen Kristallen (vgl. Abbildung 106). Alle Kristalle sind farblos (Abbildung 106), was auf eine Oxidationsstufe des Kupfers von Cu(I) hinweist.

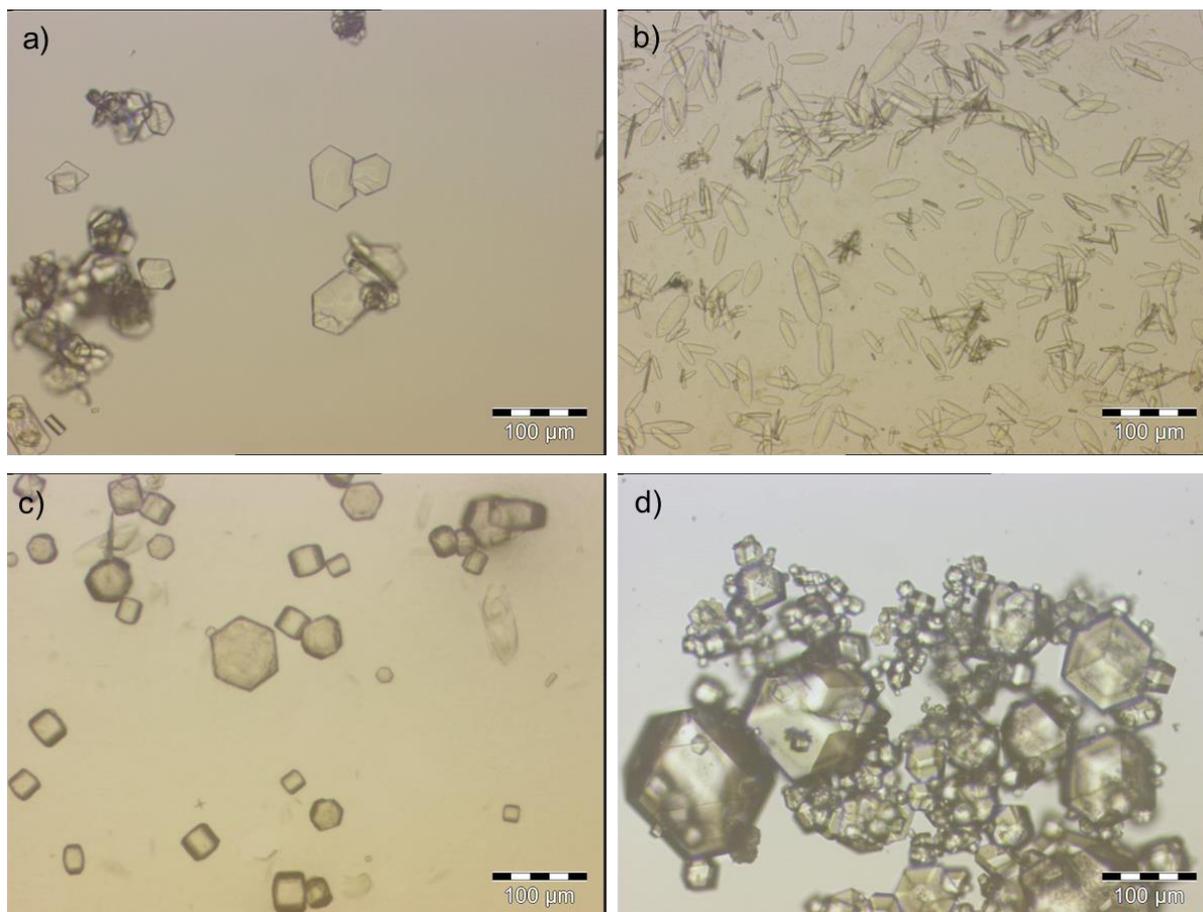


Abbildung 106: Optische Mikroskopieaufnahmen von a: 4*S*,7*R*-CFA-21*a*, b: 4*S*,7*R*-CFA-21*b*, c: 4*S*,7*R*-CFA-21*c* und d: 4*S*,7*R*-CFA-22.

Während für Koordinationsnetzwerke von Kupfer (I) mit azolbasierten Linkermolekülen polynukleare Verbindungen typisch sind, zeigen uns die Einkristallstrukturanalysen aller drei Phasen, dass es sich bei **CFA-21** um eine Koordinationsverbindung aus Kupfer (I), Anion und dem nicht deprotonierten Campherpyrazol 4*S*,7*R*-**H<sub>2</sub>-bistmi** (#18) in zweidimensionalen Ketten handelt. Alle Cu-N-Abstände stimmen in ihrer Länge gut mit den ermittelten Abständen aus bekannten Verbindungen überein.<sup>[32]</sup> Die Summenformel lautet für alle **CFA-21**-Phasen [Cu(I)A#18] (A = NO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Ihre Kristallstrukturen unterscheiden sich lediglich in der Anordnung Ketten im Raum (vgl. Abbildung 109). Während die Ketten bei **CFA-21b** entlang der b-Achse immer gleich ausgerichtet sind, haben die Ketten in **CFA-21a** einen Zickzackverlauf entlang der c-Achse, weil die Linkereinheit immer um 180° entgegengesetzt orientiert ist. Da sich die Orientierung der Linker abwechselt, ist die Einheitszelle in **CFA-21a** mit  $c = 22,43 \text{ \AA}$  fast doppelt so lang, wie die von **CFA-21b** mit  $b = 12,21 \text{ \AA}$  (Abbildung 107). Es resultieren spannende Schichtstrukturen entlang der a-c-Ebene (Abbildung 107). Während **CFA-21a** und **CFA-21b** beide in der chiral orthorhombischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19) kristallisieren, kristallisiert **CFA-21c** hingegen in der chiralen trigonalen Raumgruppe P3<sub>1</sub>21 (Nr. 152).

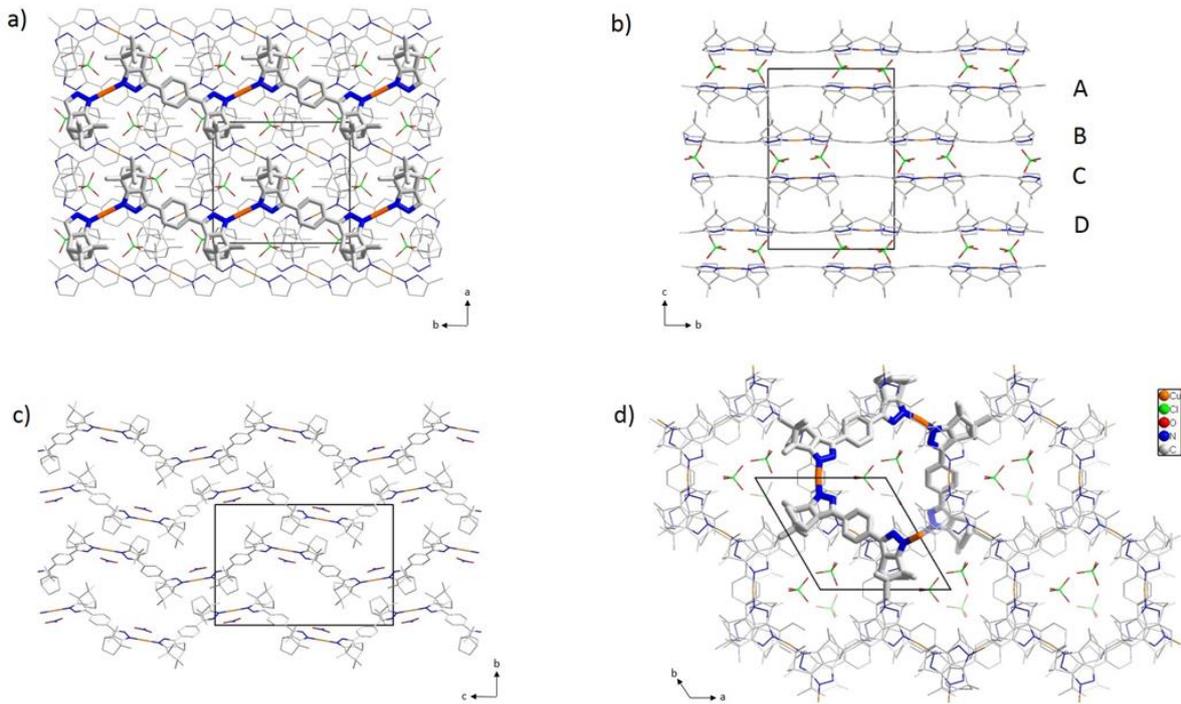


Abbildung 107: a) Packungsdiagramm von  $4S,7R\text{-CFA-21b}$  in  $c$ -Richtung. b) Packungsdiagramm von  $4S,7R\text{-CFA-21b}$  in  $a$ -Richtung. c) Packungsdiagramm von  $4S,7R\text{-CFA-21a}$  in  $a$ -Richtung. d) Packungsdiagramm von  $4S,7R\text{-CFA-21c}$  in  $c$ -Richtung.

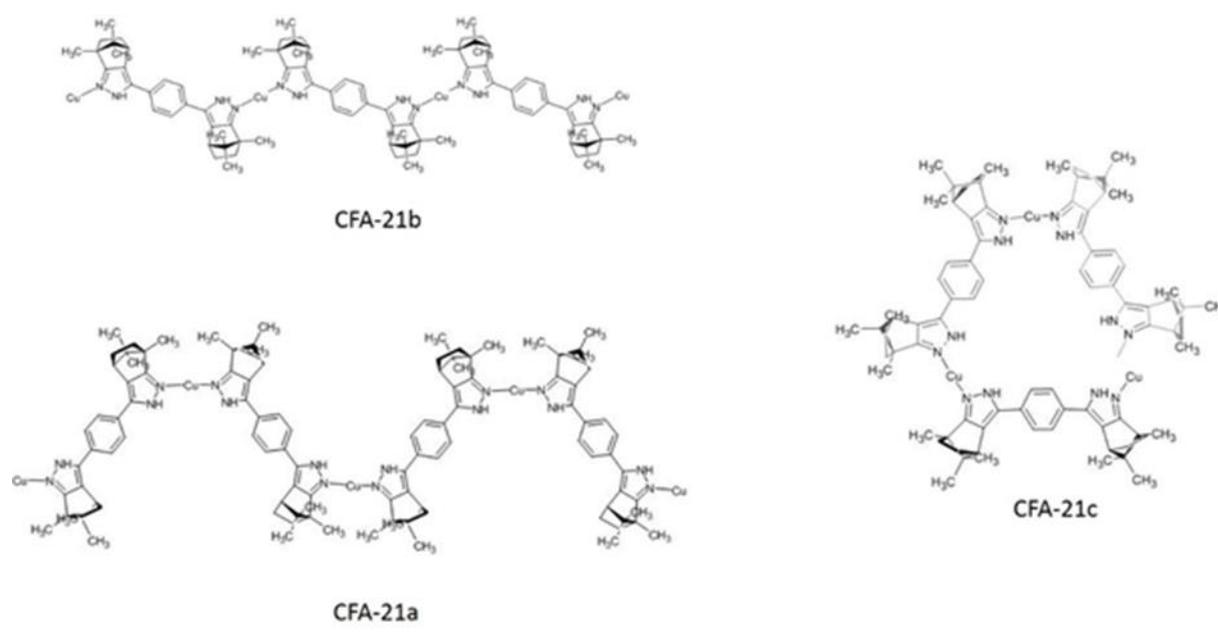


Abbildung 108 Räumliche Anordnung der Kupfer- Linkerketten in 4S,7R-CFA-21.

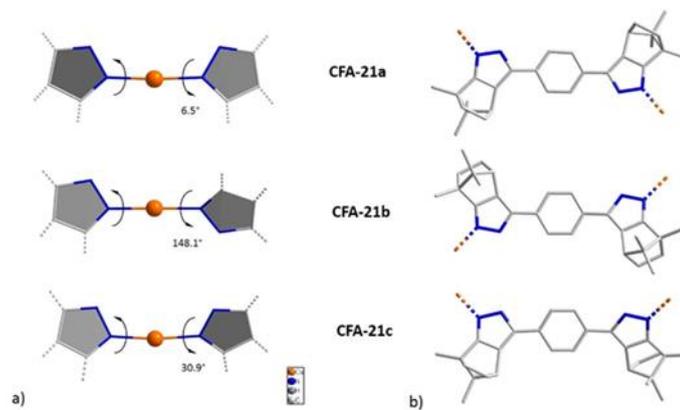


Abbildung 109: Vereinfachte Darstellung der kristallografischen Unterschiede von 4S,7R-CFA-21. Anionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Die Bindungslängen zwischen Cu und O im Perchlorat (2,66(1) Å, vgl.

Tabelle 18) sowie die Bindungslängen Cu(I)-O im Nitrat (2,650(9) Å) sind im Vergleich mit anderen Komponenten dieser Art<sup>[186]</sup> besonders lang. Bei der extrem langen Bindungslänge Cu(I)-O im **CFA-21c** kann mit 3,40(2) Å sogar davon ausgegangen werden, dass es sich um eine lockere ionische Bindung handelt. Die Ketten der Struktur von **CFA-21c** können daher aufgrund ihrer ionischen Wechselwirkung als helikale kationische 1D-Ketten entlang der 3<sub>1</sub>-Achse mit Anionen in deren Poren angesehen werden (vgl. Abbildung 108). Immer drei Einheiten einer Cu(I)-**#18**-Anordnung bilden eine 360 °-Drehung und so eine ausgedehnte Einheitszelle mit der Kantenlänge  $c = 21,12$  Å (Abbildung 107).

Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen zwischen dem fast linear angeordneten N-Cu(I)-N bei allen **CFA-21**-Verbindungen mit 1.861(10) bis 1.884(7) Å im ganz ähnlichen Bereich wie in verwandten literaturbekannten Verbindungen wie z. B. bei **CFA-4**<sup>[32]</sup>. Die asymmetrische Einheit von **CFA-21a** und **CFA-21b** Komponenten umfasst ein Kupfer (I) Ion, ein Anion und ein Linkermolekül **#18**, die asymmetrische Einheit von **CFA-21c** Kupfer (I), Anion und ein halbes Linkermolekül **#18**. Alle ORTEP-Plots der asymmetrischen Einheiten sind im Anhang zu finden (vgl. Kap. 6.26).

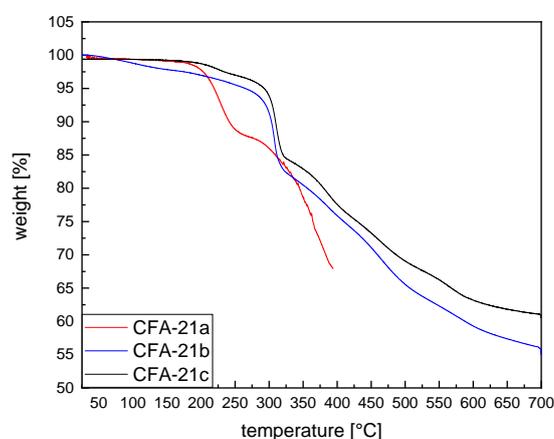


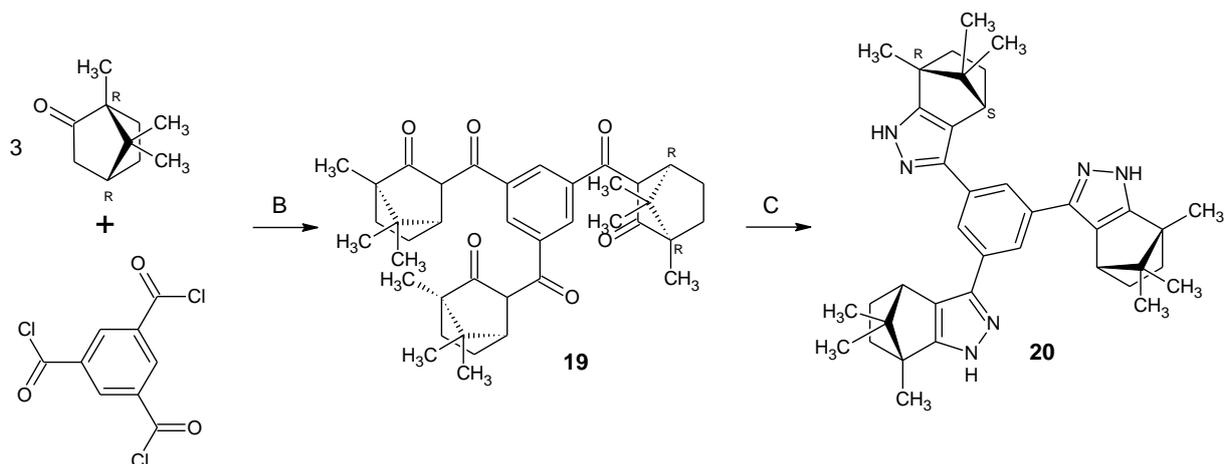
Abbildung 110: Vergleich der thermischen Stabilitäten von 4*S*,7*R*-**CFA-21a** (rot), 4*S*,7*R*-**CFA-21b** (blau) und 4*S*,7*R*-**CFA-21c** (schwarz).

Werden die thermischen Stabilitäten aller **CFA-21**-Morphologien verglichen, hebt sich vor allem das Material **CFA-21-a** ab. Es zeigt eine deutlich frühere Zersetzung bei schon 150 °C, während **CFA-21-b** und **CFA-21-c** ein ähnliches Zersetzungsverhalten und bis ca. 300 °C keinen größeren Massenverlust zeigen (Abbildung 110).

#### 4.2.7 Entwicklung von **CFA-22**

Da alle bisherig entwickelten Phasen von **CFA-21** aufgrund fehlender Deprotonierung des Pyrazolrestes nur zweidimensionale Koordinationspolymere bilden und keine dreidimensionale Verknüpfung zeigen, liegt die Idee, ein dreifach substituiertes Campherpyrazol herzustellen, nahe. Mit einer, der Herstellung von **#18** sehr verwandten, zweistufigen Synthese wird daher das 1,3,5-tris-((4*S*,7*R*)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (4*S*,7*R*-**H<sub>3</sub>-tristmi**, **#20**) bzw. Das 1,3,5-tris-((4*R*,7*S*)-7,8,8-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoindazol-3-yl)benzol (4*R*,7*S*-**H<sub>3</sub>-tristmi**, **#20'**) hergestellt (vgl. Schema 16). Die Synthese des Linkers sowie des daraus resultierenden MOFs **CFA-22** wird wie in Kapitel 4.2.6 exemplarisch mit der Komponente 4*S*,7*R*-**H<sub>3</sub>-tristmi** (**#20**) diskutiert, es wurde jedoch nachgewiesen, dass alle Reaktionsschritte auch für die die enantiomere Komponente 4*R*,7*S*-**H<sub>3</sub>-tristmi** (**#20'**) durchgeführt werden können (s. Abbildung 187, Abbildung 246, Abbildung 246, Abbildung 246).

Die Herstellung der beiden Linker 4*R*,7*S*- sowie 4*S*,7*R*-**H<sub>3</sub>-tristmi** (**#20**) erfolgt ganz ähnlich der Synthese zum zweifach substituierten Produkt (**#18**) unter Ausschluss von Luftsauerstoff nach Schema 16. Das Trimesinsäurechlorid wird dazu im ersten Reaktionsschritt unter HCl-Abspaltung an drei Campherreste angelagert, dann erfolgt ein Ringschluss zum Pyrazol mit Hilfe von Hydrazin. Beim Ringschluss zum Pyrazol in Reaktionsschritt C ändert sich die Priorisierung am C<sub>4</sub> Chiralitätszentrum des Campherrests. Nun ist an diesem eine *S*- und eine *R*-Chiralität vorhanden. Auch bei dieser Synthese kann das erste Zwischenprodukt **#19** aufgrund deutlicher Keto-Enol Tautomerie (vgl. Kap. 6.19) nicht eindeutig mit <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert werden, jedoch bestätigt eine hochauflösende Massenspektrometrie das Zwischenprodukt und das darauffolgende Reaktionsprodukt. Das Endprodukt,



Schema 16: Herstellung von (*R*-)**H<sub>3</sub>-tristmi** **#20** aus Trimesinsäure Trichlorid und *R*-Campher. B: N<sub>2</sub>, LDA, THF, -20 °C, 30 min, Y = 90 %; C: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\*HCl, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O, 3 d, 70 °C, Y = 98 %.

Verbindung **#20** kann zudem eindeutig mit <sup>1</sup>H-NMR bestätigt werden. Insgesamt zeigen die Reaktionsschritte B und C gute Ausbeuten (90 % und 98 %) und aus der Synthese resultiert ein farbloses grobkristallines Pulver mit einem spezifischen Drehwert von 147,3 °ml/gdm welches direkt in die MOF-Synthese eingesetzt werden kann.

Nach der dreitägigen solvothermalen Umsetzung in Isopropanol mit Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat und einer starken Base wie Natronlauge (150 µL NaOH, 1 M) bei 130 °C, entstehen große farblose rhombododekaedrische Kristalle (Abbildung 106d), die beim Trocknen an der Luft reißen und anschließend zerspringen. Pulverdiffraktogramme der benetzten (Abbildung 113) und der getrockneten Probe (Abbildung 114) zeigen, dass es sich mit und ohne Lösungsmittel um zwei verschiedene kristallographische Zustände handelt, welche aber mit Trocknung bzw. Benetzung wieder ineinander überführbar sind. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hier um ein Atmungsverhalten handelt.

Direkt aus der Reaktionslösung entnommen und auf 0 °C heruntergekühlt, können die Kristalle mit einer Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Die von Isopropanol benetzte Verbindung kristallisiert in der chiralen Raumgruppe P2<sub>1</sub>3 (No. 198). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Cu(I) mit Perchlorat-Anion, einem Isopropanol sowie einem Drittel Linker **#20** (Abbildung 249). Die Kupfer(I)ionen zeigen eine trigonal planare Koordination mit Stickstoffatomen aus dem Pyrazol, wie es schon in vergleichbaren Verbindungen<sup>[32,187]</sup> literaturbekannt ist. Die Bindungslänge zwischen Cu(I) und dem schwach koordinierten Sauerstoffatom des Perchloratanions beträgt 3,77 Å und ist somit noch länger als diejenige im bereits beschriebenen ionischen MOF **CFA-21c**. Dies liegt daran, dass der Alkohol, sich regelrecht zwischen die Bindung zwischen Linker und Perchlorat zu schieben scheint (vgl. Abbildung 118) An jeder der Pyrazolgruppen des C<sub>3</sub>-symmetrischen Linkers **#20** ist ein Cu(I)-Ion gebunden und bildet so ein dreidimensionales kationisches Gitter aus, in dessen Poren sich Perchlorat-Anionen sowie Isopropanol-Moleküle aus der Synthese befinden (Abbildung 249).

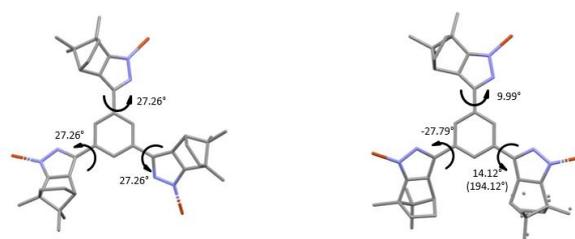


Abbildung 111: Unterschied in den Torsionswinkeln von 4S,7R-CFA-22a (links) und 4S,7R-CFA-22b (rechts).

Um den Phasenübergang bei Trocknung näher zu charakterisieren, wird ein Einkristall in der anfangs mit flüssigem Stickstoff gekühlten Messkammer des Diffraktometers sehr langsam (24 h) aufgeheizt und so getrocknet. Die anschließende Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass sich die Koordination am Linker verändert. Bei der benetzten Verbindung ist jedes Pyrazol gegen die Benzolebene um einen von Torsionswinkel  $27,26^\circ$  verdreht (vgl. Abbildung 111 links) ist. Bei der getrockneten Struktur hingegen verdreht sich ein Pyrazolrest um einen Torsionswinkel von  $17,27^\circ$  weg von der Koordination des Kupfers (Abbildung 111, Abbildung 112 rechts). Es resultiert ein zweifach gebundenes Kupfer(I)-Anion und eine unterschiedliche Einheitszelle mit einer kubischen Symmetrie in einer Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19). Einkristallstrukturanalysen beweisen daher, dass sich vor und nach dem Phasenübergang eine andere Bindungstopologie einstellt. Da hierfür ein Bindungsbruch bzw. eine Bindungsbildung notwendig ist, handelt es sich streng genommen nicht um ein atmendes MOF sondern um ein MOF, das bei Lösungsmittelzugabe einen reversiblen Phasenübergang zeigt. Weil beide Zustände so zu jeder Zeit mit dem selben Material erreichbar sind, soll dies auch in der Namensgebung wiedergegeben werden. Die Phasen werden 4S,7R-CFA-22a und 4S,7R-CFA-22b genannt.

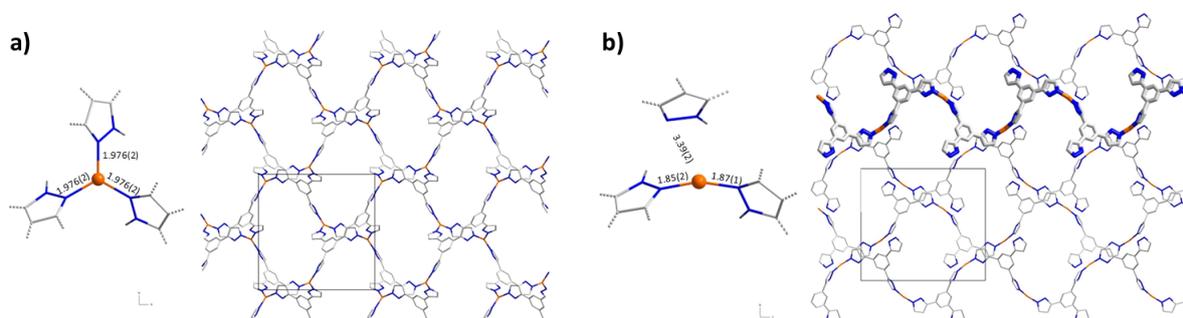


Abbildung 112: Darstellung des Netzwerkes und der Einheitszelle von a) 4S,7R-CFA-22a und deren Änderung bei Trocknung zu b) 4S,7R-CFA-22b.

Die Phasenreinheit der benetzten Struktur (4S,7R-CFA-22a, Abbildung 113) der getrockneten Struktur (4S,7R-CFA-22b, Abbildung 114) wurde mit dem Vergleich eines experimentell gemessenen Pulverdiffraktogrammes mit einem simulierten aus der Verfeinerung der Einkristallstrukturanalyse bewiesen.

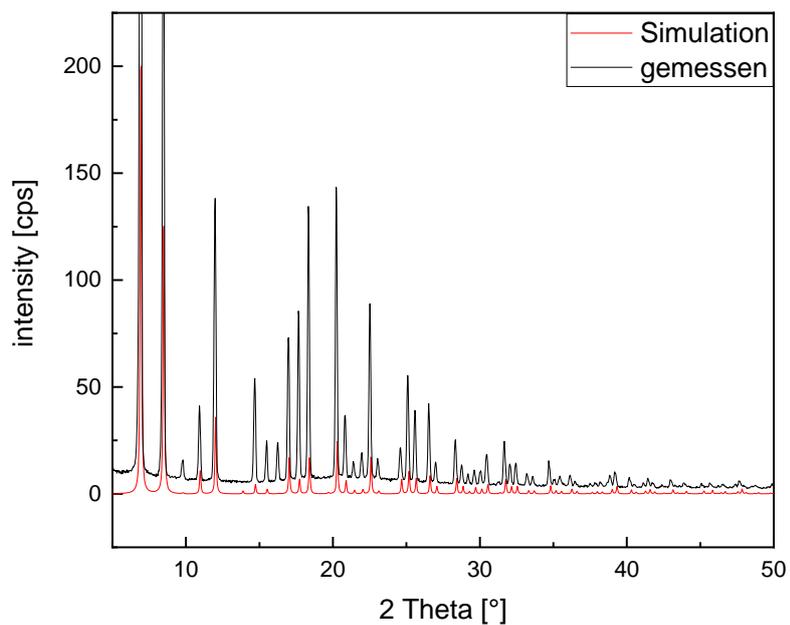


Abbildung 113: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-22a.

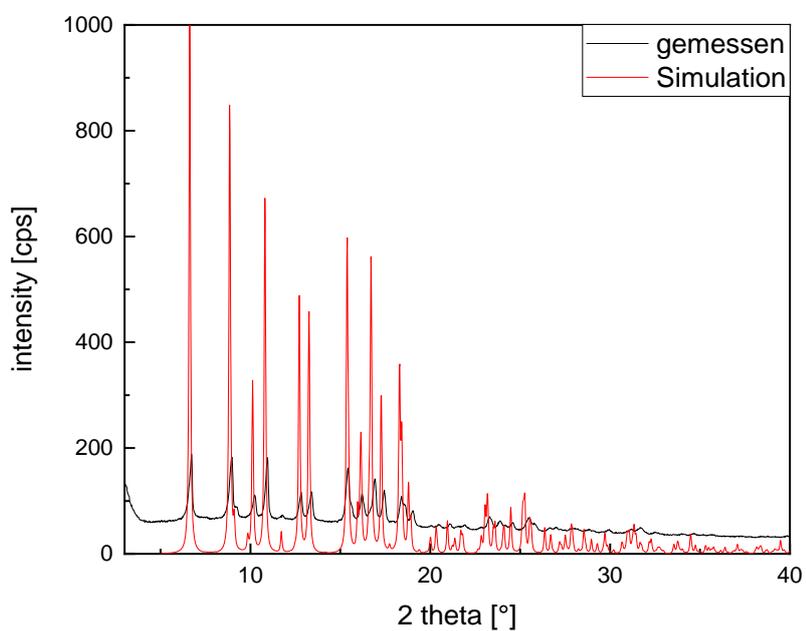


Abbildung 114: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-22b.

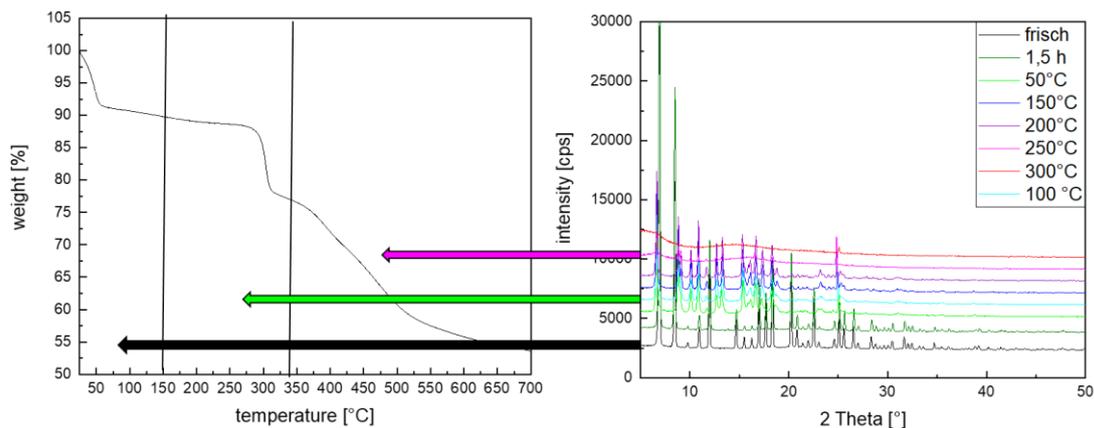


Abbildung 115: Thermogravimetrische Analyse (links) und VT-XRPD (rechts) von 4S,7R-CFA-22a/b.

Die thermogravimetrische Analyse in Verbindung mit VT-XRPD zeigt die genauen Phasenübergänge von 4S,7R-CFA-22a/b. Wie in Abbildung 115 gezeigt, verdunstet in den ersten 1,5 h bei RT eine große Menge (ca. 10%) Lösungsmittel aus den Poren und führt zu dem beschriebenen Phasenänderung, deren Produkt ebenfalls kristallin ist. Diese Phase ist dann stabil zwischen 50°C und 300°C. Erst ab 300 °C beginnt die thermische Zersetzung und die Kristallinität wird nach und nach abgebaut, bis die Verbindung vollkommen amorph ist.

Der Phasenübergang von 4S,7R-CFA-22a zu 4S,7R-CFA-22b ist vollständig reversibel und kann mit verschiedenen Alkoholen unterschiedlicher Größe (bis zu Cyclohexanol) initiiert werden. Um die Reversibilität zu bestätigen, wurde in einer zunächst abgeschlossenen, jedoch kontrolliert belüft- und beheizbaren Messkammer eines Pulverdiffraktometers ein und dasselbe Pulver des MOFs mit verschiedenen Alkoholen benetzt und dann jeweils ein Pulverdiffraktogramm mit Lösungsmittel und getrocknet gemessen. Wie in Abbildung 116 zu sehen ist, nimmt der Kristall trocken und benetzt immer wieder zwei verschiedene Symmetrien ein, deren Reflexanordnung mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen aus den Einkristallstrukturanalysen übereinstimmen (vgl. Abbildung 113, Abbildung 114). Erst nach einigen Phasenübergängen desselben Materials hin und zurück kann im Pulverdiffraktogramm ein Verlust der Kristallinität festgestellt werden, der sich in verminderten Reflexhöhen bemerkbar macht. Weil schon makroskopisch beobachtet werden konnte, dass die Einkristalle der Verbindung beim Phasenübergang in kleinere Teile zerspringen, liegt die Vermutung nahe, dass bei jeder Änderung der Kristallstruktur Defekte in das Gitter eingebracht werden. Dies führt bei wiederholtem Schalten des MOFs zu einem erheblichen Verlust der Fernordnung.

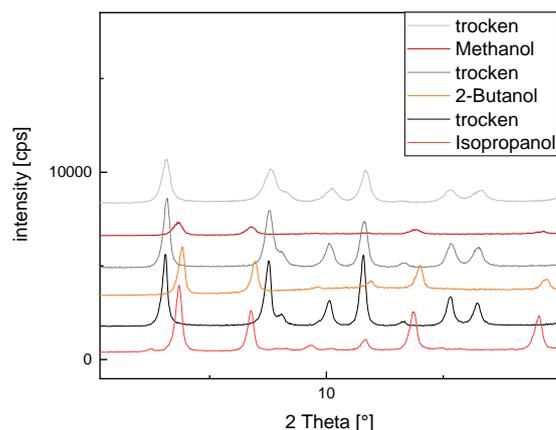


Abbildung 116: Experiment zum Phasenübergang mit Lösungsmittelbenetzung: Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme von 4S,7R-CFA-22a/b bei Benetzung mit Alkohol (Rotton) und getrockneter Probe (schwarz).

Bei genauerer Betrachtung der Pulverdiffraktogramme fällt auf, dass das Grundmuster der Reflexe mit der relativen Reflexhöhe zwar dieselbe ist, das gesamte Diffraktogramm sich aber zu leicht anderen 2 Theta-Werten verschiebt. Dies weist auf leicht unterschiedliche Einheitszellengrößen hin. So liegt das Diffraktogramm von mit 1-Phenylethanol benetztem Material bei größeren 2 Theta-Werten als das sterisch mit weniger anspruchsvollen 2-Propanol benetzte und zeigt eine Ausdehnung des gesamten Materials bei gleicher Symmetrie an.

Diese Annahme kann mit Einkristallstrukturanalysen der mit unterschiedlich benetzten Kristallen von 4S,7R-CFA-22 nachgewiesen werden: damit die Einkristalle nicht zerspringen, wurde nach der Synthese in Isopropanol mehrfach das ursprüngliche Lösungsmittel gegen unterschiedlich sterisch anspruchsvolle Alkohole ausgetauscht und dabei darauf geachtet, dass die Kristalle nicht trocknen und damit bersten. Dann wurden Einkristalle mit den enthaltenen Lösungsmitteln bei verminderter Temperatur vermessen.

Tabelle 11: Vergleich der Einheitszellengrößen von CFA-22a bei verschiedenen Lösungsmitteln.

Gastmolekül	Isopropanol	2-Butanol (rac)	2-Ethylhexanol (rac)	1-Phenylethanol (rac)
Summenformel	$\text{CuN}_6\text{C}_{39}\text{H}_{48}\cdot\text{ClO}_4\cdot 3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{CuN}_6\text{C}_{39}\text{H}_{48}\cdot\text{ClO}_4\cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CuN}_6\text{C}_{39}\text{H}_{48}\cdot\text{ClO}_4\cdot 3\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	$\text{CuN}_6\text{C}_{39}\text{H}_{48}\cdot\text{ClO}_4\cdot 3\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$
Symmetrie	Kubisch			
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 3 (198)			
Einheitszelle a=b=c [Å]	a= 17,9422(4)	a= 18,0076(3)	a= 18,2526(3)	a= 18,2443(3)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst und zeigen, dass sich weder Symmetrie noch Punktgruppen in irgendeiner Art verändern, sondern sich das Gitter insgesamt aufweitet und dabei Einheitszellenlängen von 17,94 Å (mit Isopropanol) bis zu 18,25 Å (mit 2-Ethylhexanol) einnimmt. Solch eine Flexibilität innerhalb eines Kristallgitters ist außergewöhnlich und könnte für zukünftige Anwendungen besonders attraktiv sein. Vor allem, dass auch größere Alkohole von dem Gitter aufgenommen werden können, könnte bei der Auftrennung chiraler Gastmoleküle von Vorteil sein, weil diese meist sterisch etwas anspruchsvoller sind.

Mit dem zu #20 enantiomeren Linker #20' können die Strukturen CFA-22a und CFA-22b auch in enantiomerer Form 4R,7S-CFA-22a und 4R,7S-CFA-22b hergestellt werden. Die topologische

Betrachtung der Einkristallstrukturanalysen der benetzten Struktur im direkten Vergleich zeigen, dass es sich um echte Enantiomere handelt, bei denen der Drehsinn in den Poren auch entgegengesetzt ist (Abbildung 117).

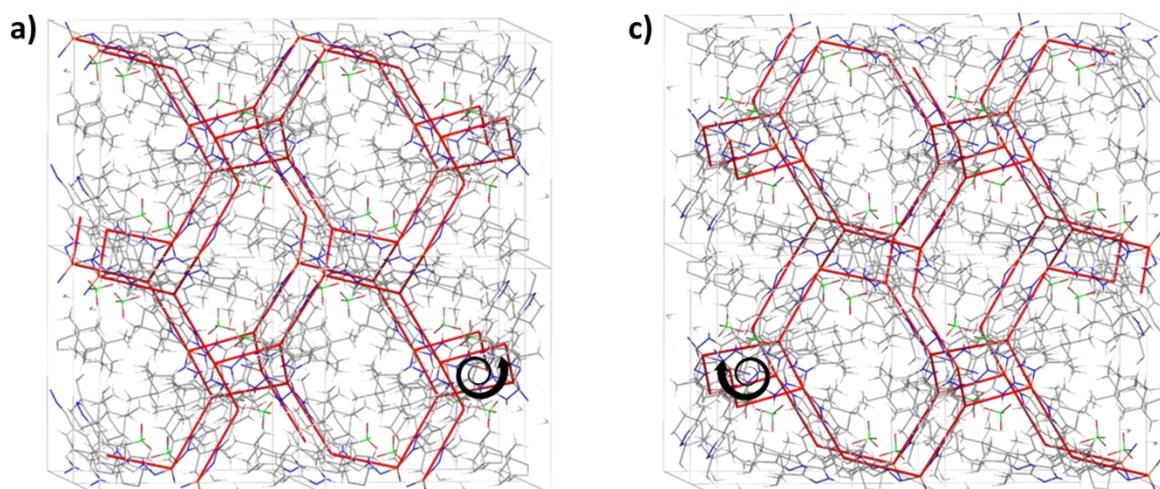


Abbildung 117: Vereinfachte Darstellung von 4S,7R-CFA-22a (a) und 4R,7S-CFA-22a (b, Lösungsmittel rac-PhEtOH) unter Gesichtspunkten einer übersichtlichen Topologie mit deren Drehsinn.

Die Sichtung der Literatur<sup>[129,188]</sup> legt nahe, dass entgegengesetzt drehende Gastmoleküle aus einer racemischen Mischung aufgrund der räumlichen Anordnung günstiger in MOF-Kristalle eingelagert werden können als gleich drehende (vgl. Abbildung 118). Es wurden daher mehrere Versuche unternommen, dies mit einer Einkristallstrukturanalyse eines Kristallgitters mit enthaltenen Gastmolekül nachzuweisen. Leider besitzen entweder sehr kleine chirale Alkohole wie 2-Butanol sehr ähnliche, für die Chiralität entscheidende, Gruppen (Elektronendichte von -CH<sub>3</sub> und -OH), oder größere chirale Alkohole wie 1-Penylethanol zu viele Rotationsfreiheitsgrade an den chiralen Resten, um deren Position mit einer Einkristallstrukturanalyse genau aufzulösen. Daher konnte bei verschiedenen chiralen Kristallgittern, die mit verschiedenen chiralen oder racemischen Lösungsmitteln benetzt wurden, lediglich durch die Verfeinerung eine Annahme gemacht werden, welches Gastmolekül bevorzugt eingelagert wird (vgl. Anhang Kap. 6.28). Die Verfeinerungen vermessener enantiomerer Einkristalle, welche mit einem racemischen Lösungsmittelgemisch benetzt wurden bzw. der Vergleich der Lösungen entgegengesetzt zu nicht entgegengesetzt chiraler Gitter und Lösungsmittel (Tabelle 12) legen jedoch die angenommene vergünstigte Einlagerung von entgegengesetzt chiraler Lösungsmittel in das Gitter nahe (vgl. Abbildung 253-256). Um eine eindeutigere Verfeinerung der Einkristallstrukturanalyse zu ermöglichen, wäre es eine Möglichkeit, einen schwereren Rest am Alkohol einzufügen (z.B. 1-Chlorpropanol).

Tabelle 12: Vergleich der Einheitszellengröße in Abhängigkeit der Chiralität von Lösungsmittel und Gitterchiralität.<sup>[188]</sup>

Analyse	Hauptsächlich eingelagertes Lösungsmittel	Größe der Einheitszelle [Å]
S-1-PhEtOH@4R,7S-CFA-22	S-1-PhEtOH	18.3042(2)
R-1-PhEtOH@4R,7S-CFA-22	R-1-PhEtOH	18.2310(2)
rac-1-PhEtOH@4R,7S-CFA-22	R-1-PhEtOH	18.2489(2)
rac-1-PhEtOH@4S,7R-CFA-22	S-1-PhEtOH	18.2443(3)

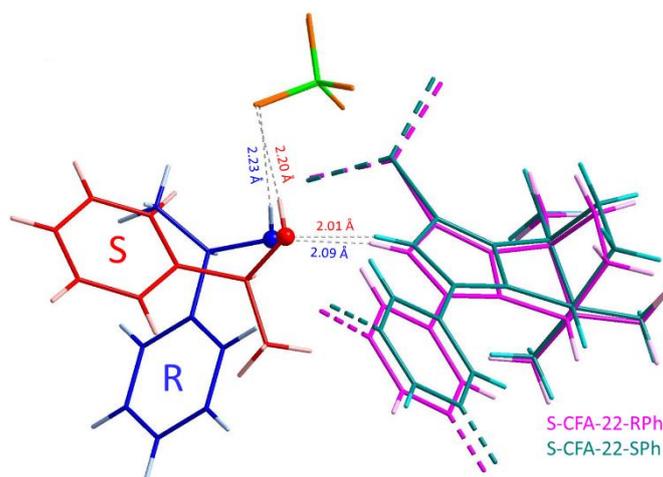


Abbildung 118: Räumliche Anordnung von eingelagertem R- und S 1-Phenylethanol sowie die resultierenden Abstände zum Stereozentrum von 4R,7S-CFA-22a nach <sup>[172]</sup>.

Weil ein Nachweis über ein selektiv kristallisiertes Lösungsmittel in den Poren nicht möglich ist, wurde in ein 4R,7S-CFA-22 jeweils enantiomerenreines R- und S-1-Phenylethanol eingelagert und die ermittelten Einheitszellen miteinander verglichen (Abbildung 118, Abbildung 251, Abbildung 252). Die Besetzungsdichte schlägt eine nahezu vollständige Besetzung mit Lösungsmittel vor und ergibt so eine Beladung des MOFs mit über 60 Gewichtsprozent. Es fällt sofort auf, dass die Einheitszelle der Struktur mit eingelagertem S-Phenylethanol um 0,073 Å größer ist als, wenn das entgegengesetzt chirale Lösungsmittel eingelagert wird (Tabelle 12). Dieser Umstand lässt vermuten, dass sich das S-Enantiomer des Lösungsmittels räumlich nicht so gut in die vorhandenen Poren einfügt und daher das Gitter mehr gestreckt werden muss, um das Gastmolekül aufzunehmen. Zudem enthüllt ein detaillierter Blick auf die Bindungslängen zwischen dem Sauerstoff des Alkohols zum nächstgelegenen Perchloratanion keine signifikante Verlängerung des Abstandes für das energetisch nicht favorisierte Lösungsmittel S-Phenylethanol, während sich die Wasserstoffbrückenbindung zum Linkermolekül um 0,08 Å unterscheidet (Abbildung 118). Dies zeigt, dass es sich bei der Favorisierung des entgegengesetzt chiralen Lösungsmittel hauptsächlich um einen sterischen Effekt handelt.

Makroskopisch kann mit HPLC ein zweifelfreier Nachweis für eine signifikante enantioselektive Auftrennung geführt werden.<sup>[119]</sup> Ein enantiomerenreines MOF wird mit einer racemischen Mischung eines chiralen Lösungsmittels (1-Phenylethanol) benetzt. Dann wird das MOF mit eingelagertem Lösungsmittel abgetrennt und die Kristallzwischenräume kurz mit n-Heptan gespült (vgl. Kap. 3.5.10). Nachdem getrennt davon die Gastmoleküle innerhalb der Poren mit Isopropanol ausgewaschen wurden, wird von diesem entfernten Lösungsmittel die Enantiomerenreinheit mit chiraler HPLC bei Laufgeschwindigkeiten von 0,08-0,1 mL/min in einem Lösungsmittelgemisch aus n-Heptan und Isopropanol (97:3) vermessen und folgender Zusammenhang gefunden:

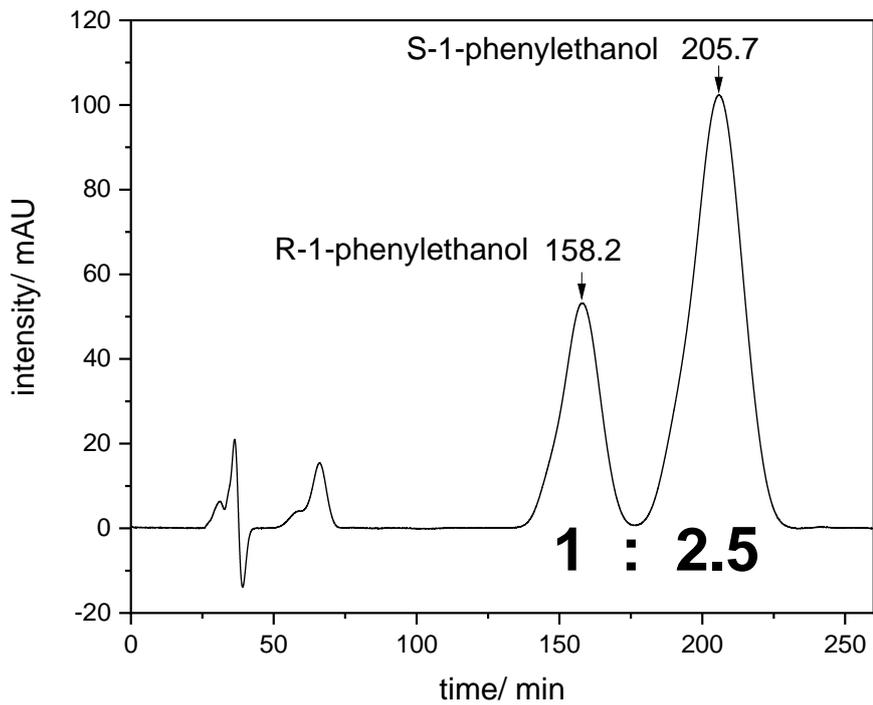


Abbildung 119: HPLC-Spektrum von 1-Phenylethanol, welches aus 4S,7R-CFA-22 extrahiert wurde.<sup>[172]</sup>

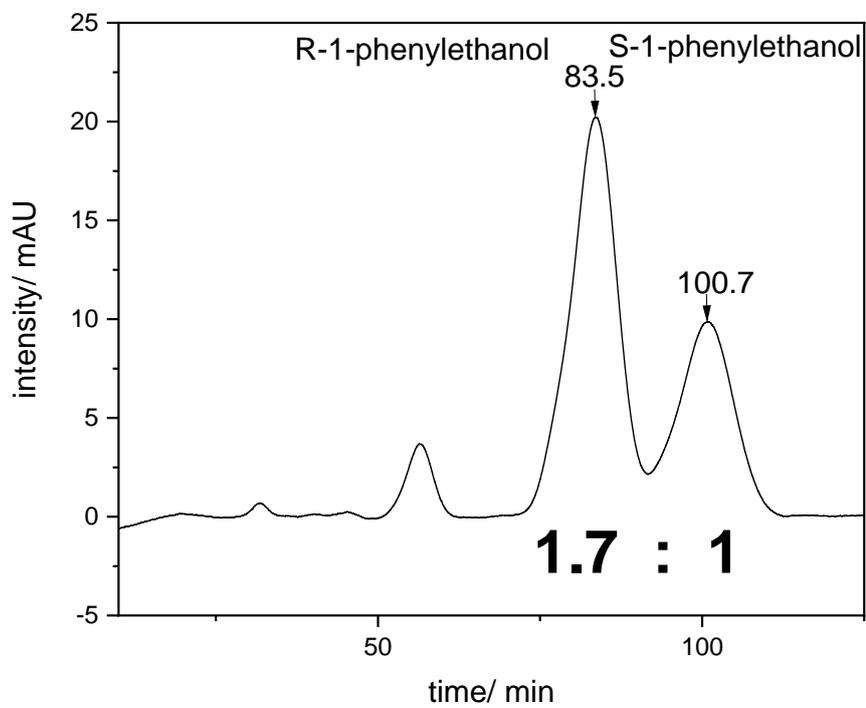


Abbildung 120: HPLC-Spektrum von 1-Phenylethanol, welches aus 4R,7S-CFA-22 extrahiert wurde.<sup>[172]</sup>

Während pures racemisches 1-Phenylethanol in der HPLC mit chiraler stationärer Phase wie erwartet zwei aufgetrennte Signale mit gleich großem Flächeninhalt (s. Abbildung 258) zeigt, ist in einem HPLC-Spektrum des Phenylethanol, welches aus dem enantiopuren 4S,7R -MOF ausgetrieben wurde (Abbildung 119) eindeutig eine Enantiomerenverschiebung zu 1:2,5 (R:S) zu erkennen. Dies ergibt einen Enantiomerenüberschuss von 43 % und beweist somit, dass in den Poren von 4S,7R-**CFA-22** eindeutig bevorzugt das S-Enantiomer des Lösungsmittels eingelagert wird. Umgekehrt wurde aus enantiomerenreinem 4R,7S-**CFA-22** eine 1-Phenylethanolmischung extrahiert, deren Enantiomerenüberschuss mit 1,7:1 (R:S) auf der Seite des R-Enantiomers liegt (Abbildung 120). Dies ergibt einen Enantiomerenüberschuss von ca. 26 %.

In der Literatur werden oft ähnliche oder leicht niedrigere Enantiomerenüberschüsse erhalten.<sup>[119,124,129,156,188]</sup> Weil der in **CFA-22** enthaltene Linker **#20** und **#20'** nicht mehr nur die einheitliche chirale Information der beiden chiralen Zentren des Campherrestes trägt, sondern aufgrund eines Prioritätenwechsels während der Linkersynthese am Campherest aus ein R und ein S-Zentrum enthält (vgl. Schema 16), wird die chirale Umgebung in den Poren entgegengesetzt beeinflusst und führt daher wahrscheinlich nicht zu optimalen Ergebnissen. Weil jedoch dieses Stereozentrum ein wenig besser abgeschirmt ist als das zweite chirale Zentrum am Campherrest, ist sein Einfluss auf die chirale Umgebung in der Pore kleiner (vgl. Abbildung 118). Da die Variation der Pyrazole in dieser neuen Linkerkategorie und deren resultierenden MOFs recht einfach vorantreiben geht, könnte in Zukunft das Design eines komplett enantiomerenreinen Linkers den Energieunterschied bei Einlagerung von Gastmolekülen erweitern und so die Enantiomerenreinheit eines aufgereinigten Lösungsmittelgemischs verbessern. Zudem können gezielt eingebrachte Defekte sowie unterschiedlich polare Lösungsmittel, Temperaturen beim Adsorptionsvorgang und unterschiedlich große Gastmoleküle erheblichen Einfluss auf die Selektivität haben.<sup>[156,188]</sup> Dies gilt es in weiteren Experimenten systematisch zu untersuchen.

Weil die Pyrazolreste an Verbindung **#20** um die Einfachbindung zum Benzolrest frei drehbar sind, der spezifische Drehsinn aber nicht beeinflusst wird, wurden weitere ähnlich zu **CFA-21** unterschiedliche Syntheseveränderungen gefahren, um unterschiedliche MOF-Phasen zu entdecken. Tatsächlich resultiert in einer MOF-Synthese mit weniger Natronlauge (100  $\mu$ L im Gegensatz zu 150  $\mu$ L zuvor) eine neue Kristallmorphologie, wie sie in Abbildung 121 zu sehen ist.

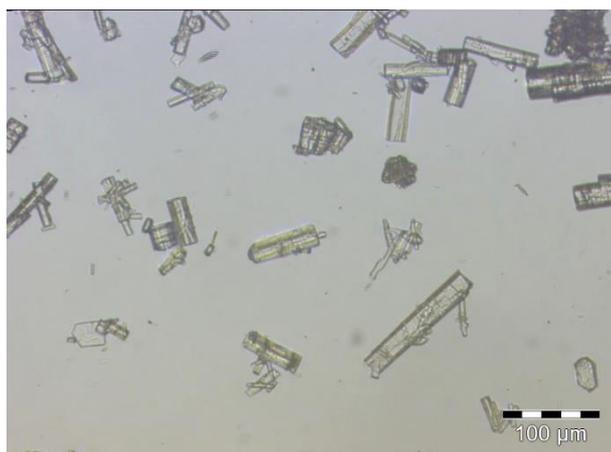


Abbildung 121: Optische Mikroskopieaufnahme von **#25**.

Die Einkristallstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt, dass es sich um eine neue Kristallstruktur **#25** handelt. Verbindung **#25** kristallisiert in einem chiralen orthorhombischen Gitter der Raumgruppe  $P2_12_12$  (Nr. 18). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Kupfer(I)-Ionen, Perchlorat-Anionen, einem koordinierten Linker **#20** und einem Isopropanol-Molekül, welches mit relativ starken Wasserstoffbrückenbindungen (N-H $\cdots$ O Abstand = 2.039 Å) an das Pyrazol gebunden ist (Abbildung 259). Das Kupfer ist mit einem Winkel N-Cu-N zwischen 173,2 ° und 176,9 ° nahezu linear von zwei

Stickstoffatomen aus den Pyrazolresten des Linkers koordiniert, was zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur gewellter Ringstrukturen führt (Abbildung 122). Die Bindungslängen zwischen Kupfer und Stickstoff betragen 1.835 bis 1.870 Å (vgl.

Tabelle 18) und bewegen sich damit plausibel im selben Bereich wie in **CFA-21** und **CFA-22**.

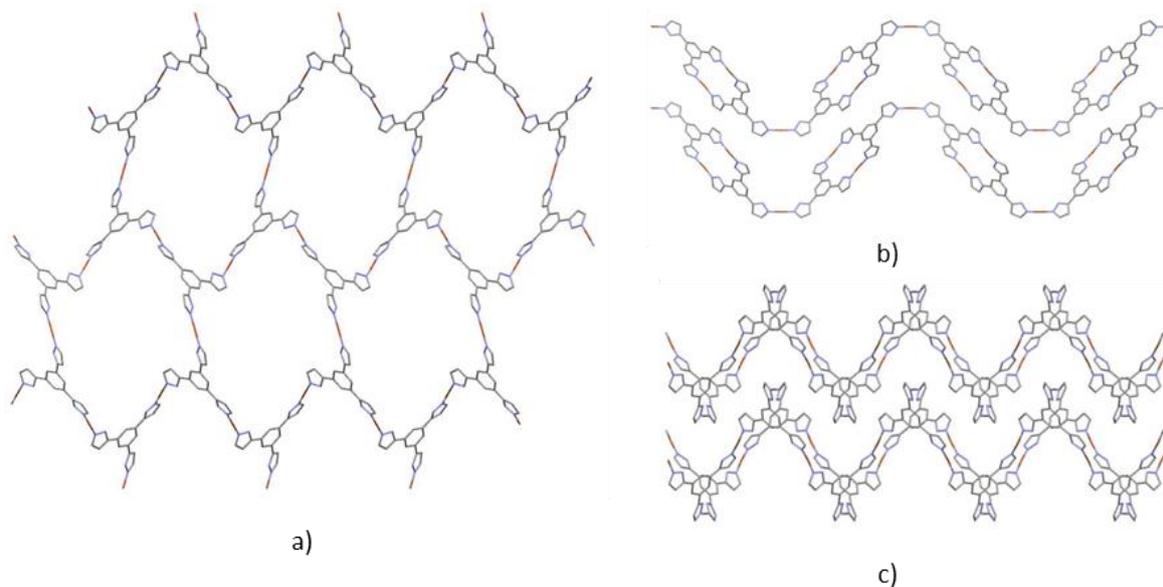


Abbildung 122: Zweidimensionales Netzwerk #25. a: Sicht entlang der c-Achse, b: a-Achse und c: b-Achse. (7R)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-Gruppen,  $\text{ClO}_4^-$  und Isopropanolmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.

Leider wurde für diese Phase noch keine phasenreine Synthese gefunden, sondern es vermischten sich immer Kristalle der Phasen **CFA-22a** bzw. **CFA-22b** und der Phase #25. Daher konnte noch keine makroskopische Charakterisierung der Stoffeigenschaften vorgenommen werden. In Zukunft wäre es von Interesse, diese aufzunehmen und alle auf #20 basierenden Netzwerke auf enantioselectives Anwendungspotential zu untersuchen.

Tabelle 13: Kristallografische Daten für alle Campherpyrazol MOFs **CFA-21** und **CFA-22**.

	<b>CFA-21a</b>	<b>CFA-21b</b>	<b>CFA-21c</b>	<b>CFA-22a</b>	<b>CFA-22b</b>
Empirische Formel	$C_{28}H_{34}CuN_5O_3$	$C_{28}H_{34}ClCuN_4O_4$	$C_{84}H_{102}Cl_3Cu_3N_{12}O_{12}$	$C_{48}H_{72}ClCuN_6O_7$	$C_{84}H_{112}Cl_3Cu_3N_{12}O_{14}$
$M_r/g\ mol^{-1}$	552,15	589,58	1768,74	944,10	1810,82
T/K	295(2)	200(2)	250(2)	250(2)	200(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	trigonal	kubisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (19)	$P2_12_12_1$ (19)	$P3_12_1$ (152)	$P2_13$ (198)	$P2_12_12$ (18)
a/Å	9,6880(13)	11,8161(10)	11,5804(6)	18,0217(3)	15,7476(7)
b/Å	15,311(2)	13,2196(11)	11,5804(6)	18,0217(3)	34,9635(15)
c/Å	22,432 (3)	19,0914(15)	21,1243(14)	18,0217(3)	11,0907(5)
$V/\text{Å}^3$	3320,5(8)	2982,2(4)	2453,4(3)	5853,1(3)	6106,4(5)
Z	4	4	1	4	2
$D_c/g\ cm^{-3}$	1,104	1,313	1,197	1,071	0,985
$\mu/mm^{-1}$	0,689	0,860	0,784	0,465	0,632
F(000)	1160	1232	924	2016	1900
Kristallgröße / $mm^3$	0,06x0,04x0,02	0,16x0,04x0,02	0,08x0,06x0,06	0,1x0,1x0,1	0,14x0,03x0,02
$\Theta$ Bereich/ $^\circ$	2,25 – 21,04	2,13 – 21,48	2,25 – 25,69	2,53 – 27,25	2,17 – 22,06
Gesammelte Reflexe	23281	21509	31658	52439	71352
Eindeutige Reflexe	3573	3390	3120	4388	7543
Vollständigkeit / %	99,8	99,3	99,8	99,8	99,8
R(int)	0,1264	0,1252	0,0914	0,0646	0,0897
GooF on $F^2$	1,077	1,044	1,146	1,043	1,030
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0545$ $wR_2 = 0,1244$	$R_1 = 0,0630$ $wR_2 = 0,1291$	$R_1 = 0,0724$ $wR_2 = 0,1688$	$R_1 = 0,0390$ $wR_2 = 0,0949$	$R_1 = 0,0388$ $wR_2 = 0,0919$
R indices (all data)	$R_1 = 0,0656$ $wR_2 = 0,1289$	$R_1 = 0,1201$ $wR_2 = 0,1479$	$R_1 = 0,0889$ $wR_2 = 0,1787$	$R_1 = 0,0481$ $wR_2 = 0,0989$	$R_1 = 0,0554$ $wR_2 = 0,0995$
Flackparameter	0,045(17)	0,005(11)	0,008(7)	0,020(5)	0,004(7)

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es zum einen, Grundlagenforschung für die Entwicklung azolbasierter MOFs anhand von Modellverbindungen (Kuratowskikomplexe) zu vollziehen, zum anderen im Hinblick auf homochirale MOFs und deren Anwendungspotentiale, vorhandene MOFs (**CFA-1**, **#24**) weiterzuentwickeln, sowie vollkommen neue und homochirale Koordinationsverbindungen mit azolbasierten Linkern (**CFA-18**, **CFA-21a-c**, **CFA-22a/b**, **#25**) zu entwickeln und somit ein Produktportfolio hinsichtlich enantioselektiver Anwendungspotentiale von azolbasierten MOFs zu erweitern. Dies ist in dieser Arbeit gelungen.

Es wurde zunächst an Kuratowski-Komplexen als Modellverbindungen für spätere Gerüstverbindungen mit Triazoleinheit der Einfluss verschieden großer aromatischer Systeme in Linkermolekülen erörtert. Dazu wurden zwei verschiedene Triazole (H-Dibanta **#1** und H-Cybta **#3**) mit unterschiedlich großen aromatischen Systemen entwickelt, charakterisiert und deren Kuratowskikomplex mit Zink auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Es stellte sich heraus, dass sowohl die Wellenlänge der Fluoreszenz als auch die Quantenausbeute und die Fluoreszenzlebenszeiten der Komplexe mit der Größe des aromatischen Systems beeinflussbar sind. Zudem fällt auf, dass deren Verhalten in Lösung und als Feststoff stark voneinander abweicht. Dies liegt an einer ausgeprägten Selbstorganisation im festen Zustand. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass sich auch mit anderen Metallsalzen wie zum Beispiel mit Kobalt die bekannten Kuratowskikomplexe ausbilden und diese vollkommen andere photophysikalische Eigenschaften zeigen. In Zukunft wäre es von Interesse, zum einen die gewonnenen Erkenntnisse aus der Modellverbindung auf spätere Gerüstverbindungen anzuwenden, zum anderen weitere Metalle einzulagern und deren Einfluss auf die entstehende Koordinationsverbindung zu überprüfen.

Zudem wurde das erste triazolbasierte chirale MOF mit Kuratowskieinheiten, **CFA-1**, hinsichtlich der prä- und postsynthetischen Modifizierung von Metallzentren und Chiralität maßgeblich weiterentwickelt. Präsynthetisch wurde eine neue Kristallmorphologie gefunden, die sich immer dann ausbildet, wenn die Synthese ausschlaggebend beschleunigt wird. In einer weitreichenden Studie wurden die genauen Parameter in solvothermalen und mikrowellenunterstützter Synthesen erörtert, die die neue Morphologie bzw. den Übergang zwischen beiden Phasen kennzeichnet. Mit einer Einkristallstrukturanalyse wurde jedoch festgestellt, dass es sich nicht um eine neue kristalline Phase, sondern lediglich um eine defektbeladene Verzwilligung des schon bekannten **CFA-1** handelt. Interessant ist diese neue Morphologie aber dennoch, weil im Gegensatz zu den bisherig literaturbekannten trigonalen Prismen die neue Phase hexagonale längliche Stäbchen ausbildet. Dies bewirkt eine neue Vorzugsrichtung auf einer Ebene und könnte in optischen Mikroskopieversuchen die Chiralität der einzelnen Kristalle mittels zirkular polarisiertes Lichtes aufdecken. Erste Versuche mit fortschrittlichen Kameras zeigten vielversprechende Ergebnisse. Die Idee, das racemische Gemisch einzelner homochiraler **CFA-1**-Kristalle hinsichtlich ihres Drehsinns zu sortieren, wurde von Prof. Wixforth und seinen Mitarbeitern aufgegriffen und in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Volkmer ein SAW-basierter Strömungskanal entwickelt, der die chiralen Kristalle mit gegensätzlichen Strömungen entsprechend ihrer Drehrichtung sortieren soll. Leider fehlte bisher zum Beweis der Funktionstüchtigkeit dieses Strömungskanals jede makroskopische Messmethode. In dieser Arbeit wurde ein mit einem selbstlernenden Algorithmus eine Software entwickelt, die anhand des Verlaufs der Kristallkanten unabhängig von deren Orientierung deren Enantiomerenüberschuss bestimmt. In Zukunft soll dieser bis zur Produktreife weiterentwickelt und damit die Funktionstüchtigkeit des Strömungskanals nachgewiesen werden. Bei dem Versuch, den Enantiomerenüberschuss von **CFA-1** in Synthesen mit chiralen Lösungsmitteln (Propylencarbonat) zu verschieben, wurde eine achirale Gerüstverbindung **#24** entwickelt, deren Porosität sehr viel geringer ausfällt als die von **CFA-1**. Mit diesen viel kleineren Poren könnten Stofftrennungsprobleme kleinerer Moleküle gelöst werden, bei denen die Chiralität nicht entscheidend ist.

Um den Einfluss einer Einheitszellenvergrößerung von **CFA-1** zu untersuchen wurde die Synthese eines um ein C-Atom verlängerten Linkers, des so genannten H<sub>2</sub>-bpbta, **#8** entwickelt. Dieser Linker hat deutlich mehr Rotationsfreiheitsgrade und kann so entweder zu einem isoretikularen MOF von **CFA-1** oder **#24** führen, oder vollkommen neue chirale Strukturen ausbilden. Erste Syntheseveruche bildeten schon erste, von der Morphologie an **CFA-1** erinnernde Einkristalle aus, müssen aber in Zukunft noch zu phasenreinen Synthesen und größeren Einkristallen optimiert werden.

Um eine im Gegensatz zu **CFA-1** sehr robuste und eindeutige Chiralität in ein MOF einzufügen, wurde daraufhin der neue und enantiomerenreine Linker H<sub>2</sub>-spirta (**#16**) und das daraus entstehende homochirale MOF **CFA-18** entwickelt. Das MOF besitzt eine sehr stabile achsiale Chiralität im Rückgrat und ist rechtsdrehend homochiral. Die Enantiomerenreinheit sowie die absolute Konfiguration von Linker und Koordinationsverbindung wurde mit Einkristallstrukturanalyse und verschiedenen chiroptischen Methoden (spezifischer Drehsinn, VCD) bestätigt. Leider gelang es nicht, durch Aktivierung des Netzwerks das verbleibende Lösungsmittel (DMF) aus dem Gitter zu entfernen und so eine permanente Porosität zu erschaffen. Eine Möglichkeit wäre entweder, durch fester koordinierende Metallzentren eine erhöhte thermische Stabilität zu erreichen, oder das Netzwerk ähnlich dem Vorgehen bei **MFU-4** und **MFU-4l** durch eine Verlängerung des Linkers isoretikular aufzuweiten. Dann könnten enantioselektive Anwendungspotentiale an **CFA-18** erforscht werden.

Letztendlich wurde mit der Entwicklung einer vollkommen neuen Linkerkategorie, den homochiralen Campherpyrazolen (**#18**, **#20**) und deren kupfer(D)haltigen Koordinationsverbindungen **CFA-21a-c**, **CFA-22a/b** und **#25** ein weitreichendes Portfolio an neuartigen homochiralen MOFs erarbeitet. Da in der effizienten und leicht zu skalierbaren Synthese die Chiralität durch einen einfach zu handhabenden chiralen Substituenten eingeführt wird, ist es gelungen, die 4S,7R- sowie die 4R,7S-Komponente phasenrein herzustellen. Weil die Pyrazole in dieser Synthese nicht deprotoniert werden, bildet sich **CFA-21** mit einem bifunktionalisierten Benzol an den Pyrazolreste substituiert sind, zweidimensionale Ketten aus. Aufgrund der freien Drehbarkeit der chiralen Pyrazolreste um deren Einfachbindungen können daher leicht viele verschiedene Phasen entstehen, in denen die Kettenstrukturen unterschiedlich im Raum angeordnet sind. Abhängig von Variationen der Base oder des Linker-Metallverhältnis bildet sich entweder **CFA-21a**, **CFA-21b** oder **CFA-21c** aus, die sich lediglich in der Linkerorientierung im Raum unterscheiden. Um nun ein dreidimensional verknüpftes MOF herzustellen, wurde der Linker mit einem dreifach pyrazol-substituierten Benzol (H<sub>3</sub>-tristmi, **#20**) hergestellt. Wie erwartet ist der Linker in der Koordinationsverbindung dreidimensional verknüpft und bildet die durch einen reversiblen Phasenübergang ineinander überführbaren Strukturen **CFA-22a** und **CFA-22b** aus. **CFA-22** wurde sowohl rechtsdrehend (4S,7R-**CFA-22**) als auch linksdrehend (4R,7S-**CFA-22**) synthetisiert. Die Kristallstrukturen der benetzten (**CFA-22a**) und der getrockneten Struktur (**CFA-22b**) wurden vollständig charakterisiert und haben ein bewiesenes enantioselektives Anwendungspotential. Bei der Einlagerung verschieden großer chiraler Alkohole in die Struktur deutet die jeweilige Einkristallstrukturanalyse darauf hin, dass die Einlagerung von entgegengesetzt enantiomeren Lösungsmitteln sterisch bevorzugt ist. Dies wurde mit anschließender HPLC-Analyse bewiesen. Weil **CFA-22a/b** zwar enantiomerenrein, aber nicht absolut rechts- oder linksdrehend ist, könnte die Selektivität mit verschiedenen Defektstrukturen<sup>[156]</sup> oder leicht abgewandelten Linkerfunktionalitäten noch verbessert werden. Daher ist dieses neu entwickelte MOF ein ausgesprochen interessanter Kandidat für enantioselektive Separationsanwendungen und sollte in Zukunft weiter untersucht werden.

Auch bei der dreidimensional verknüpften Struktur **CFA-22** bestehen durch die Pyrazolreste an einer frei drehbaren Einfachbindung viele Möglichkeiten, Kristallgitter auszubilden. Die Vermutung, dass ähnlich zu **CFA-21** viele verschiedene Morphologien existieren, wurde mit der Ausbildung länglicher Kristalle der Koordinationsverbindung **#25** bei Basenminimierung eindeutig bestätigt. Leider wurde bisher keine phasenreine Synthese für die angesprochene Phase **#25** gefunden, sodass das Material makroskopisch noch nicht charakterisiert werden konnte. In zukünftigen Experimenten wäre die phasenreine Synthese zu optimieren und vollständig zu charakterisieren. Des Weiteren lohnt sich ein systematisches Parameterscreening nach neuen Phasen von **CFA-22**

Insgesamt wurde mit dieser Arbeit auf dem Gebiet der Entwicklung homochiraler azolbasierter MOFs ein großer Schritt in Richtung bestimmter Anwendungen maßgeschneiderte Materialien getan. Es wurde ein Produktportfolio verschiedener MOFs entwickelt, die mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften ein breites Anwendungsfeld abdecken. In Zukunft ist es unser Ziel, mit diesen neuartigen Verbindungen die asymmetrische heterogene Katalyse bzw. enantioselektive Stoffselektion maßgeblich voranzutreiben.

6 Anhang:

6.1 Ergänzende Informationen zu #1

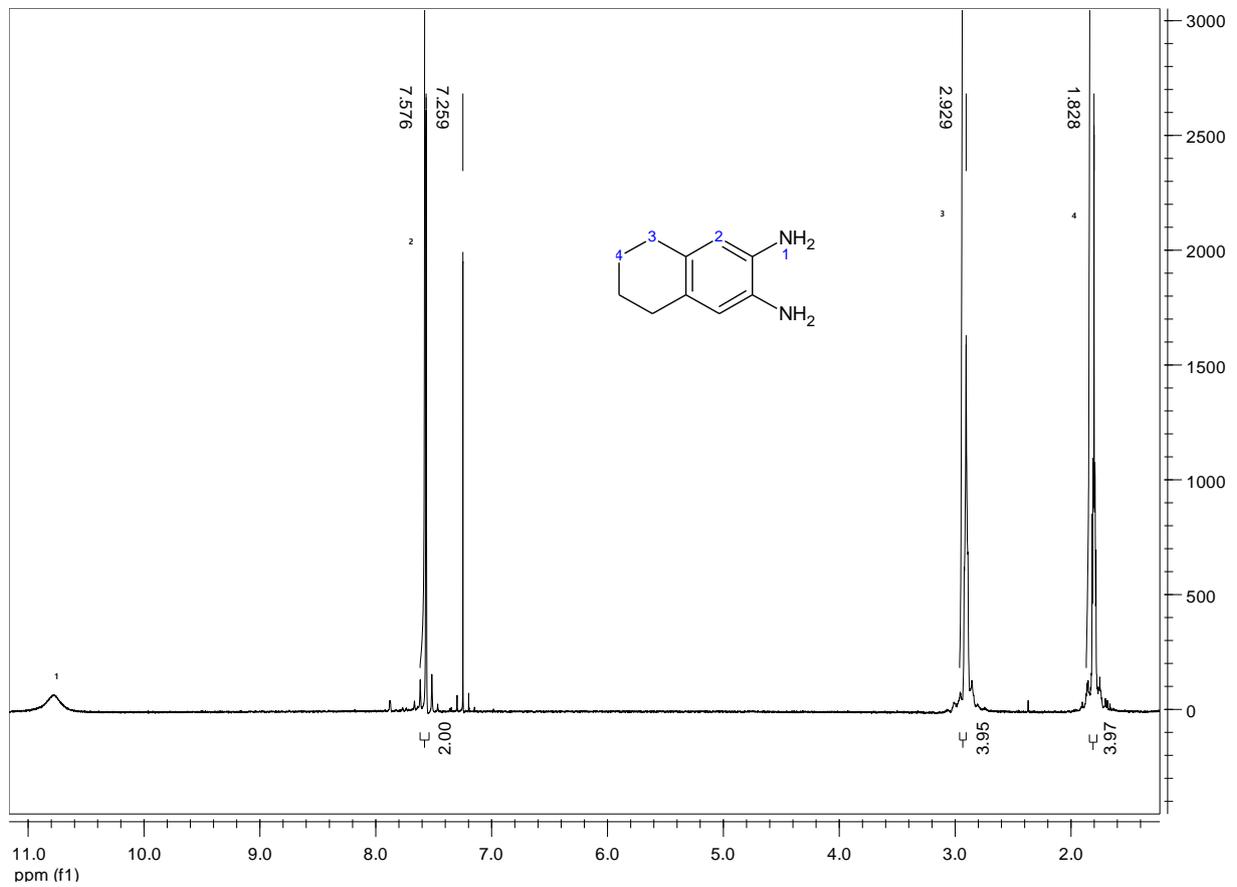


Abbildung 123:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von der Vorstufe von #1 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

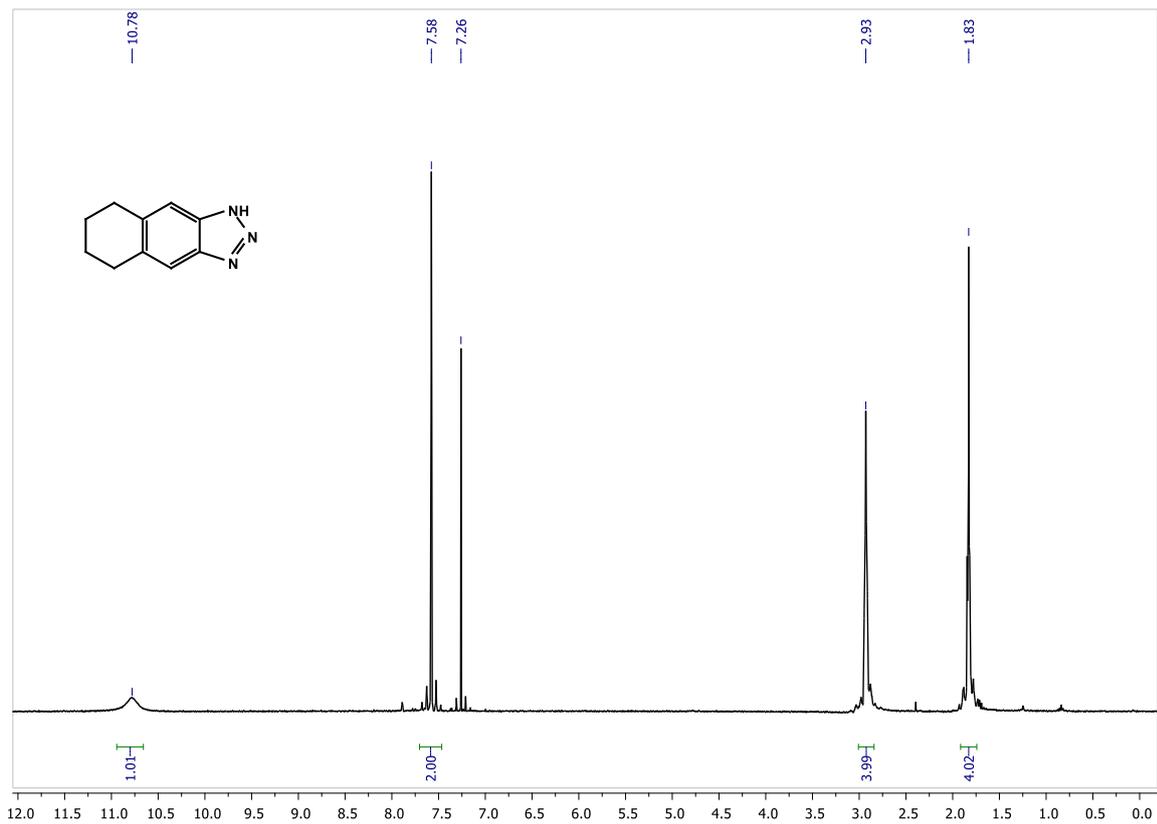


Abbildung 124:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von #1 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

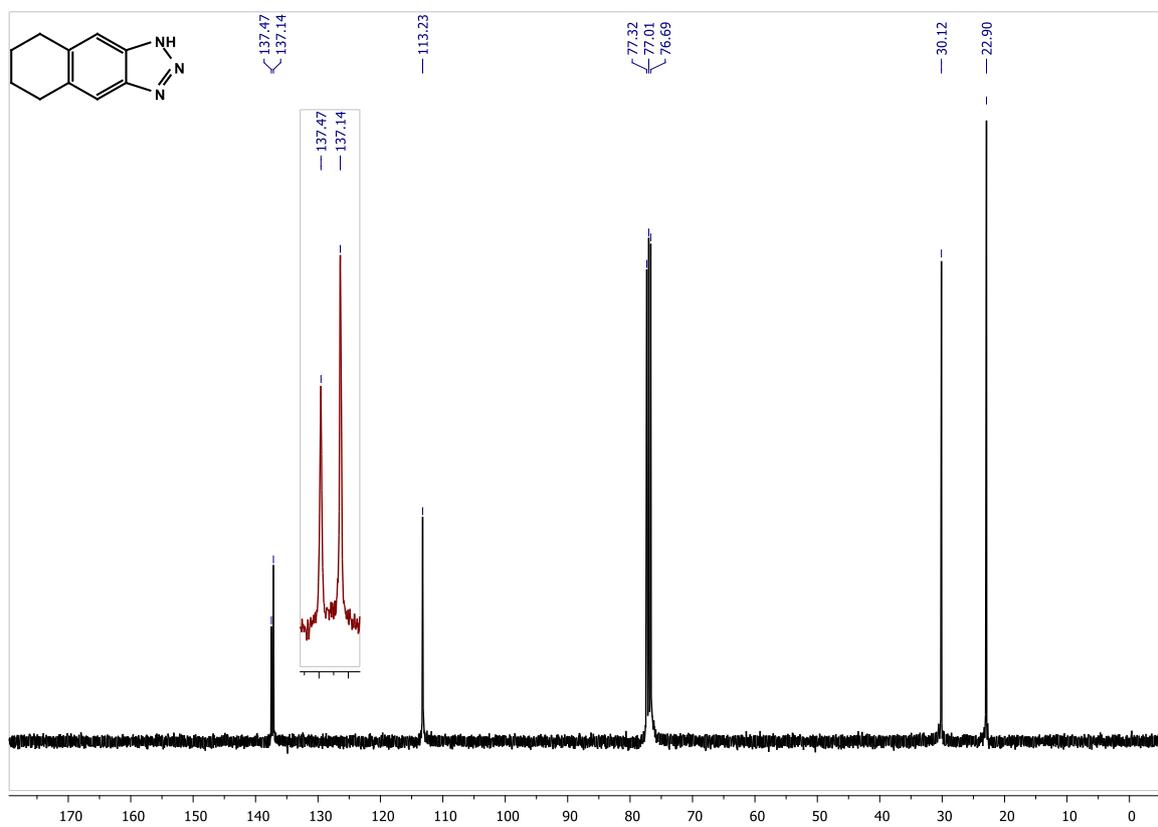


Abbildung 125:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von #1 (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).

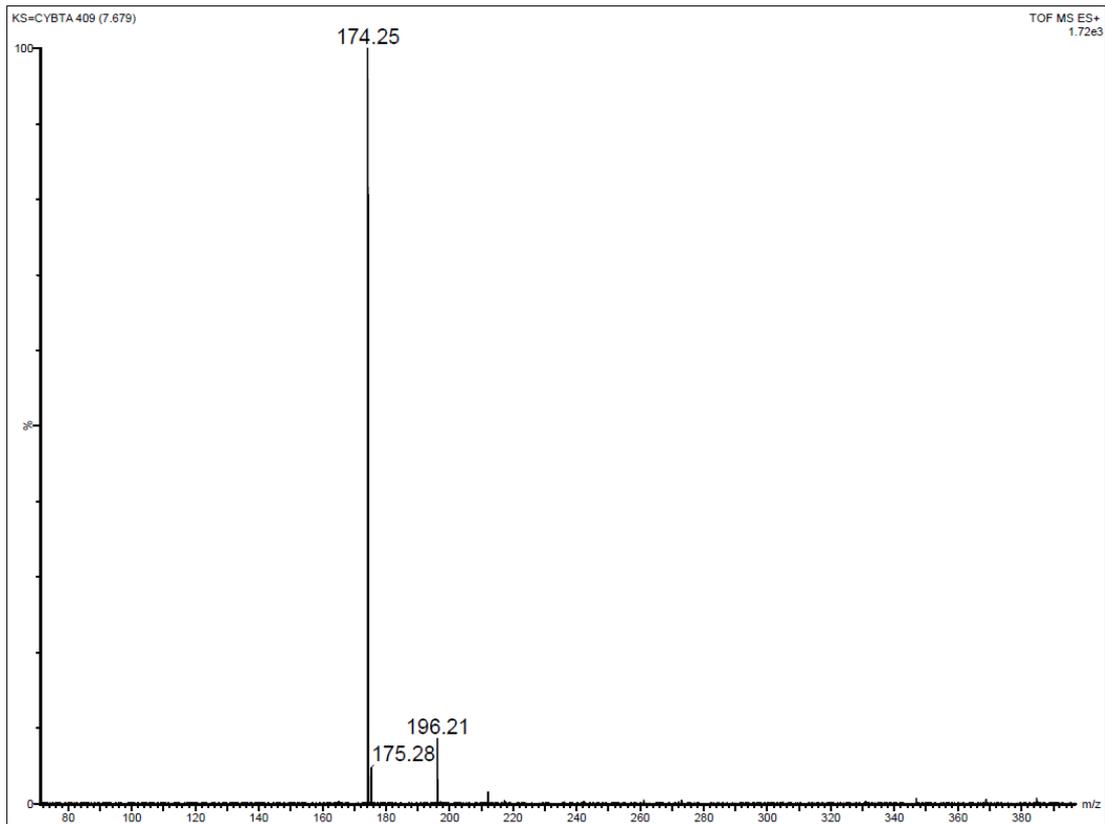


Abbildung 126: Massenspektrum von #1 (ESI-TOF<sup>+</sup>).

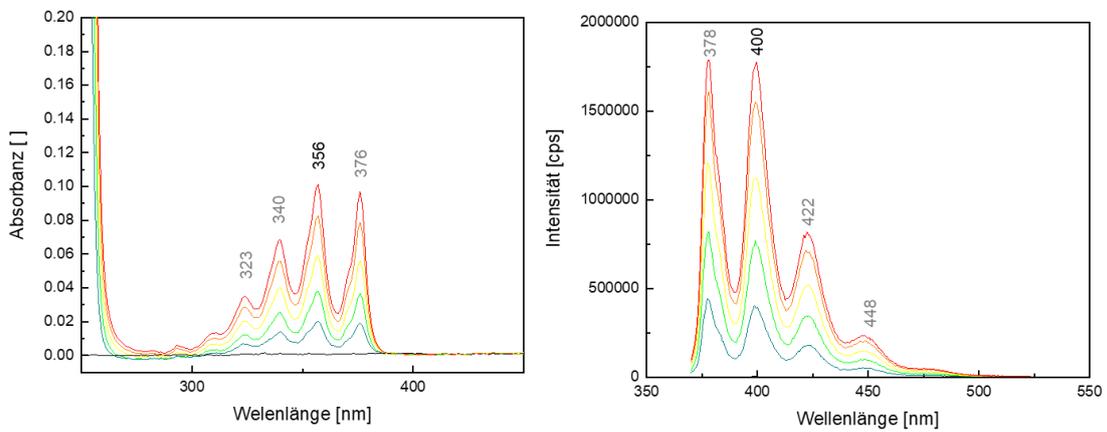


Abbildung 127: Bestimmung der gerätspezifischen Darstellung des Fluoreszenzverhaltens von Anthracen. Messung der Emission bei konstanter Anregung von 356 nm und Messung der Extinktion bei konstanter Emission von 400 nm.

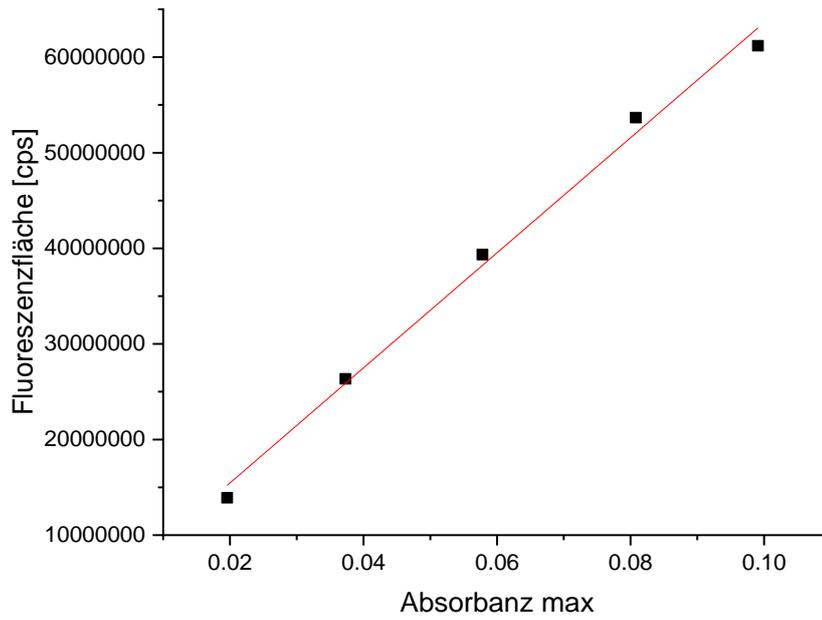


Abbildung 128: Ermittlung der gerätespezifischen Geradengleichung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz von Anthracen. Diese Steigung entspricht einer Quantenausbeute von 27 %.<sup>[164,166]</sup>

Tabelle 14: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #1.

Gleichung	$E=b+\text{Grad}\cdot A$
b	$3,416658E6 \pm 1,800377E6$
Grad	$6,0194E8 \pm 2,74765E7$
Pearson R	0,99689
R <sup>2</sup> (COD)	0,99379

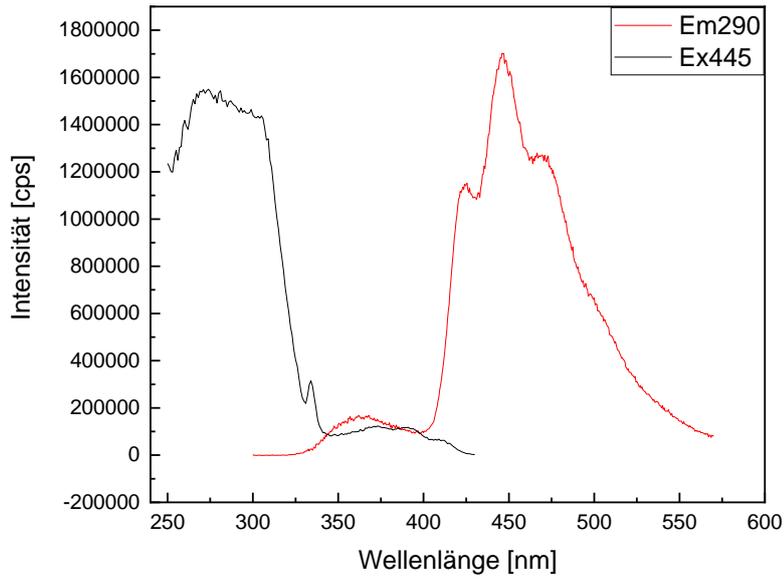


Abbildung 129: Fluoreszenzverhalten von #1 in festem Zustand. Anregung bei 290 nm (schwarz) und Emission bei 445 nm (rot).

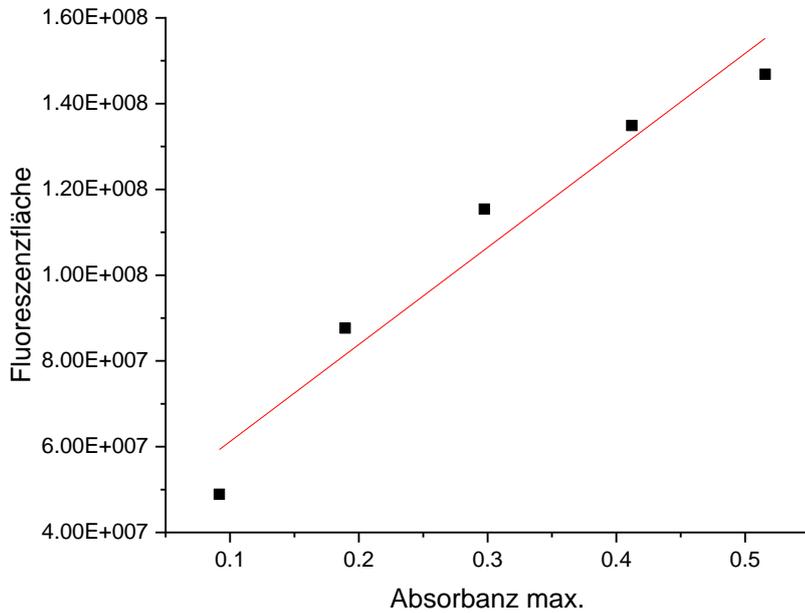


Abbildung 130: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #1 mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz.

Tabelle 15: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #1.

Gleichung	$E=b+\text{Grad}\cdot A$
b	$3,85667E7 \pm 1,02416E7$
Grad	$2,26296E8 \pm 3,03731E7$
Pearson R	0,94873
R <sup>2</sup> (COD)	0,94873

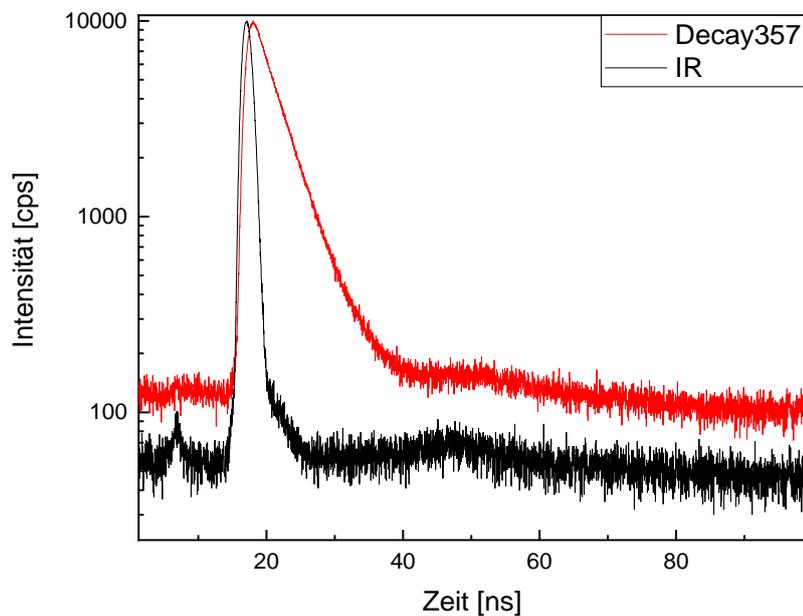


Abbildung 131: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #1 in Lösung bei 357 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

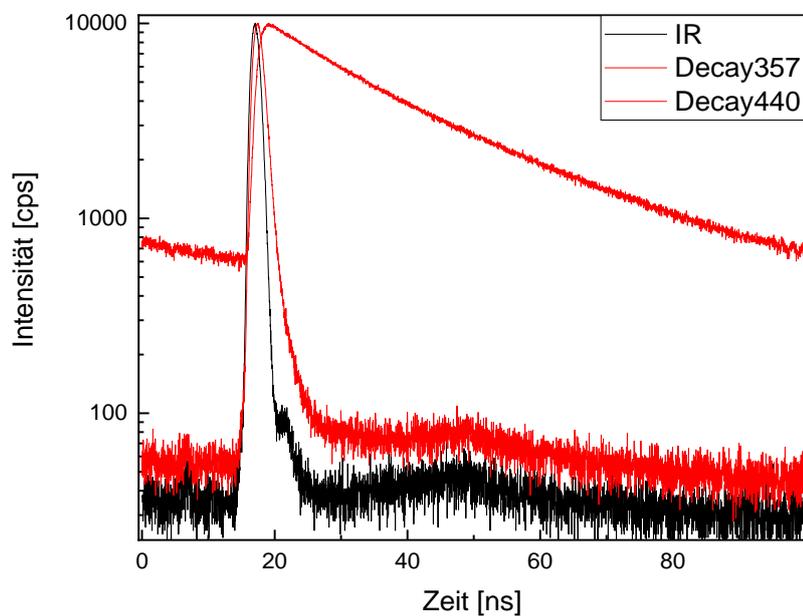


Abbildung 132: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #1 im Feststoff bei 357 nm und 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

## 6.2 Ergänzende Informationen zu #2

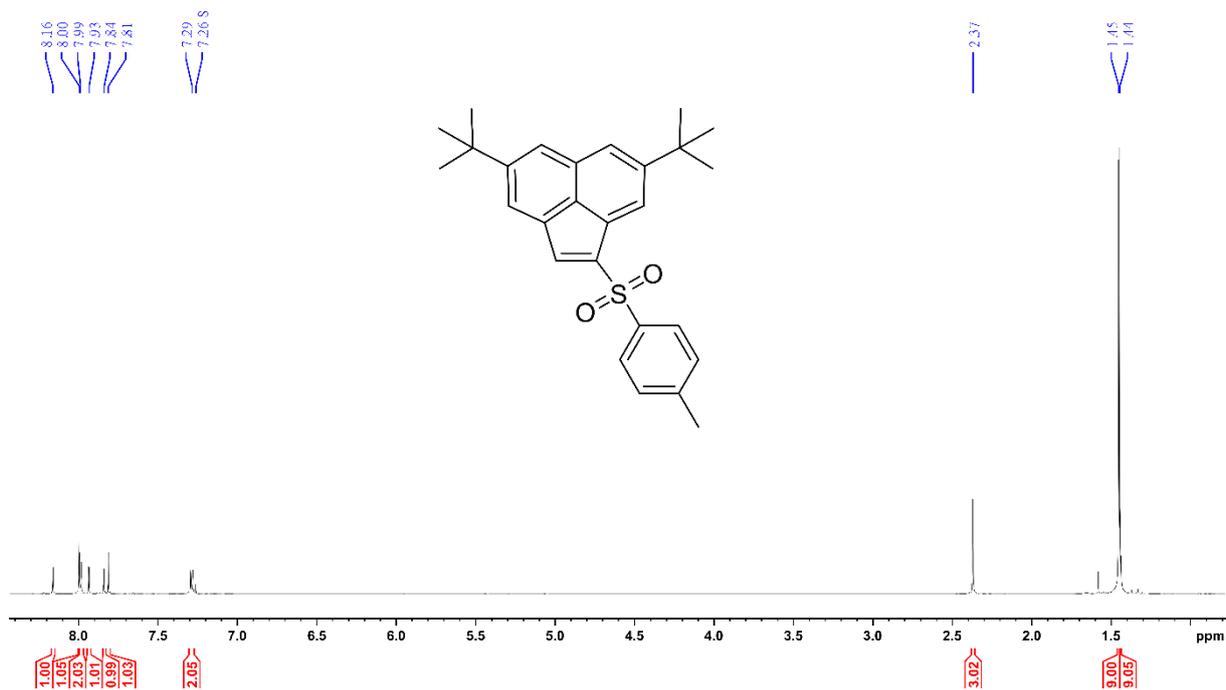


Abbildung 133.: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #2 (600 MHz, Chloroform-d, 300 K).

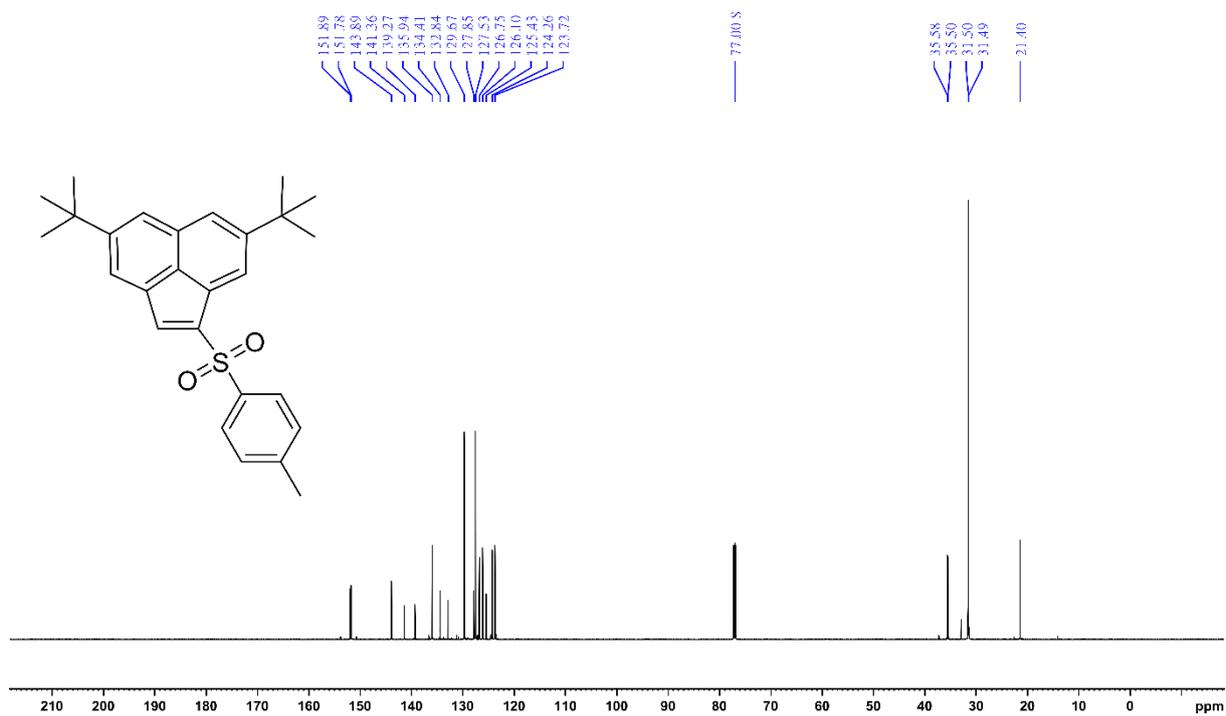


Abbildung 134.: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von #2 (151 MHz, Chloroform-d, 300 K).

6.3 Ergänzende Informationen zu #3

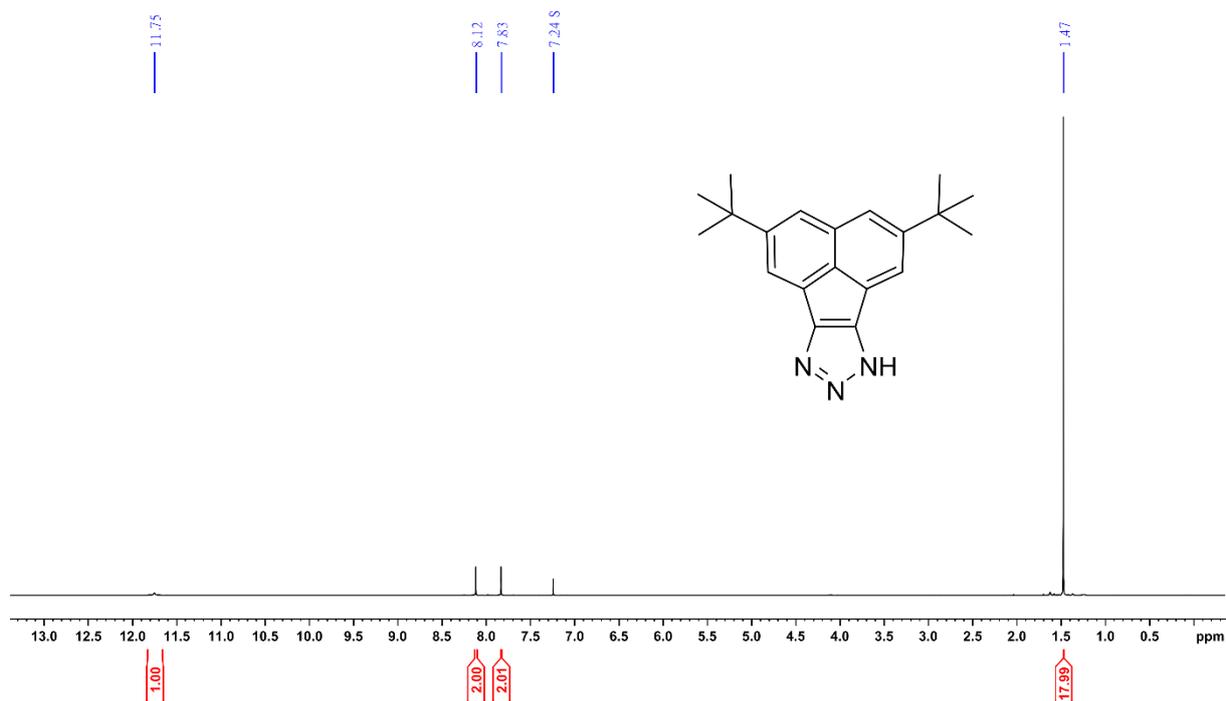


Abbildung 135:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von #3 (600 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K).

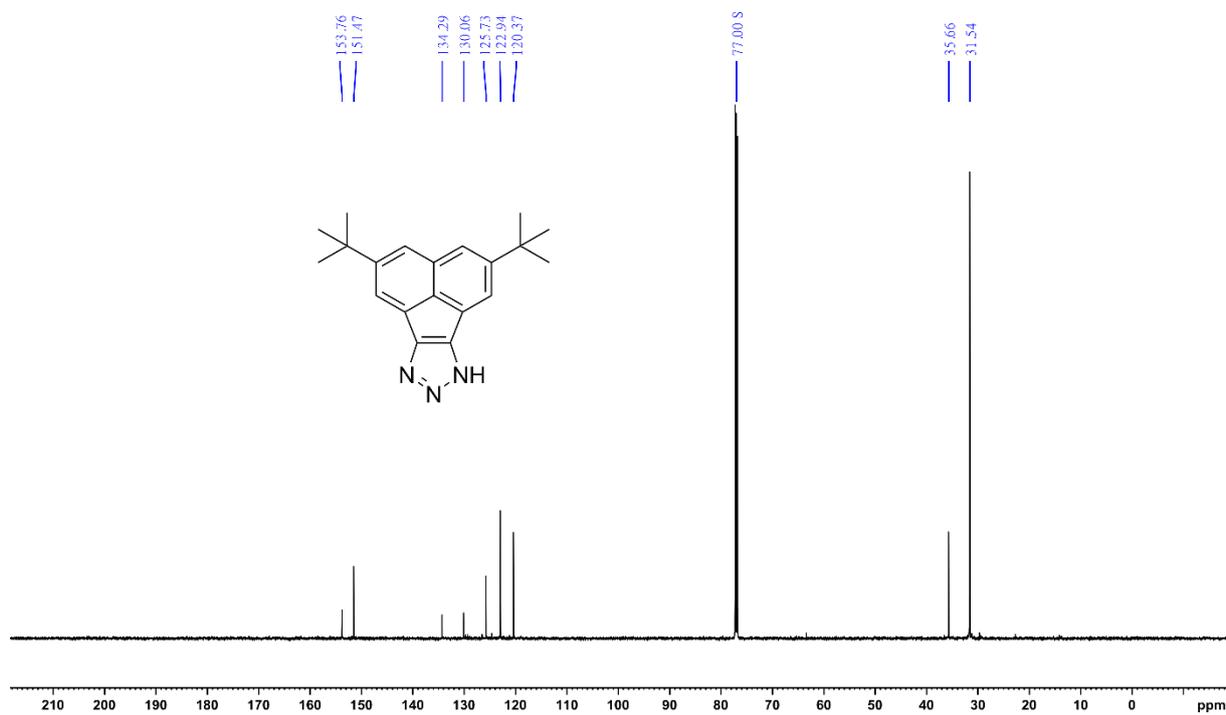


Abbildung 136:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von #3 (151 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K).

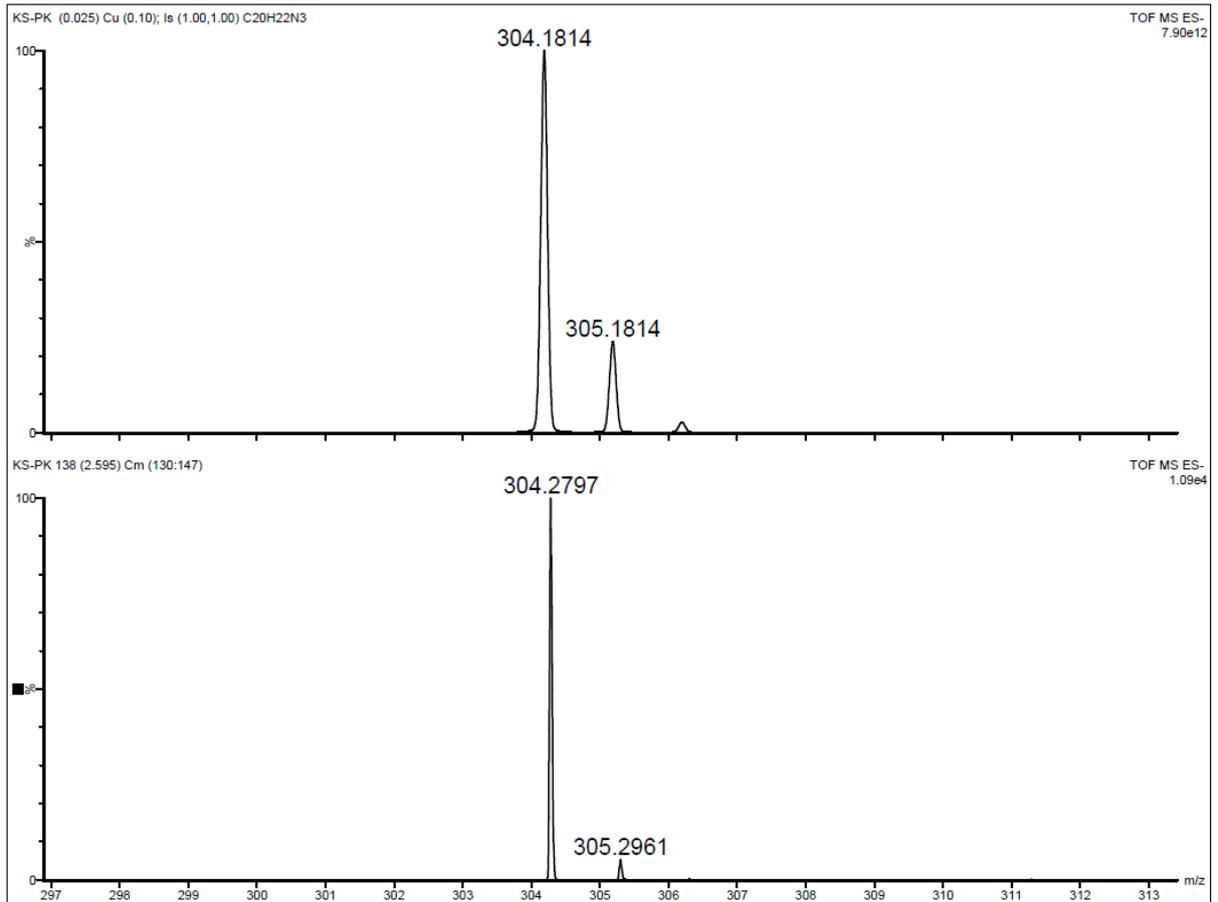


Abbildung 137: Massenspektrum #3 (ESI-TOF).

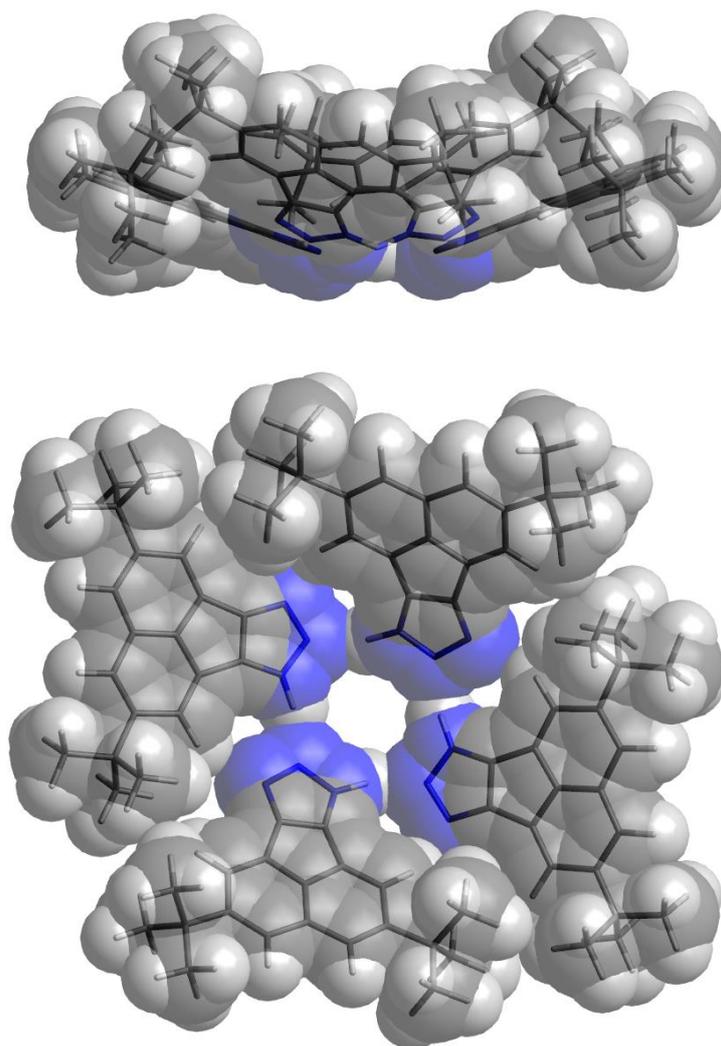


Abbildung 138: Optimierte Geometrie der Quadruplexstruktur des 1H-Tautomers von #3 ( $\omega$ B97XD/6-31G(d,p) Level der Theorie).

Tabelle 16: Einkristallstrukturanalysendaten von #3.

<b>Kristallographische Daten</b>	
Summenformel	$C_{20}H_{23}N_3$
$M_r$ [g/mol]	305,41
Kristallsystem, Raumgruppe	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
$a, b, c$ [Å]	11,616 (4); 16,649 (5), 19,000 (7)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	73,85 (4); 76,21 (4); 76,20 (4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3369 (2)
$Z$	8
Strahlungsquelle	Mo $K\alpha$
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,07
Kristallgröße [mm]	0,42 × 0,12 × 0,07
Nr. Aller gemessenen und eindeutigen Reflexe	25703, 14144
$R_{int}$	0,079
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,639
<b>Verfeinerung</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,082; 0,231; 1,01
Nr. der Reflexe	14144
Nr. der Parameter	837

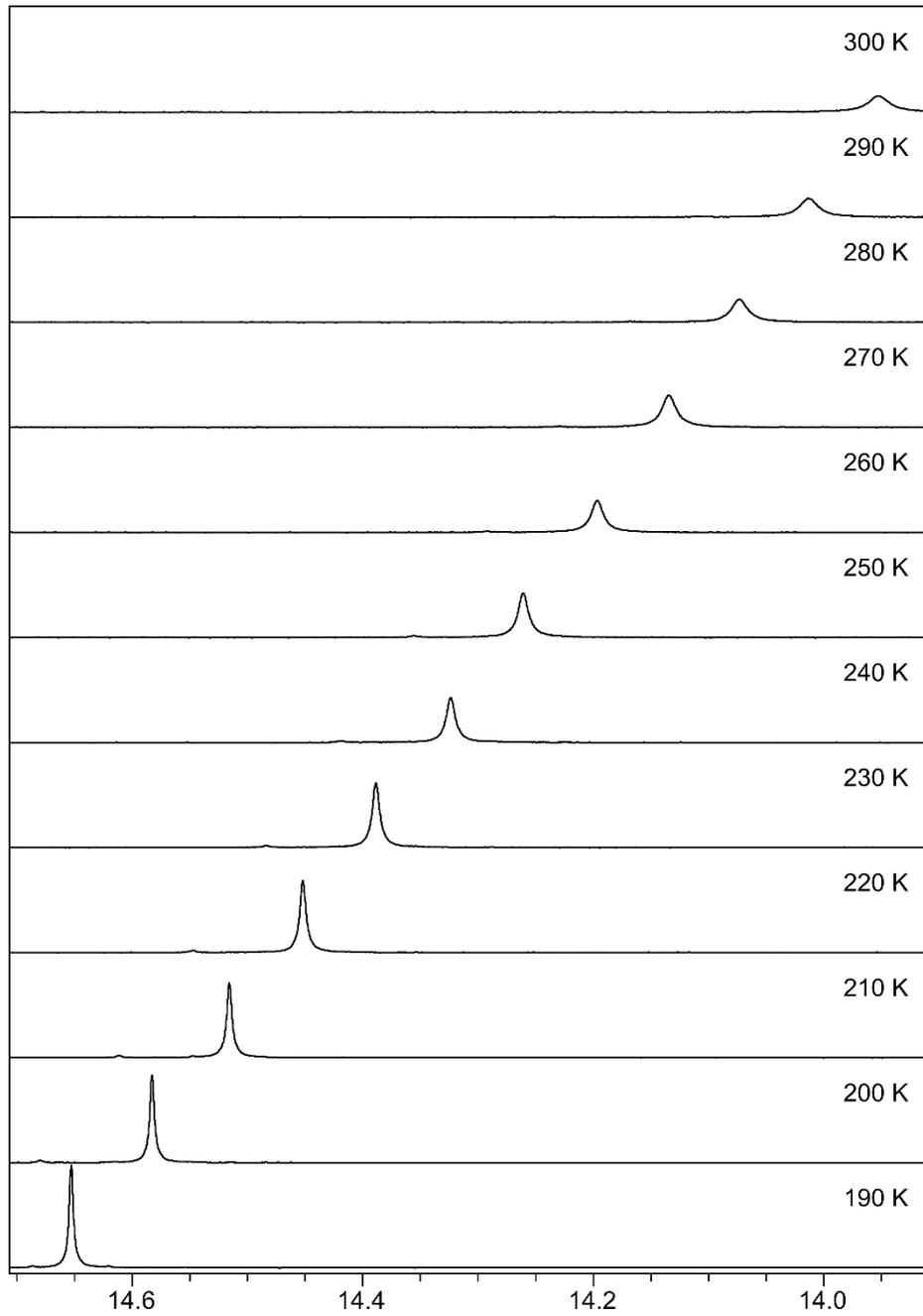


Abbildung 139: Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR Spektren von #3 (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>).

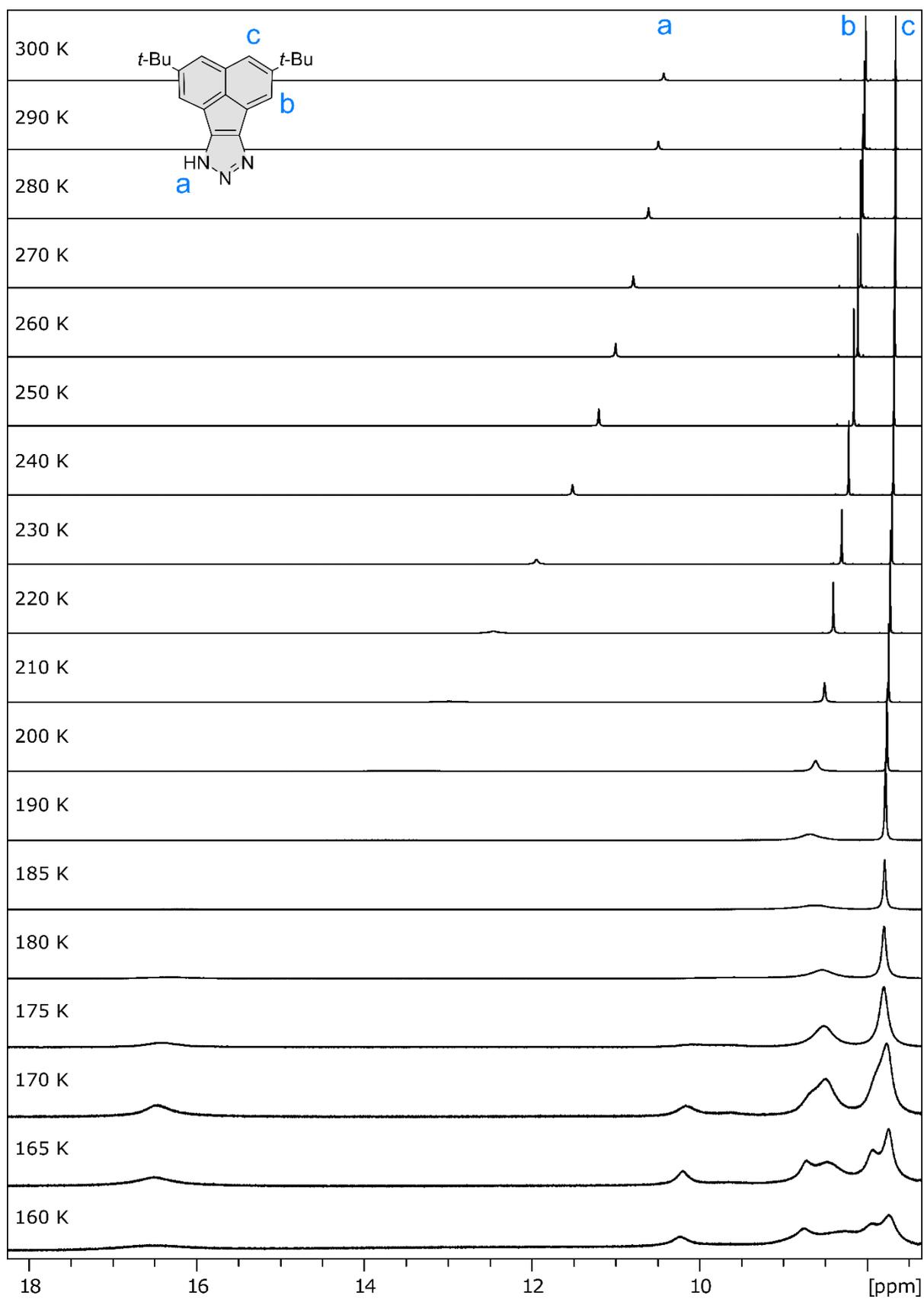


Abbildung 140: Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR Spektren von #3 (600 MHz, Toluol-d<sub>3</sub>).

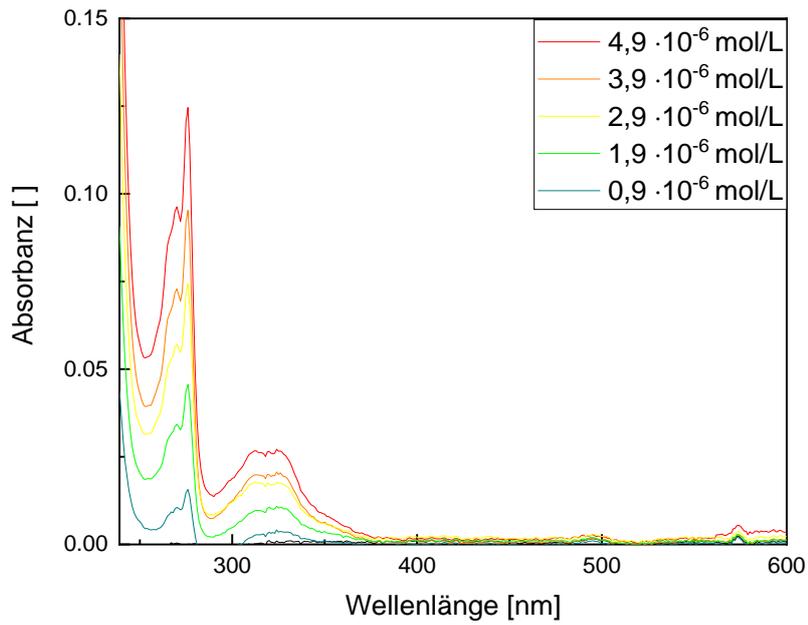


Abbildung 141: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von #3 sublimiert in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 275 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt.

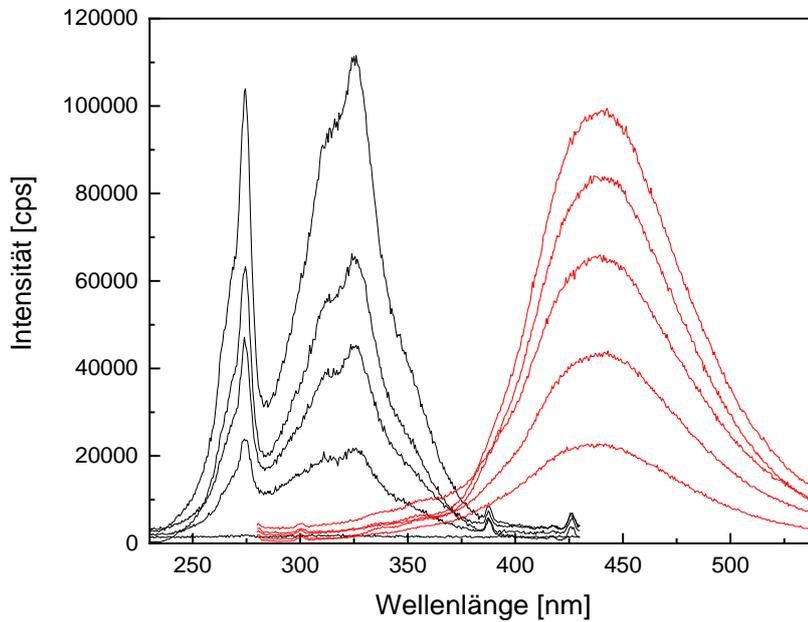


Abbildung 142: Konzentrationsabhängiges ( $0,9 \cdot 10^{-6}$  mol/L –  $4,9 \cdot 10^{-6}$  mol/L) Fluoreszenzverhalten von #3 in Chloroform. Anregung bei 275 nm (schwarz) und Emission bei 440 nm (rot).

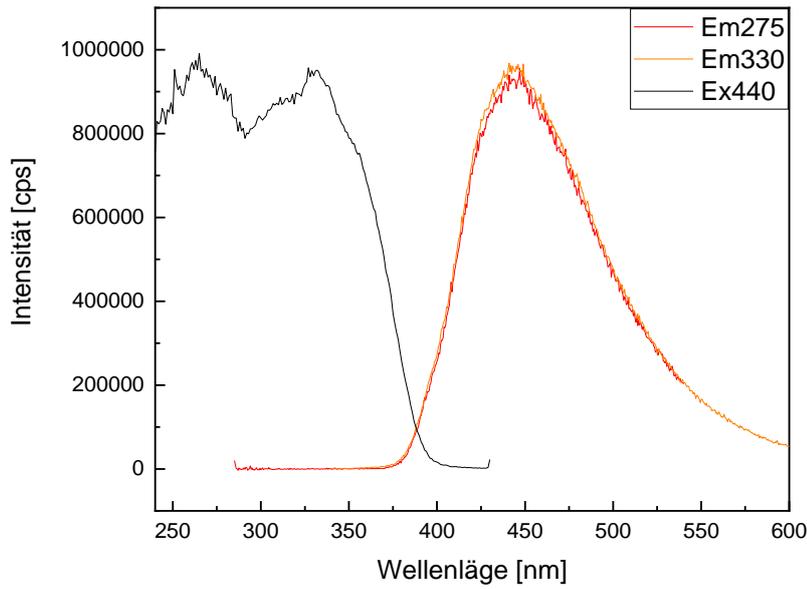


Abbildung 143: Fluoreszenzverhalten von #3 in festem Zustand. Anregung bei 275 nm und 330 nm (schwarz) und Emission bei 445 nm(rot).

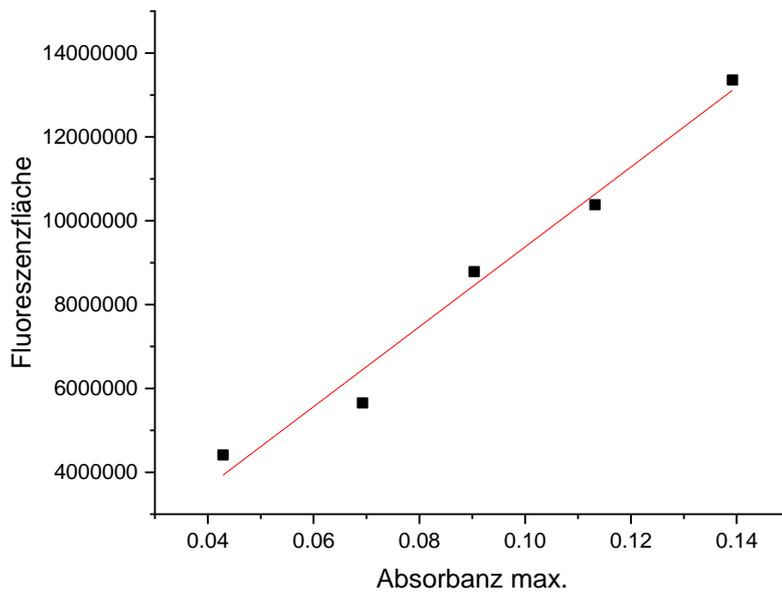


Abbildung 144: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #3 mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz.

Tabelle 17: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #3.

Gleichung	$E=b+\text{Grad}\cdot A$
b	$-1.54081\text{E}5 \pm 7.8139544909\text{E}5$
Grad	$9.53231\text{E}7 \pm 8.059642\text{E}6$
Pearson R	0.98945
$R^2$ (COD)	0.97900

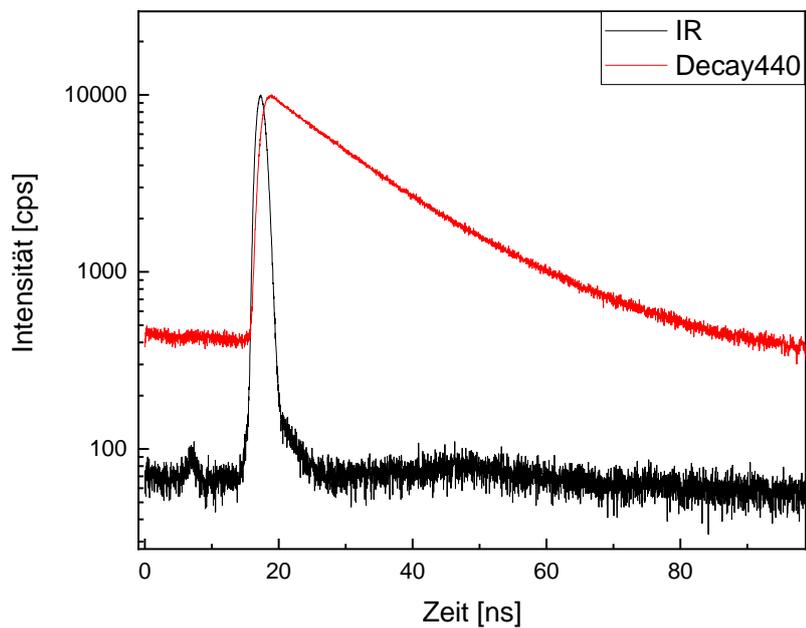


Abbildung 145: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #3 in Lösung bei 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

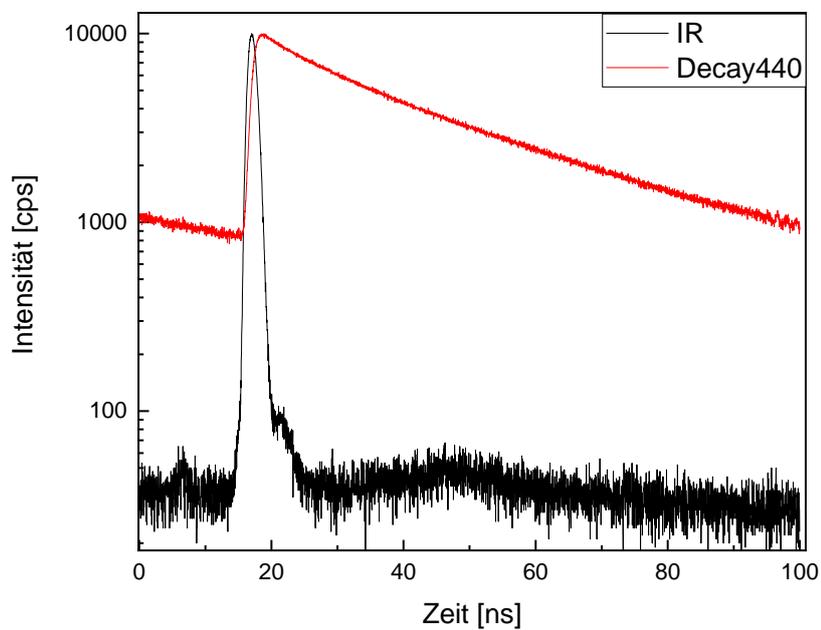


Abbildung 146: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #3 im Feststoff bei 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

6.4 Ergänzende Informationen zu #4

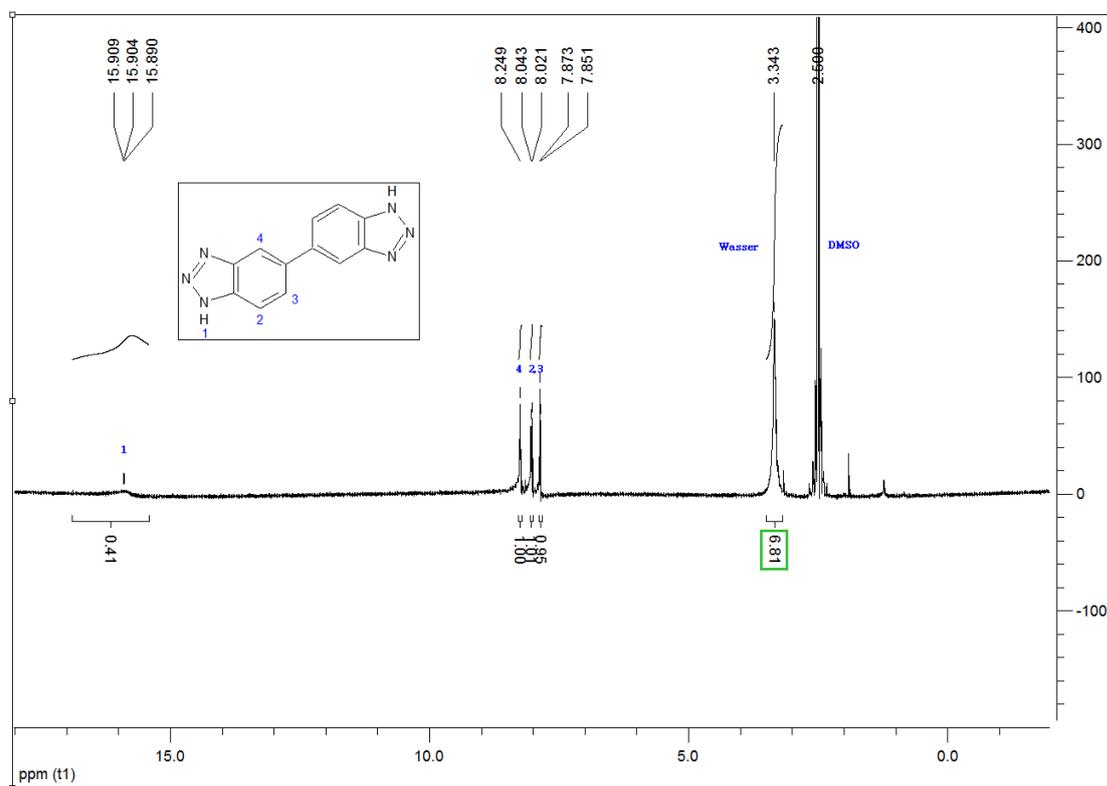


Abbildung 147: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #4 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

6.5 Ergänzende Informationen zu #5

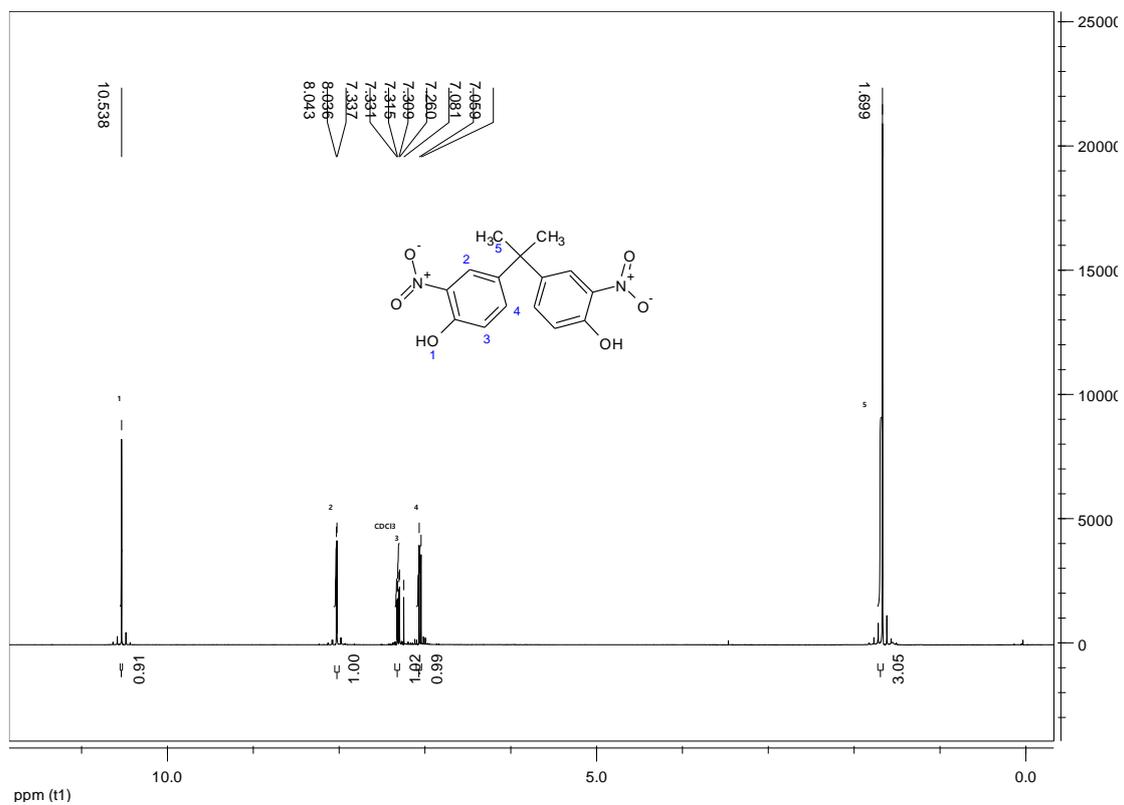


Abbildung 148: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #5 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

## 6.6 Ergänzende Informationen zu #6

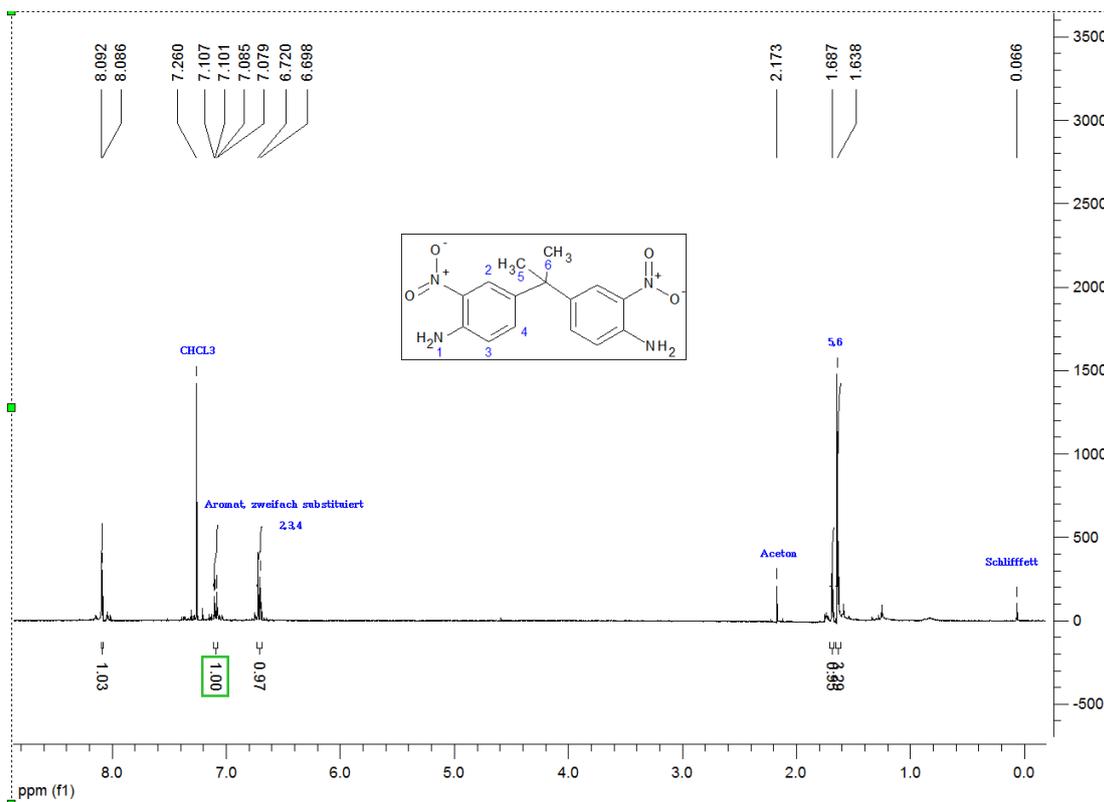


Abbildung 149:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von #6 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

## 6.7 Ergänzende Informationen zu #7

Da das Tetraamin luftempfindlich ist, wurde es unter Schutzgas direkt weiterverarbeitet.

6.8 Ergänzende Informationen zu #8

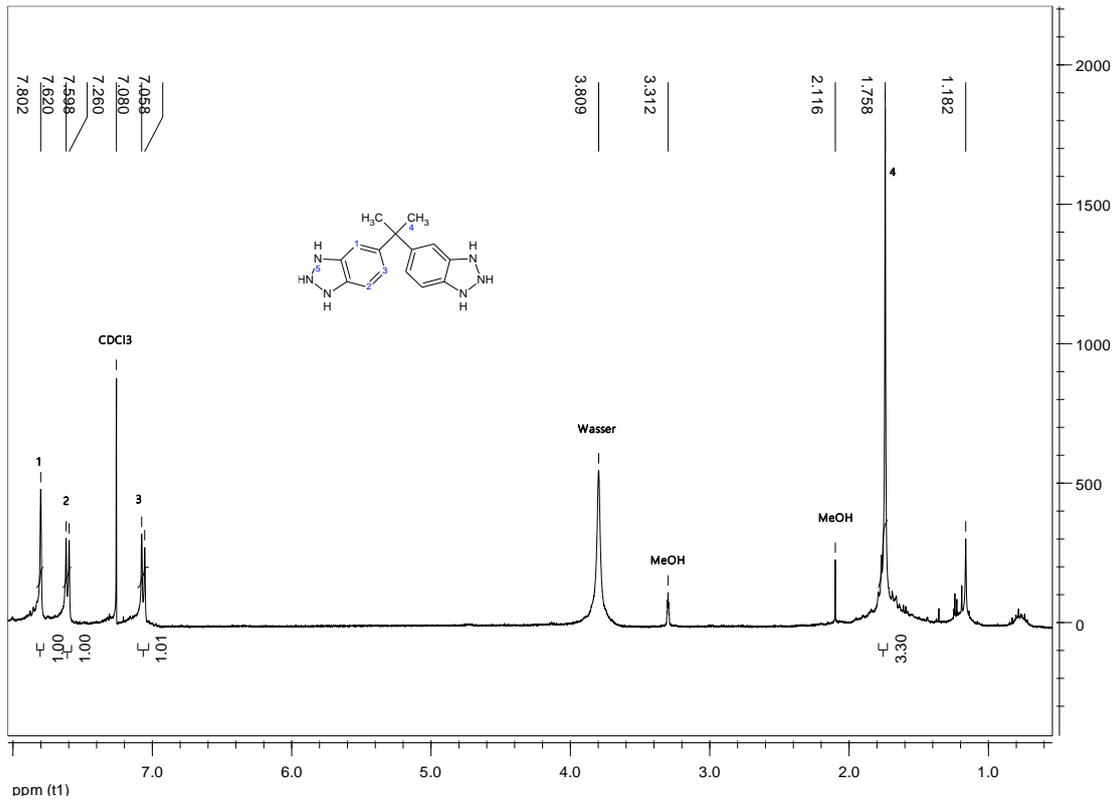


Abbildung 150: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #8 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD-d<sub>6</sub>, 298 K).

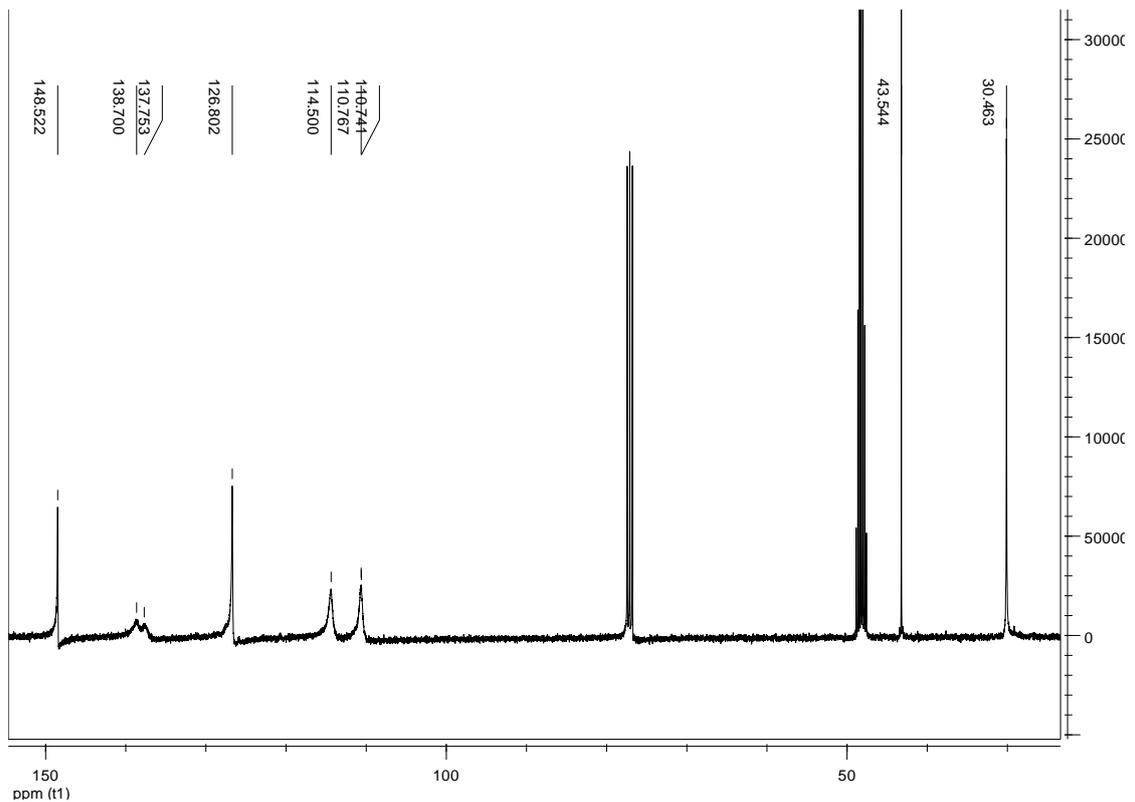


Abbildung 151: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von #8 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD-d<sub>6</sub>, 298 K).

## 6.9 Ergänzende Informationen zu #9

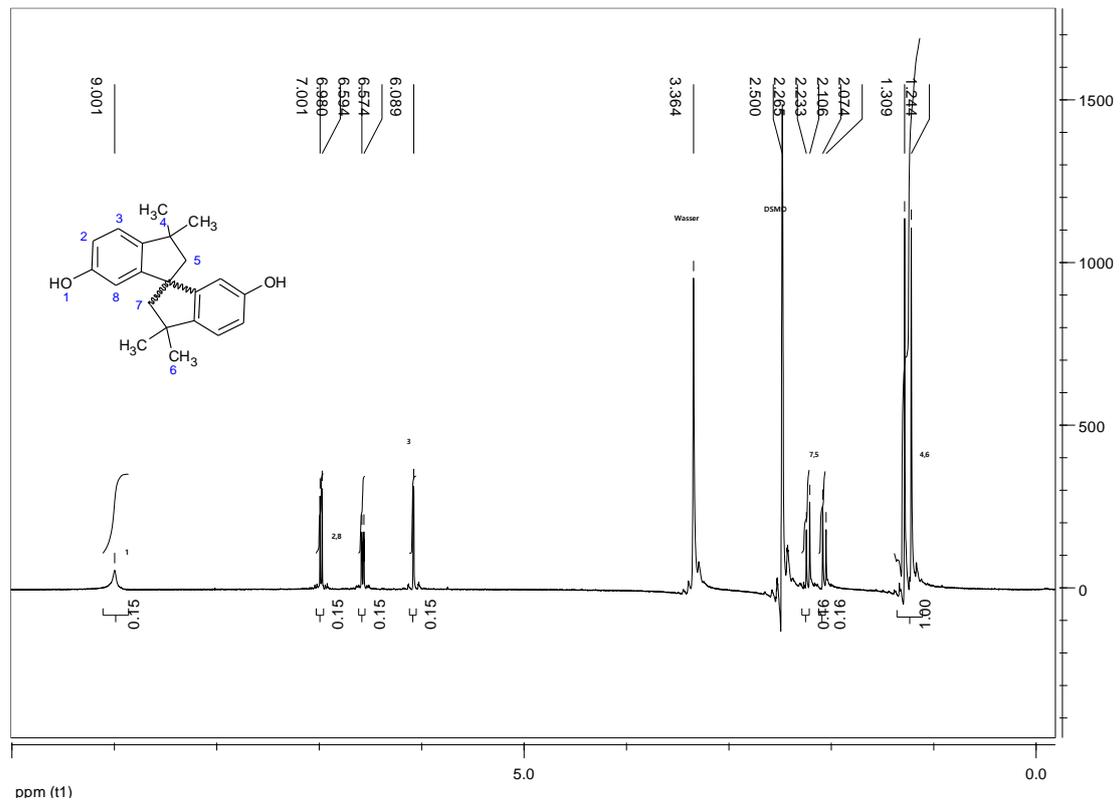


Abbildung 152:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von #9 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).



## 6.11 Ergänzende Informationen zu #11

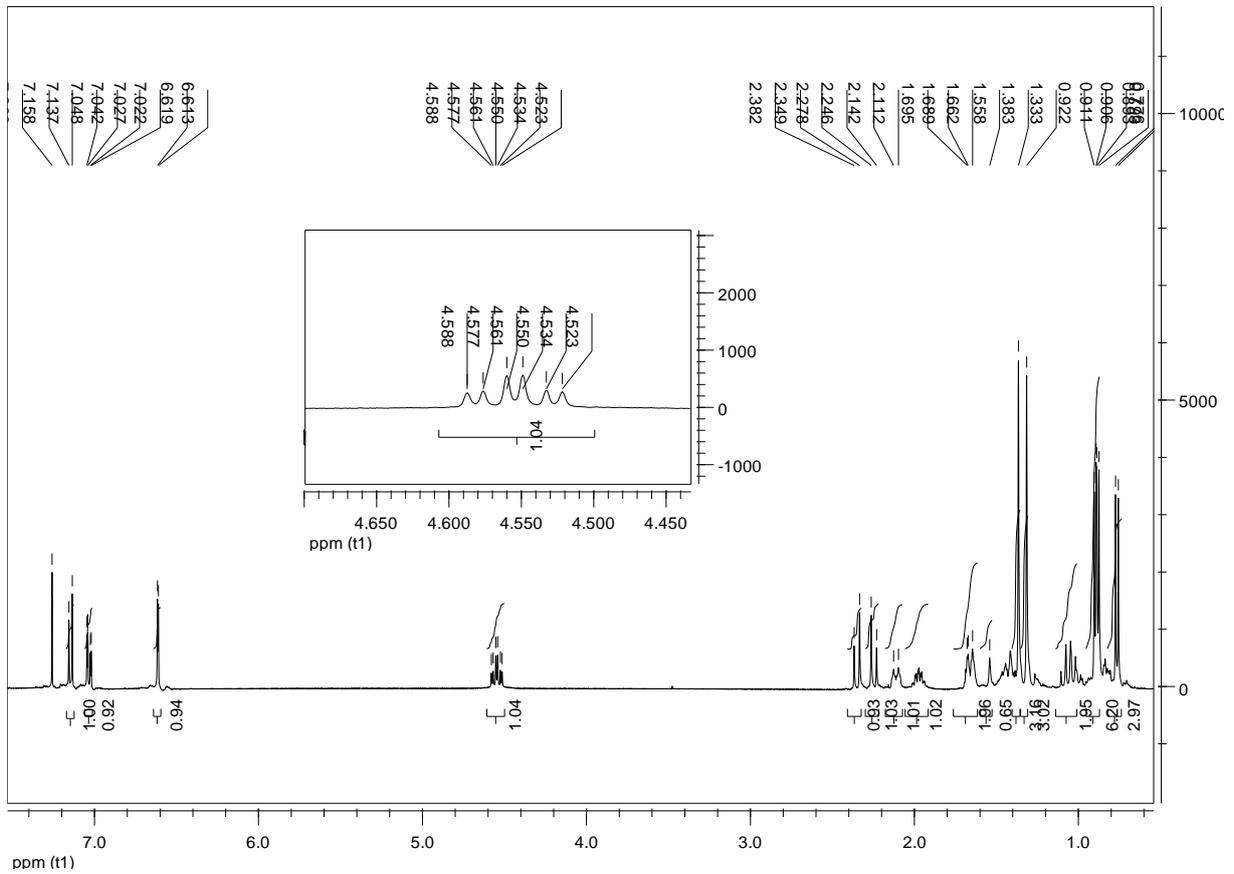


Abbildung 154:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von #11 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

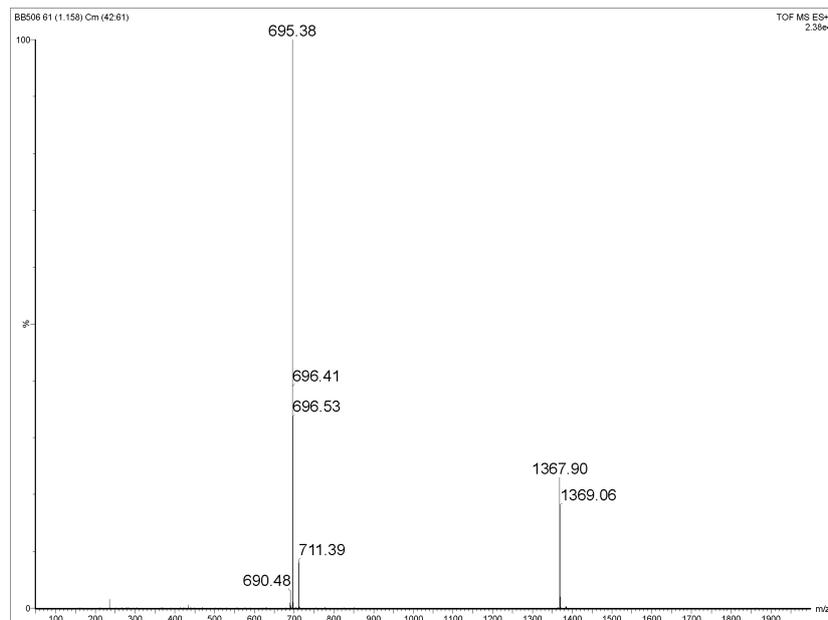


Abbildung 155: Massenspektrum von #11 (HR-ESI-TOF $^+$ ).

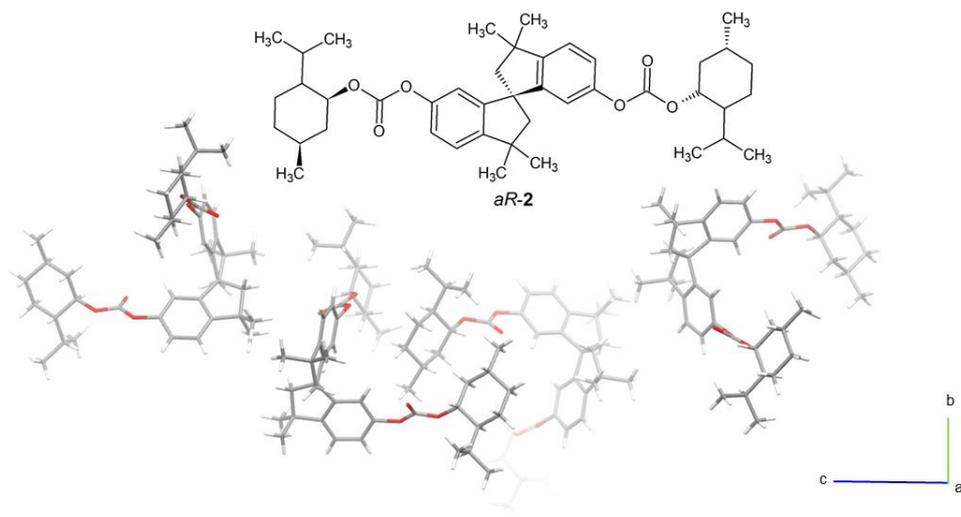


Abbildung 156: Kristallpackung des #11 aus der Einkristallstrukturanalyse.

## 6.12 Ergänzende Informationen zu #12

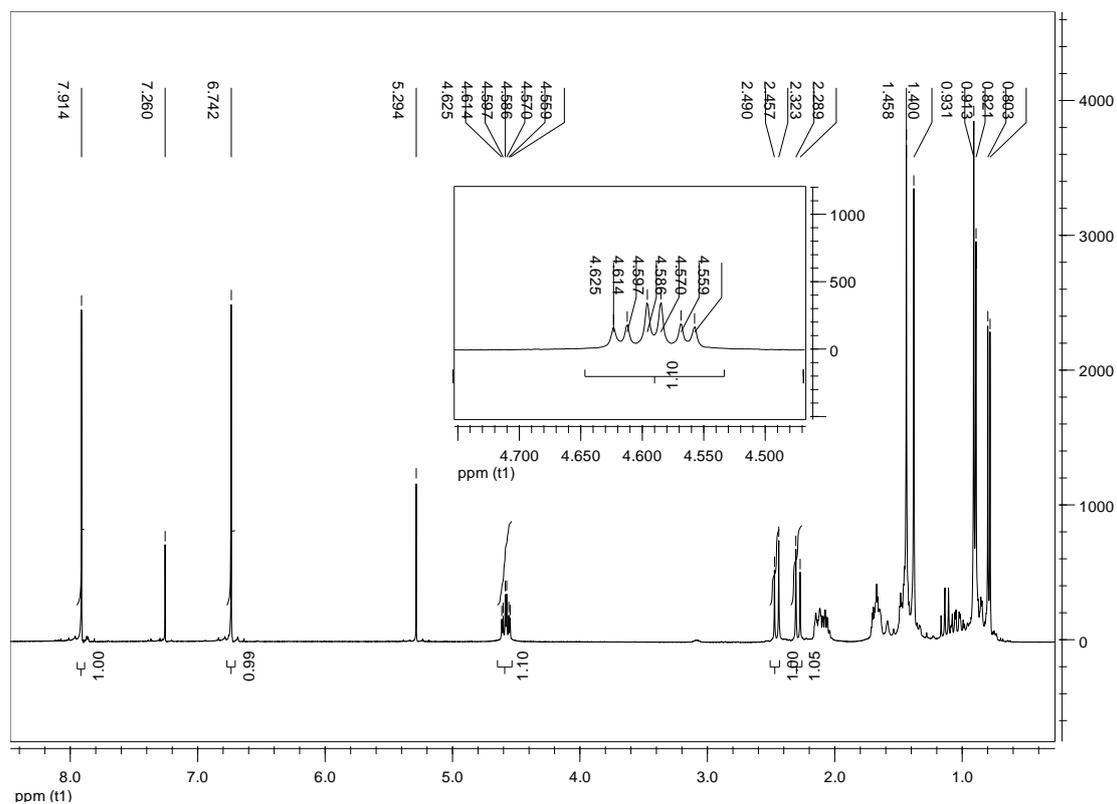


Abbildung 157: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #12 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

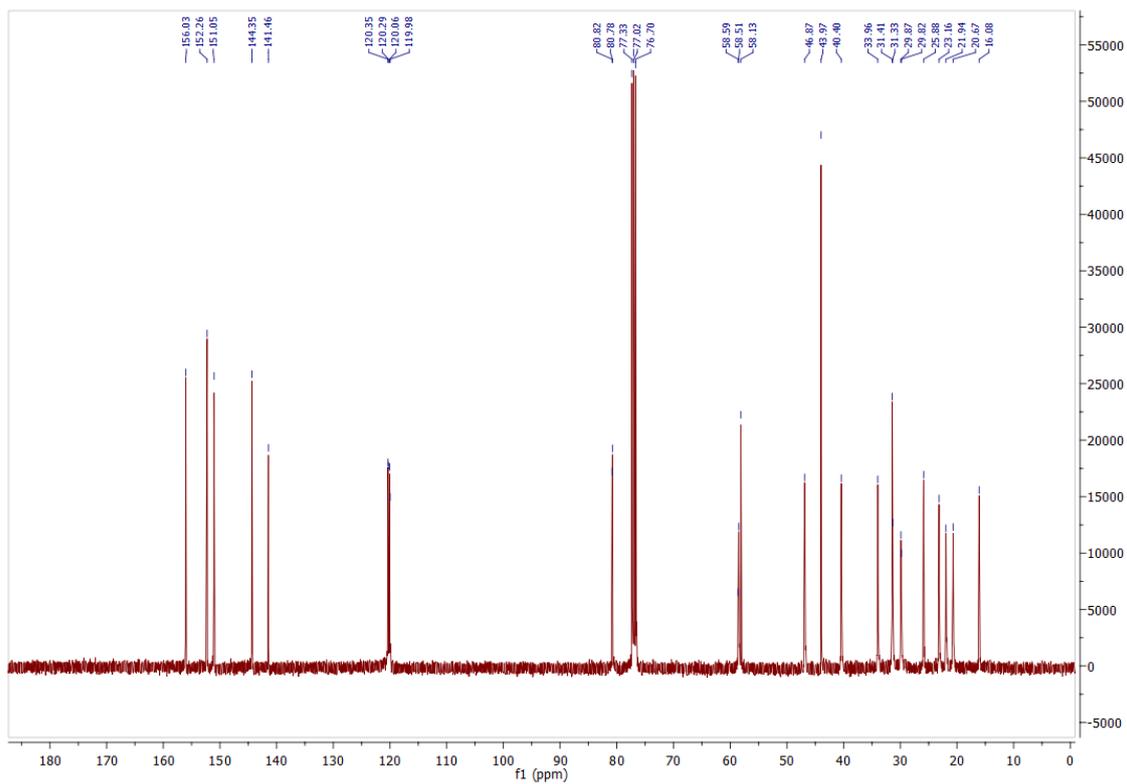


Abbildung 158:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von #12 (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).

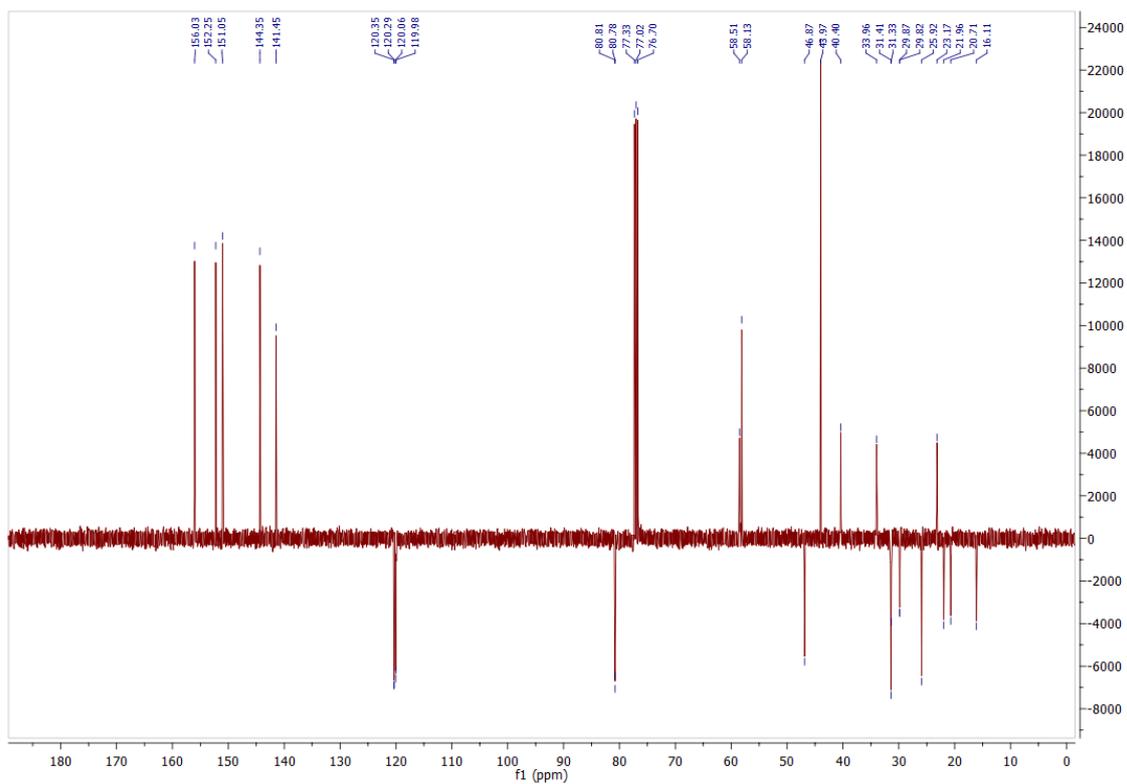


Abbildung 159:  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR Spektrum von #12 (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).

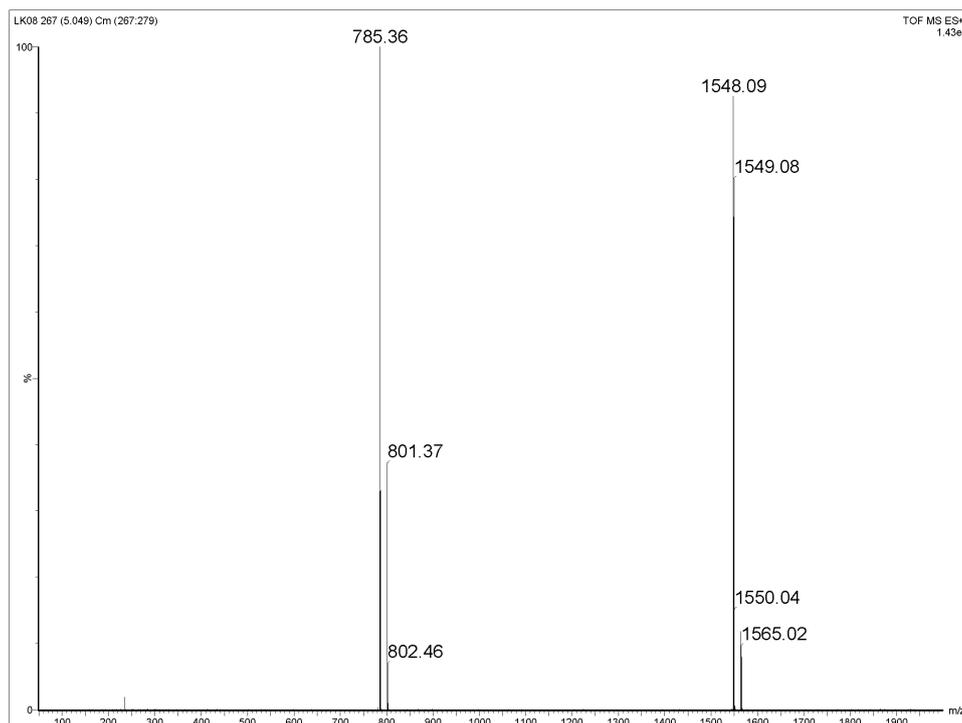


Abbildung 160: Massenspektrum von #12 (HR-ESI-TOF<sup>+</sup>).

### 6.13 Ergänzende Informationen zu #13

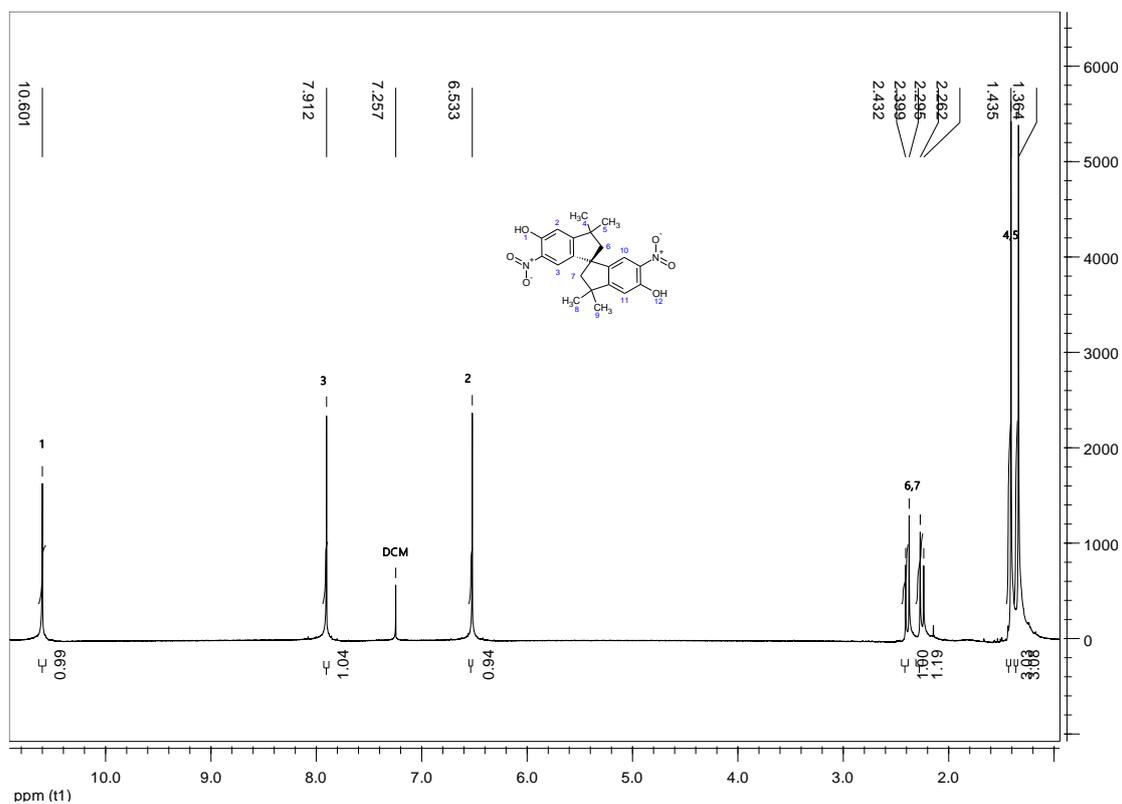


Abbildung 161: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #13 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

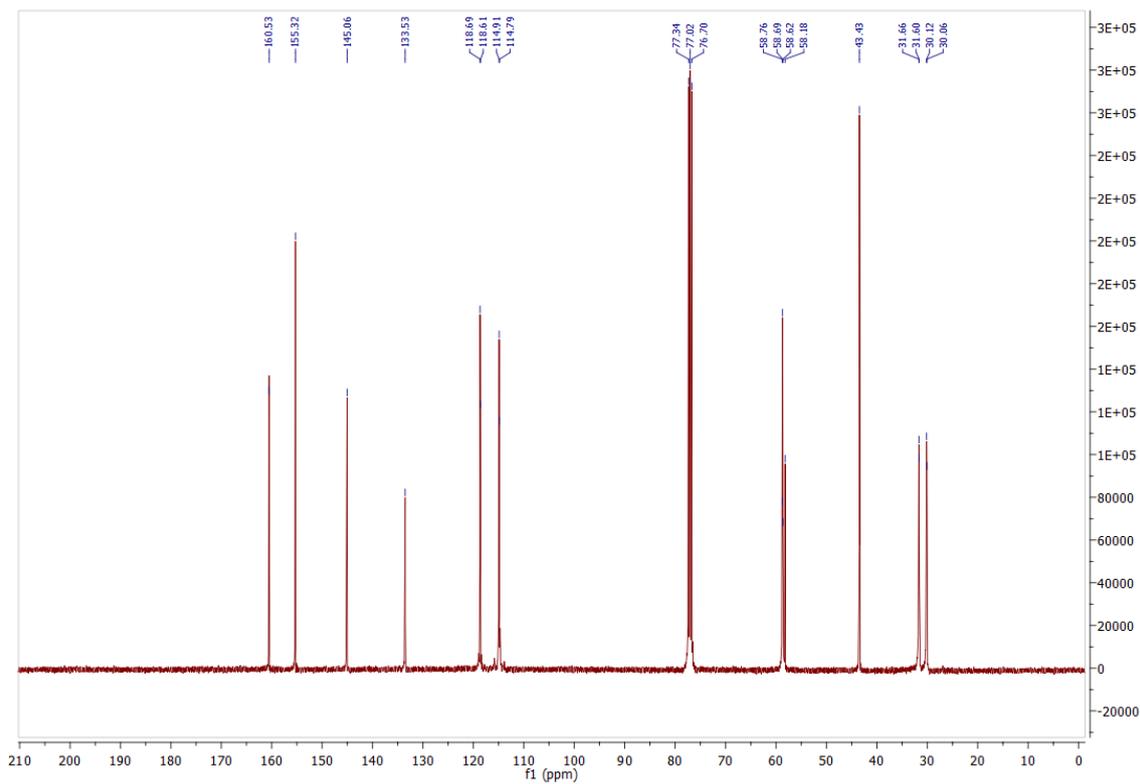


Abbildung 162: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **13** (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).

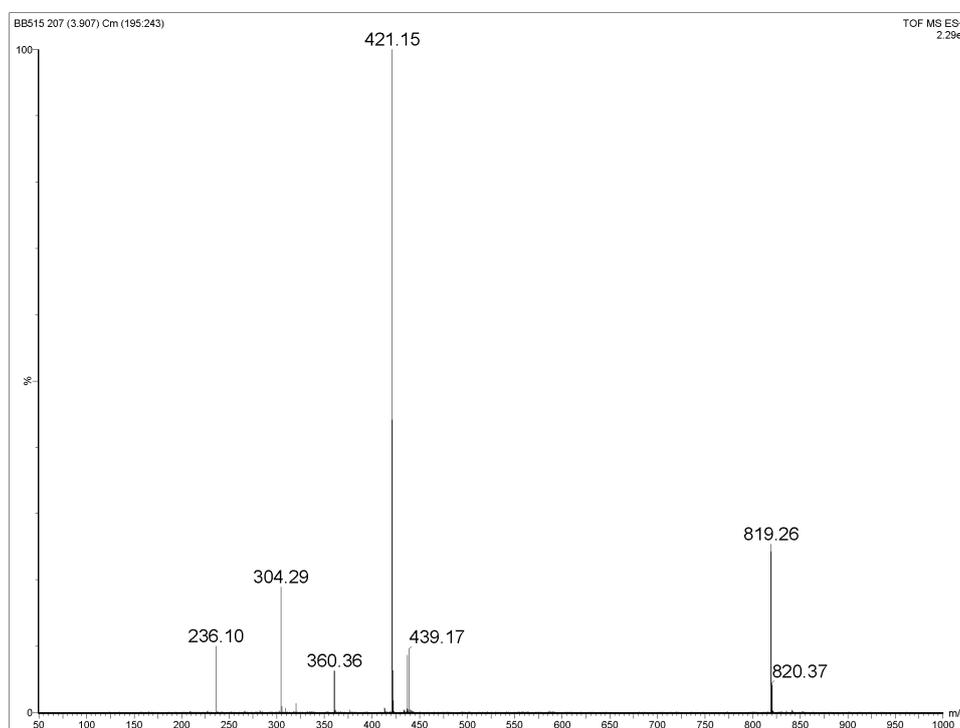


Abbildung 163: Massenspektrum von **13** (HR-ESI-TOF<sup>+</sup>).

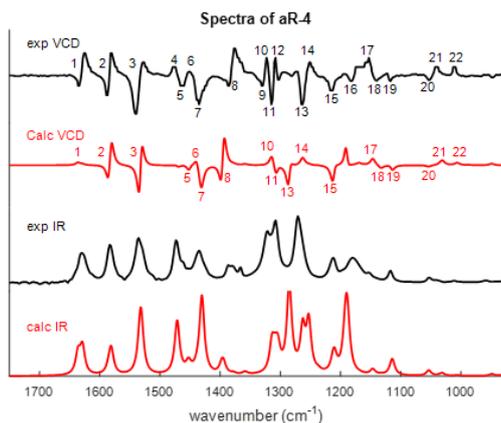


Abbildung 164: Von oben nach unten: experimentelles VCD-Spektrum, errechnetes VCD-Spektrum, experimentelles IR-Spektrum, errechnetes IR-Spektrum von **#13**. Der globale Verschiebungsfaktor-Faktor 0,985 wurde verwendet.

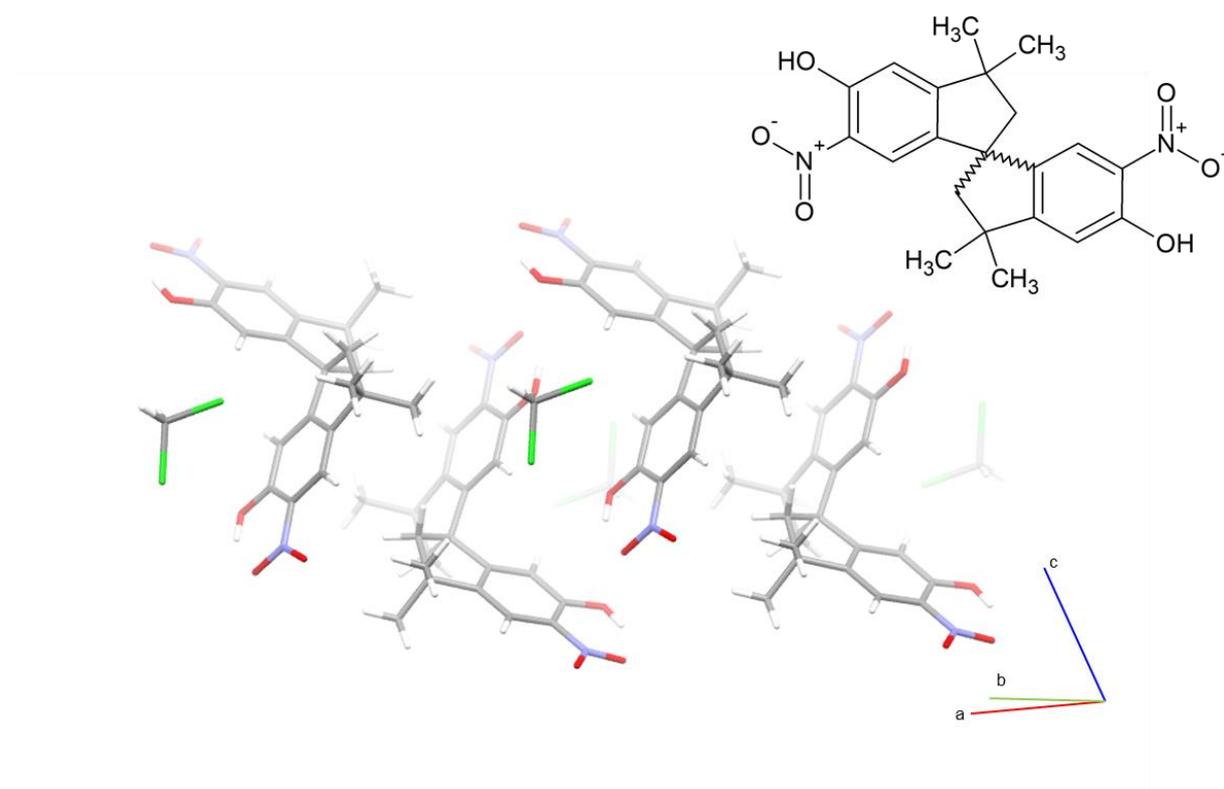


Abbildung 165: Kristallpackung des racemischen **#13'** aus der Einkristallstrukturanalyse.

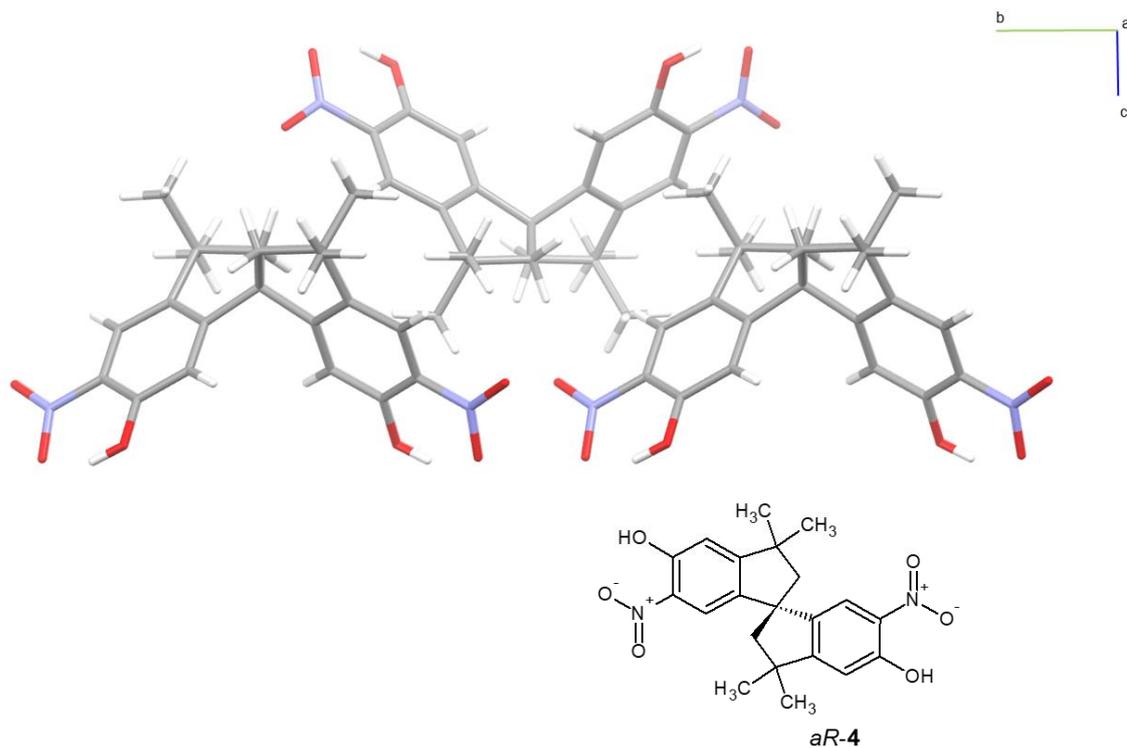


Abbildung 166: Kristallpackung des enantiomerenreinen **#13** aus der Einkristallstrukturanalyse.

### 6.14 Ergänzende Informationen zu **#14**

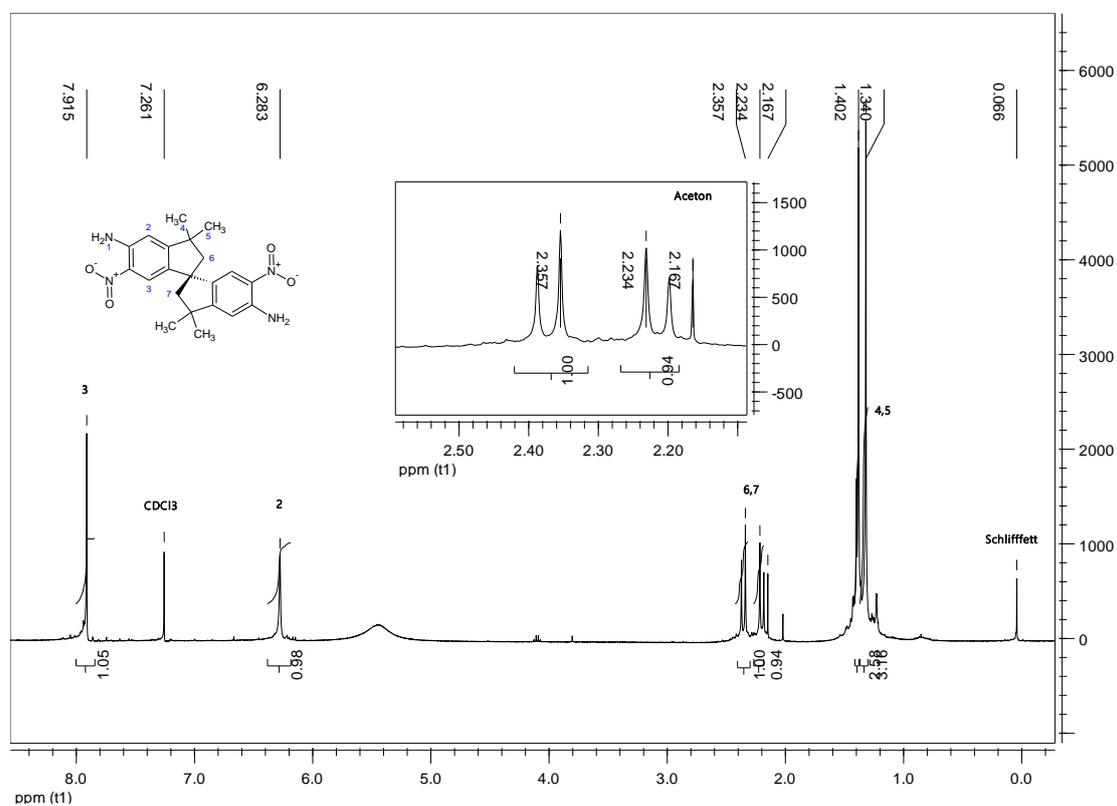


Abbildung 167:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **#14** (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

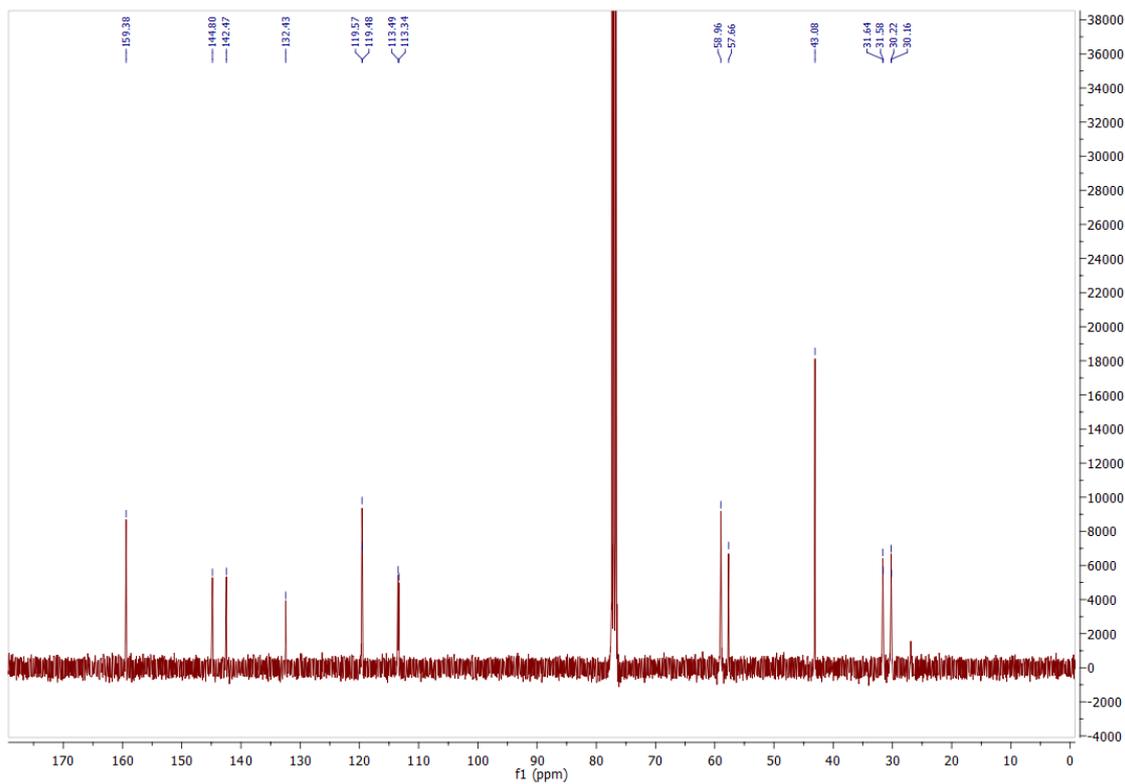


Abbildung 168:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von #14 (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).

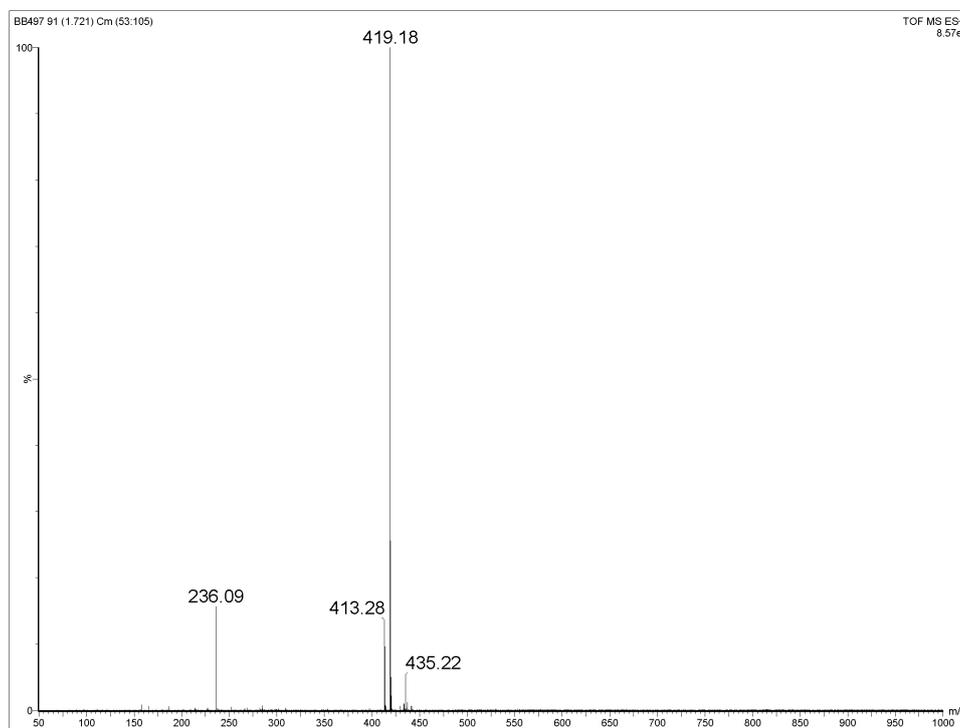


Abbildung 169: Massenspektrum von #14 (HR-ESI-TOF $^+$ ).

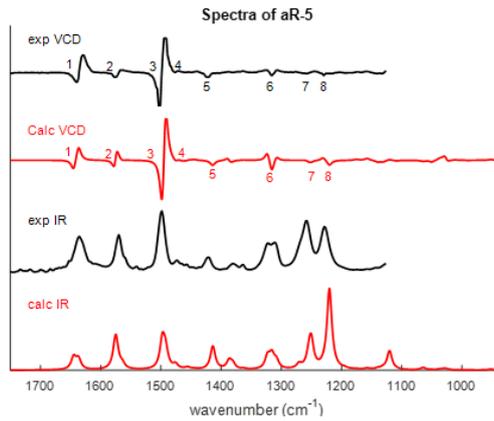


Abbildung 170: Von oben nach unten: experimentelles VCD-Spektrum, errechnetes VCD-Spektrum, experimentelles IR-Spektrum, errechnetes IR-Spektrum von #14. Der globale Verschiebungsfaktor-Faktor 0,985 wurde verwendet.

### 6.15 Ergänzende Informationen zu #15

Da das Tetraamin luftempfindlich ist, wurde es unter Schutzgas direkt weiterverarbeitet.

### 6.16 Ergänzende Informationen zu #16

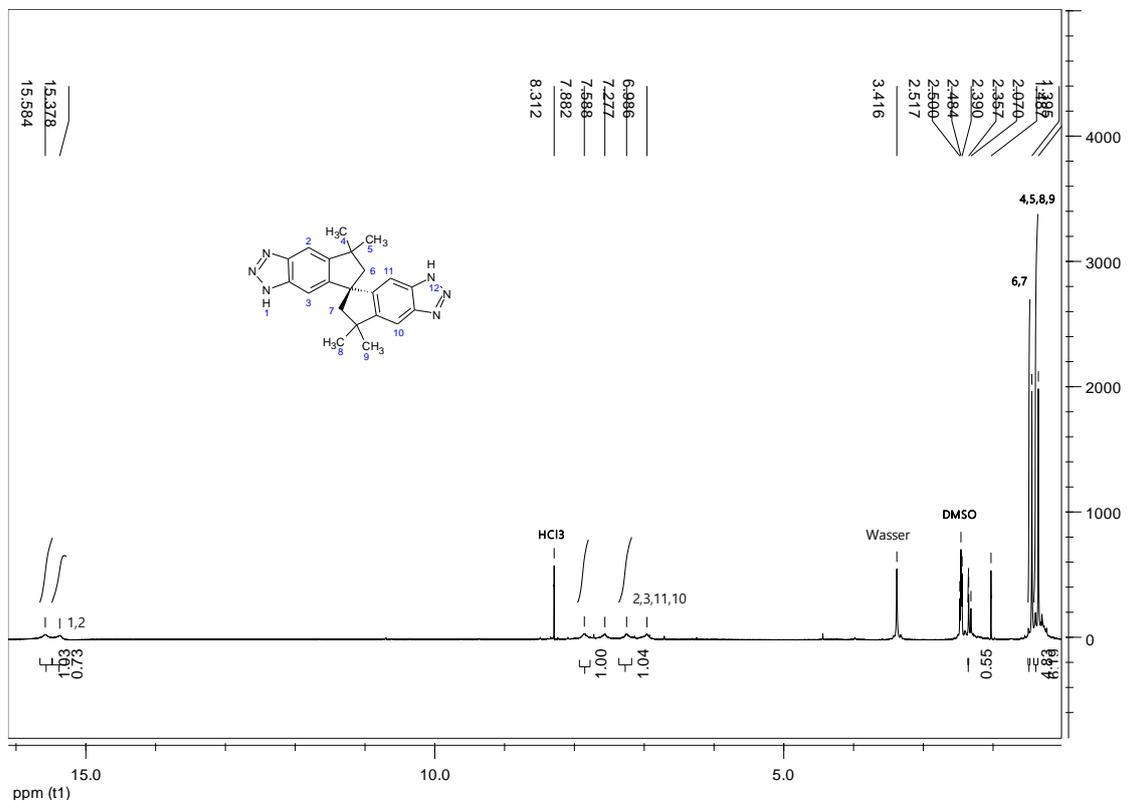


Abbildung 171: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #16 (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K).

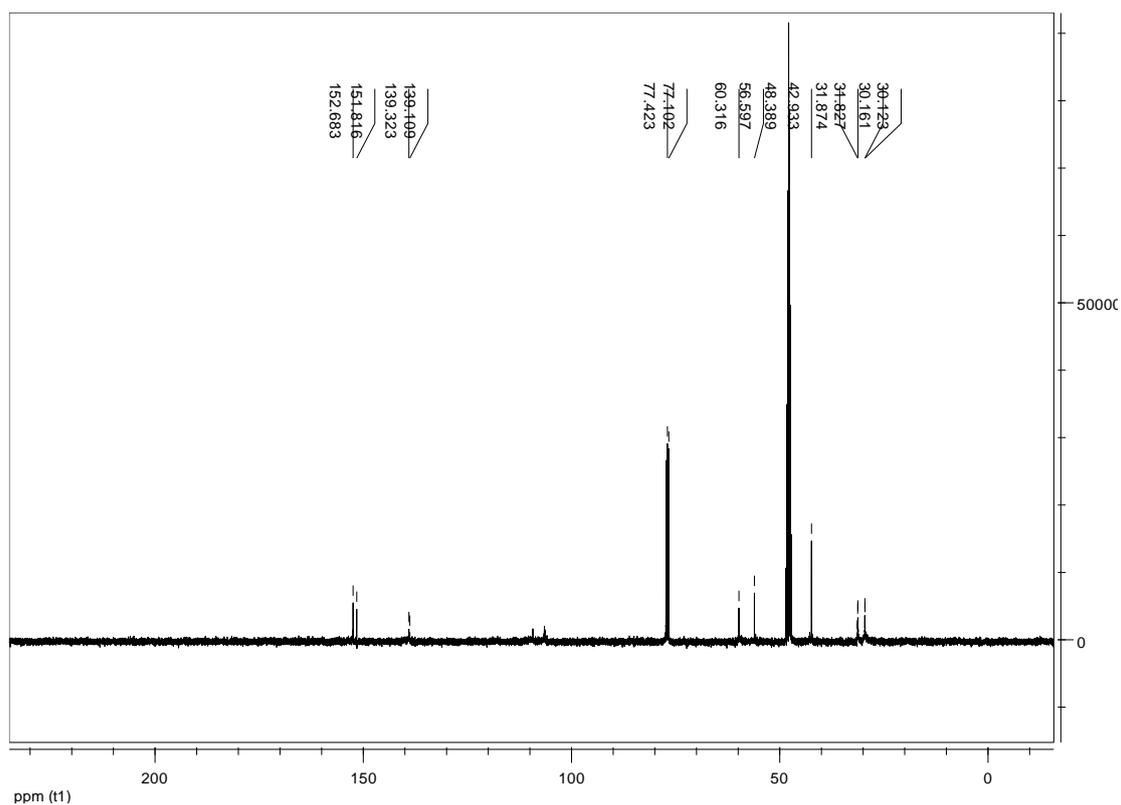


Abbildung 172:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von #16 (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 298 K).

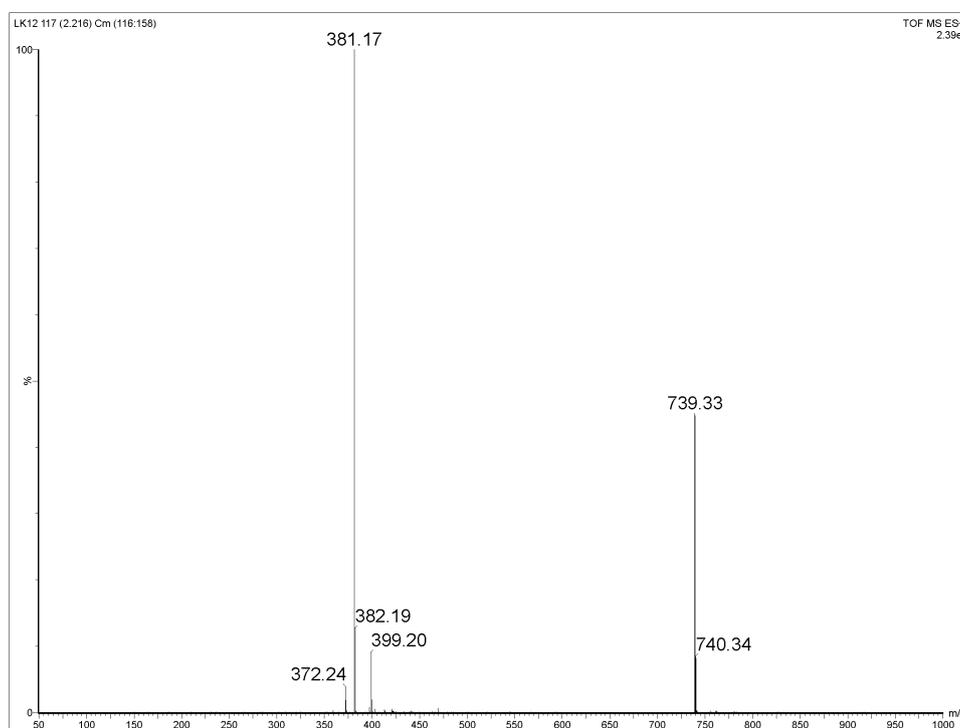


Abbildung 173: Massenspektrum von #16 (HR-ESI-TOF $^+$ ).

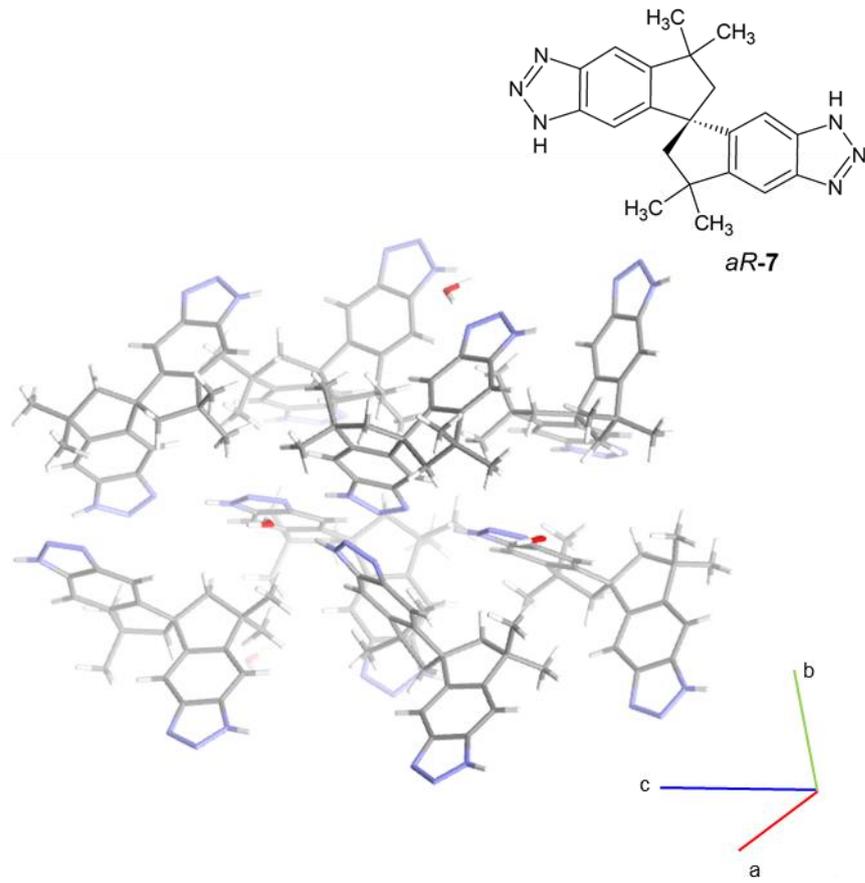


Abbildung 174: Kristallpackung des #16 mit Kristallwasser aus der Einkristallstrukturanalyse.

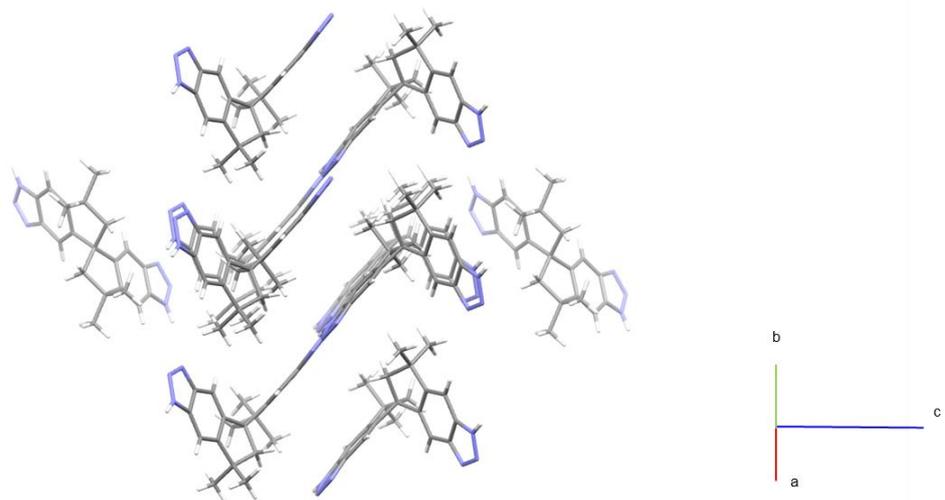


Abbildung 175: Kristallpackung des #16 aus der Einkristallstrukturanalyse.

6.17 Ergänzende Informationen zu #17

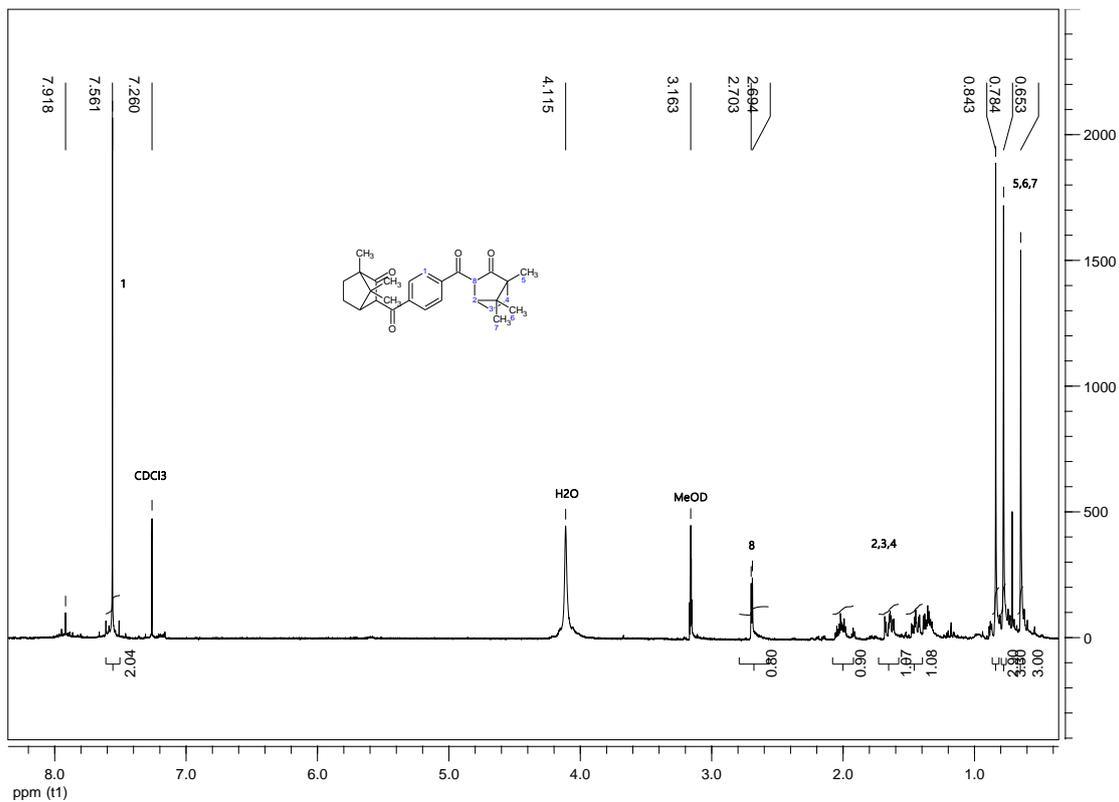


Abbildung 176:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von #17 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD, 20°C).

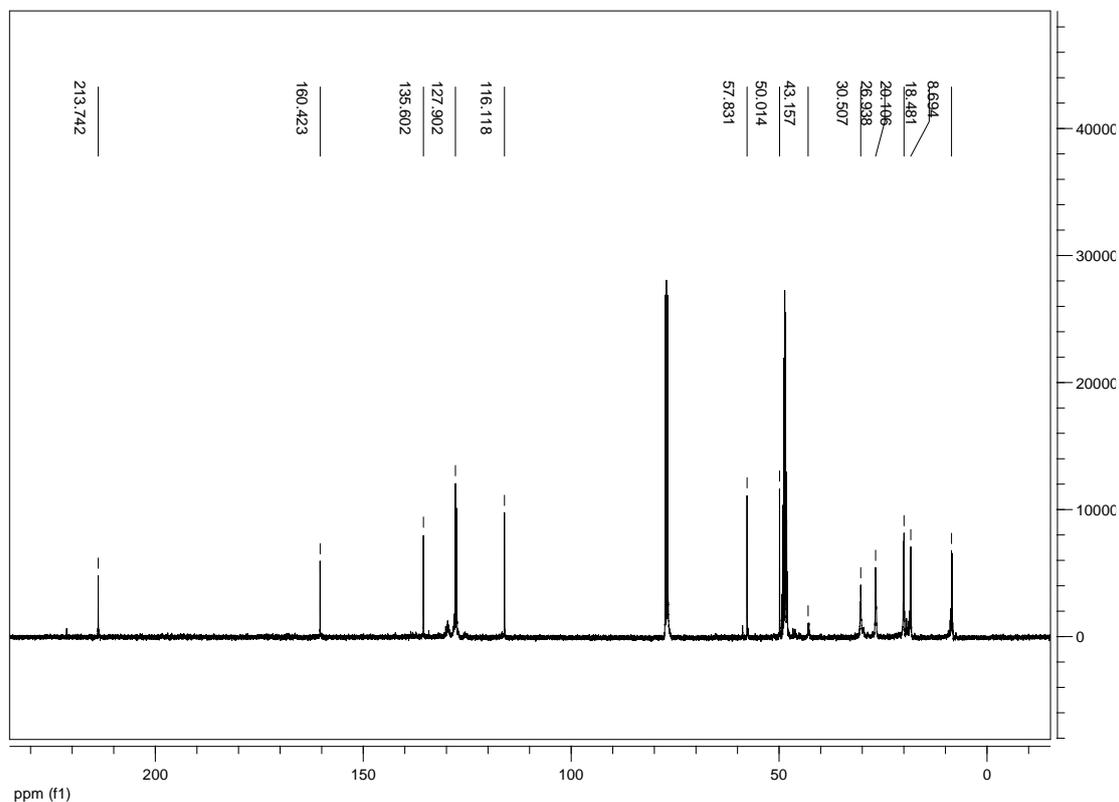


Abbildung 177:  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum von #17 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD, 20°C).

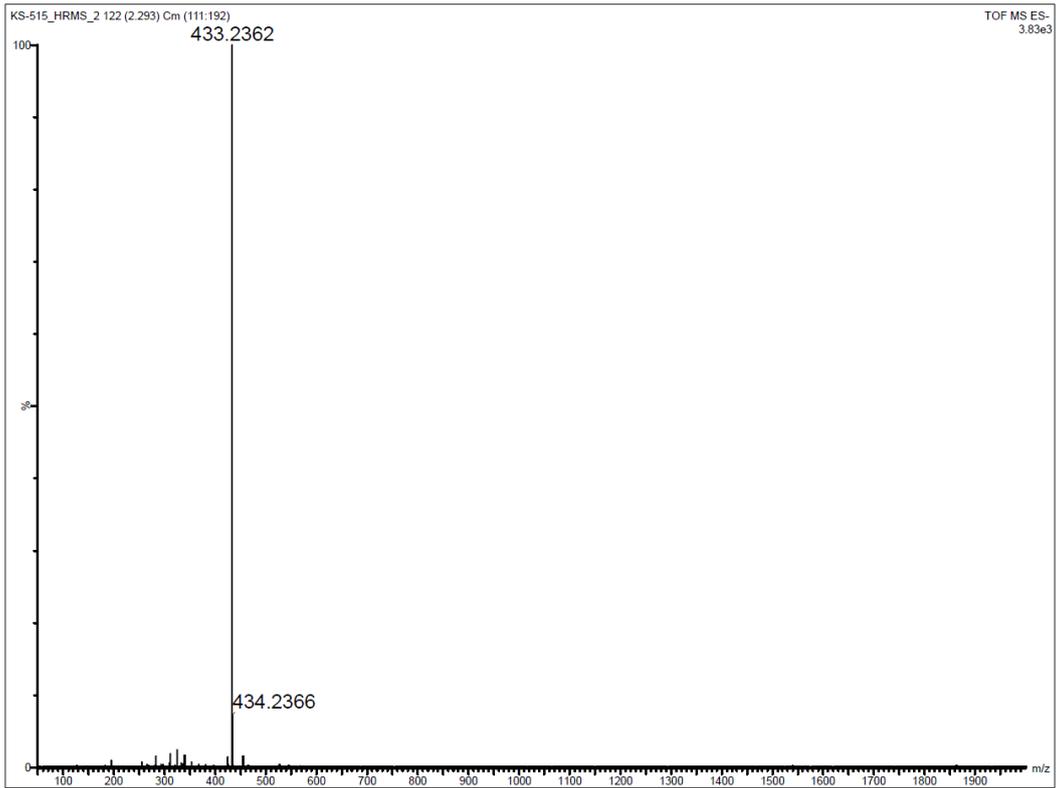


Abbildung 178: Massenspektrum von #17 (HR-ESI-TOF).

## 6.18 Ergänzende Informationen zu #18

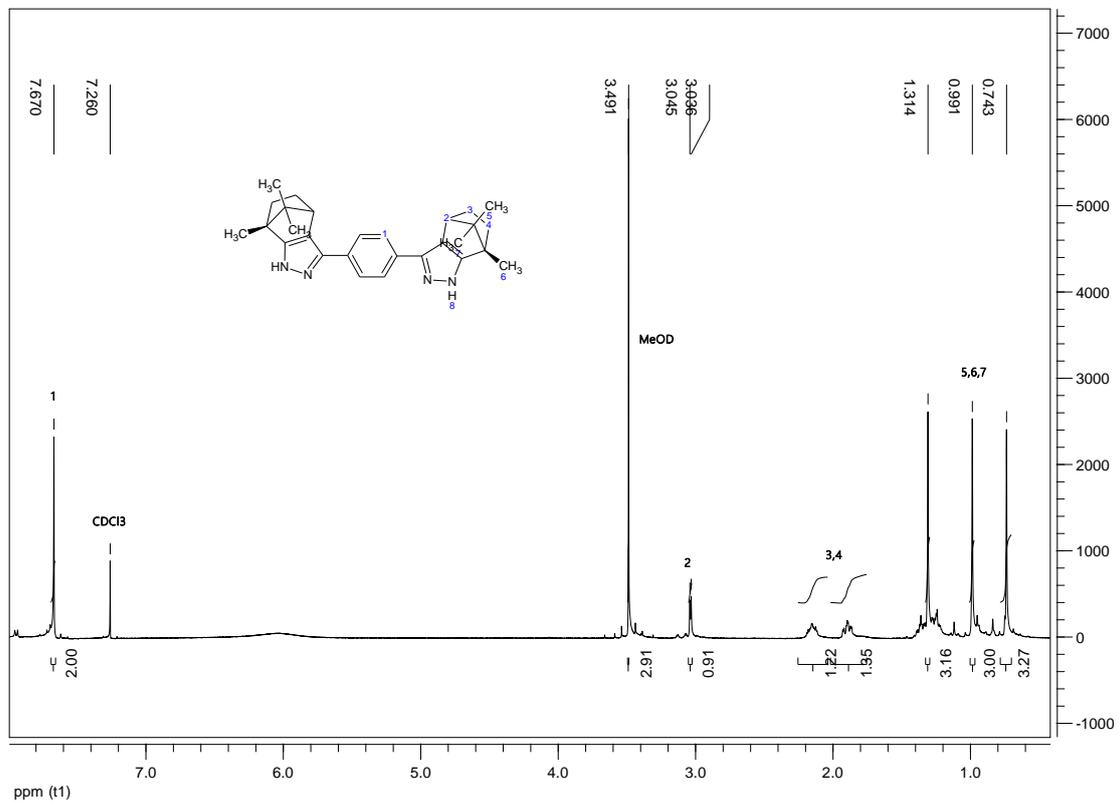


Abbildung 179: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #18 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, MeOD, 20°C).

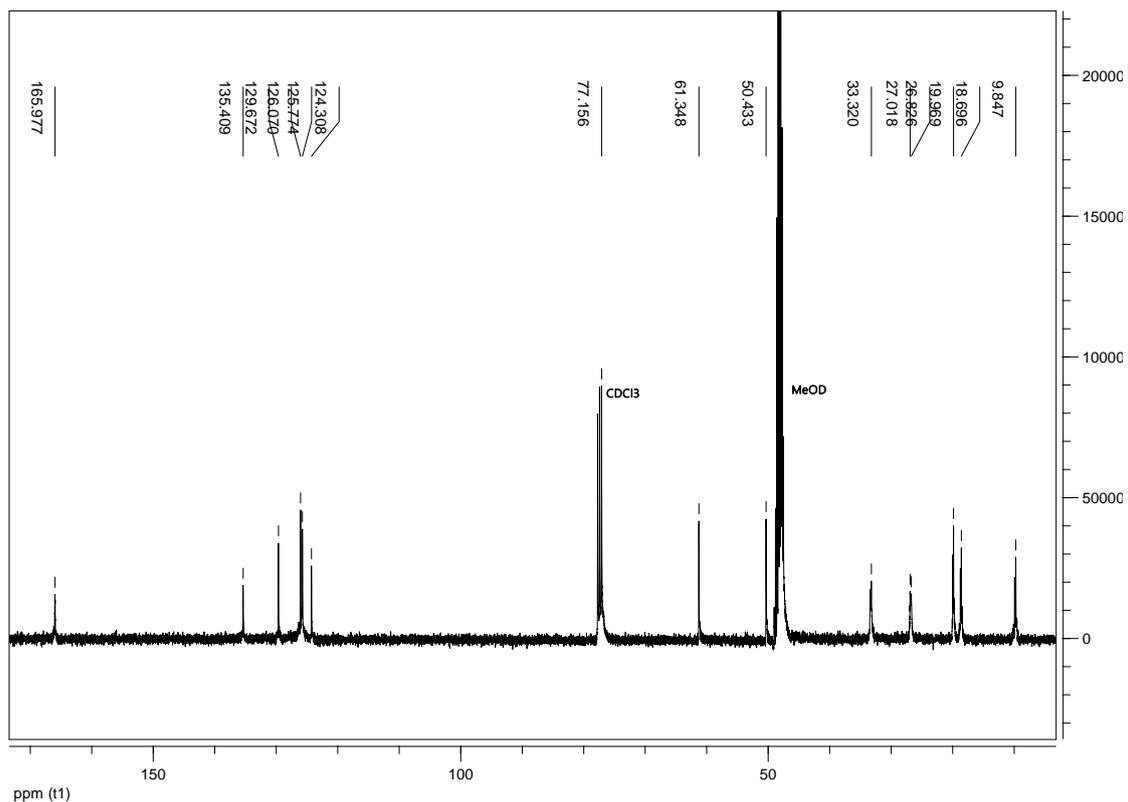


Abbildung 180:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **#18** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD,  $20^\circ\text{C}$ ).

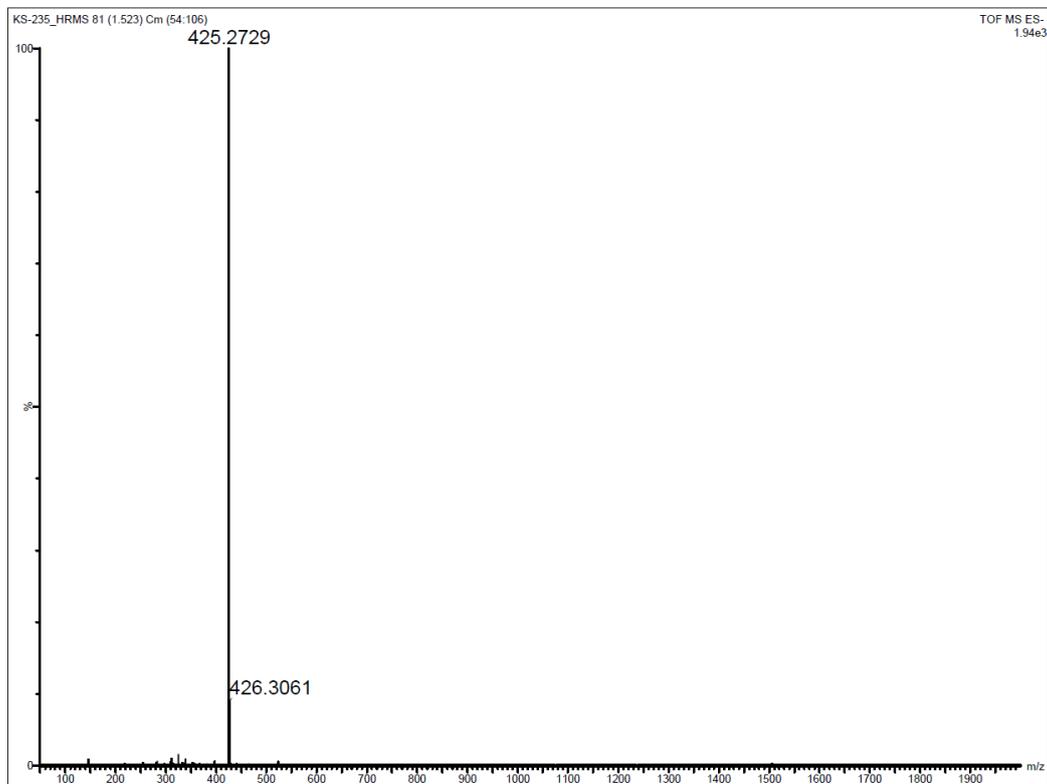


Abbildung 181: Massenspektrum von **#18** (HR-ESI-TOF).

## 6.19 Ergänzende Informationen zu #19

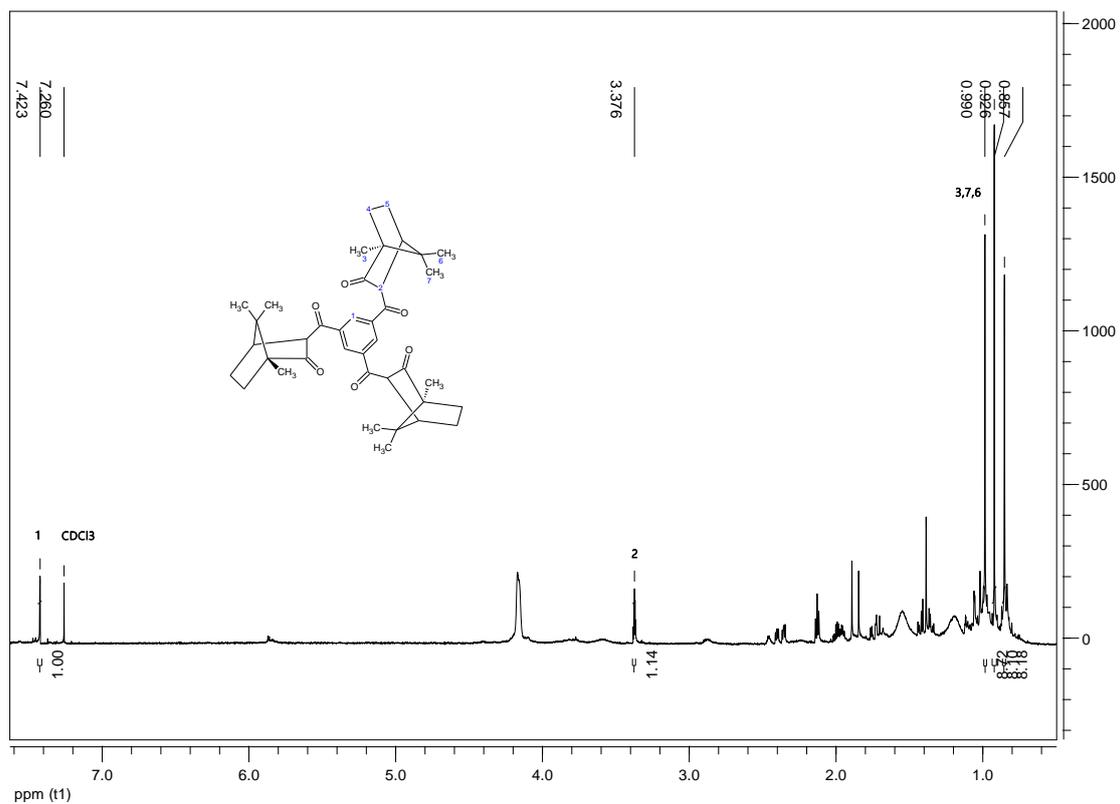


Abbildung 182:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von #19 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD,  $20^\circ\text{C}$ ).

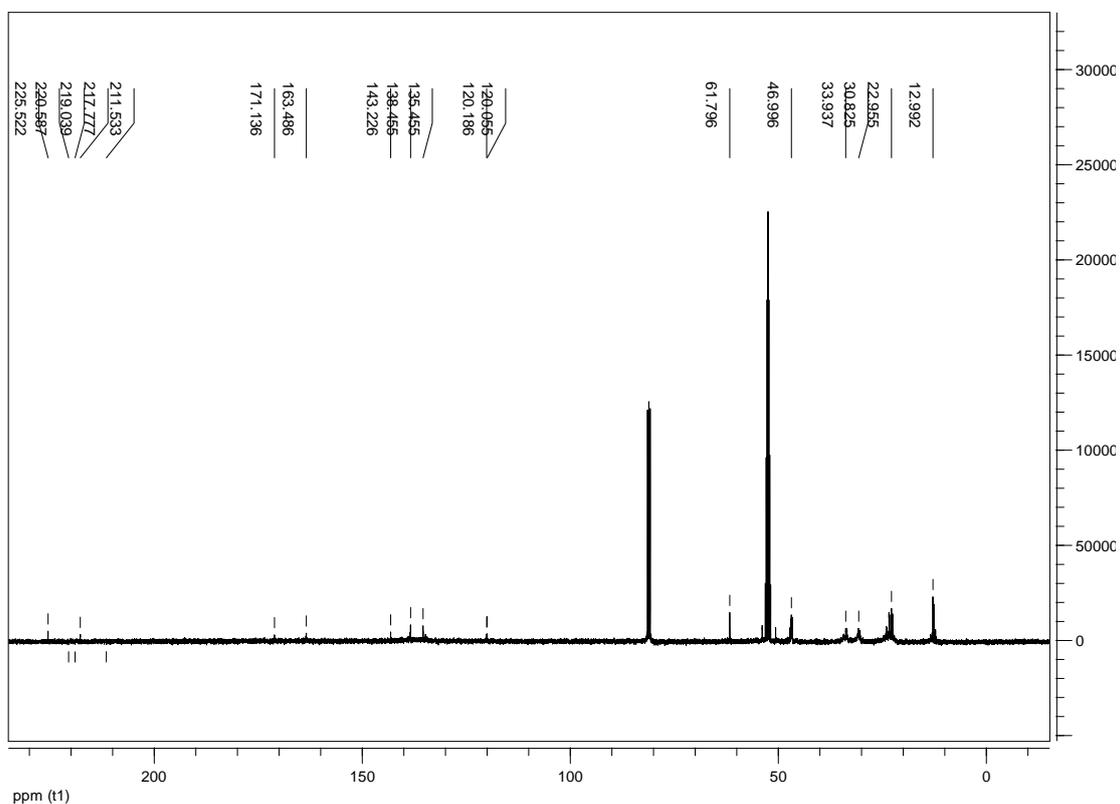


Abbildung 183:  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum von #19 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD,  $20^\circ\text{C}$ ).



Abbildung 184: Massenspektrum von #19 (HR-ESI-TOF).

## 6.20 Ergänzende Informationen zu #20

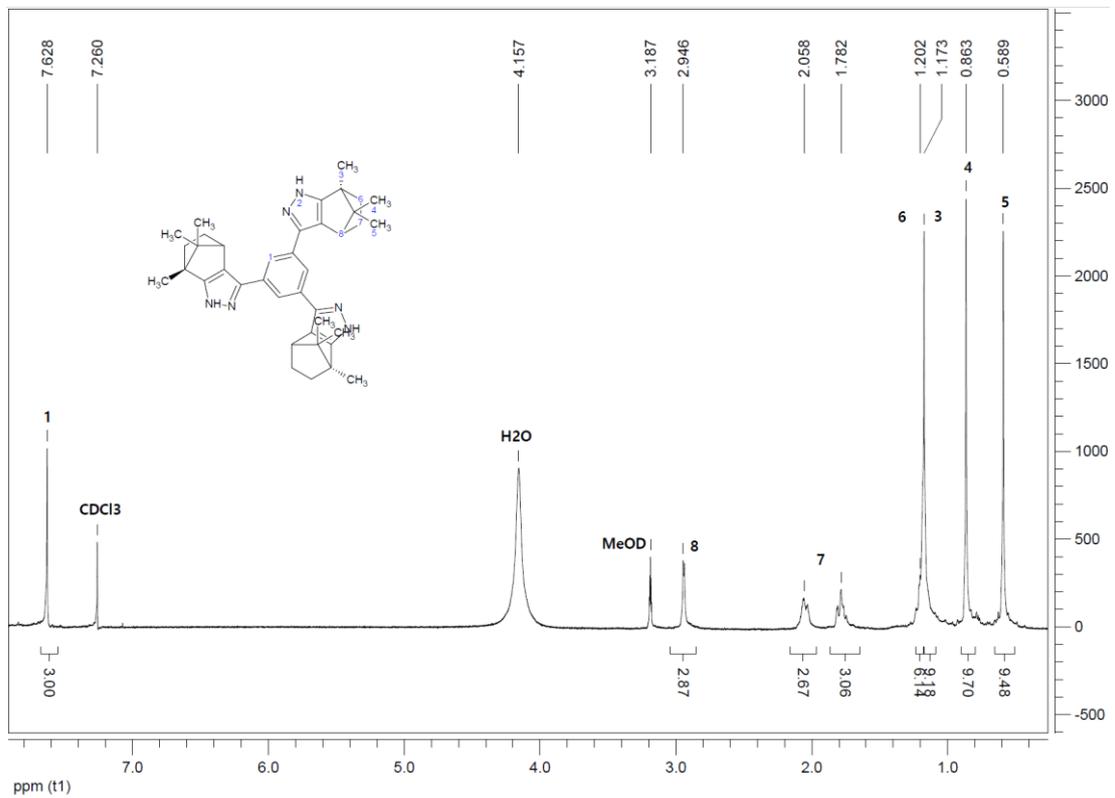


Abbildung 185: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von #20 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, MeOD, 20°C).

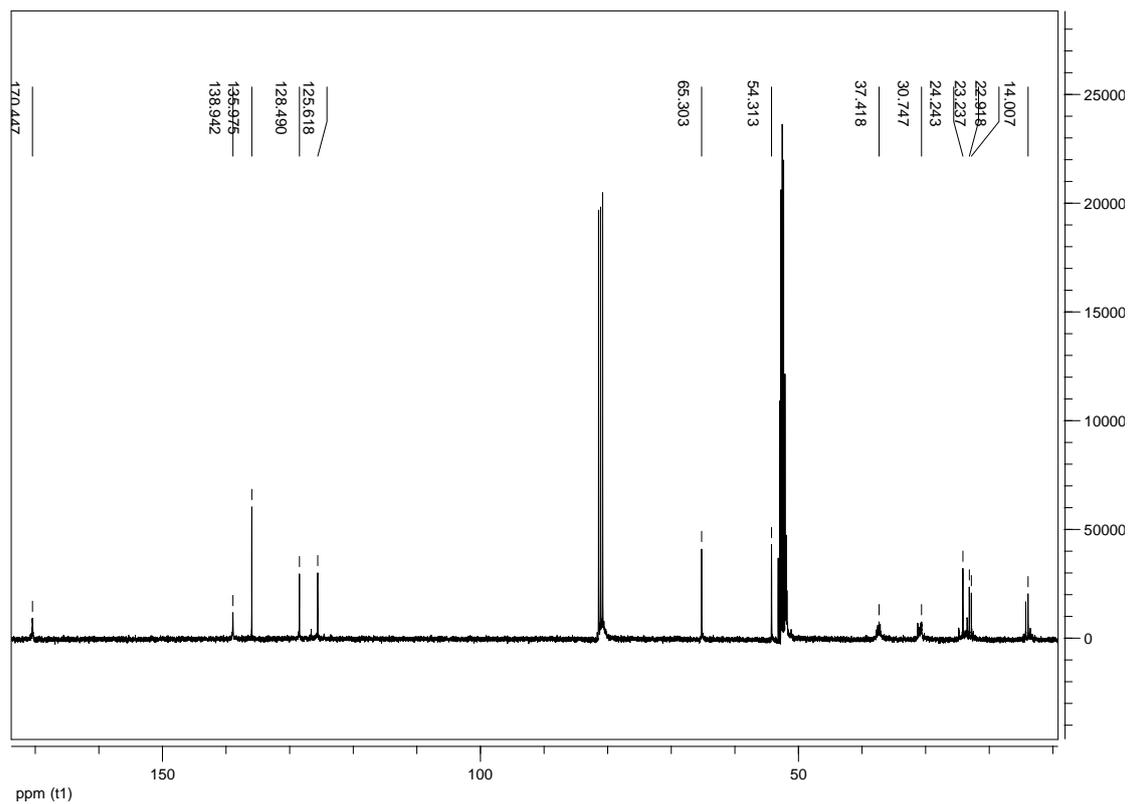


Abbildung 186:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von #20 (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD,  $20^\circ\text{C}$ ).

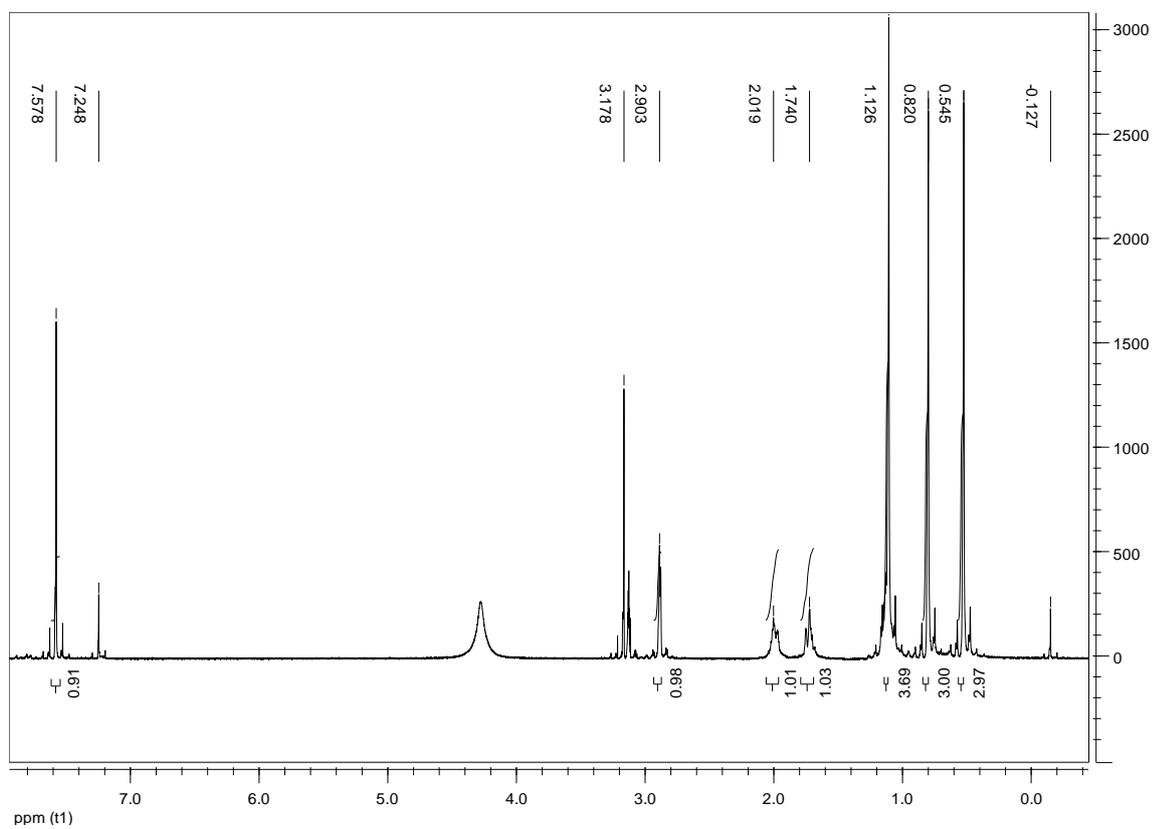


Abbildung 187:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von *S*- $\text{H}_3$ -tristmi (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , MeOD,  $20^\circ\text{C}$ ).

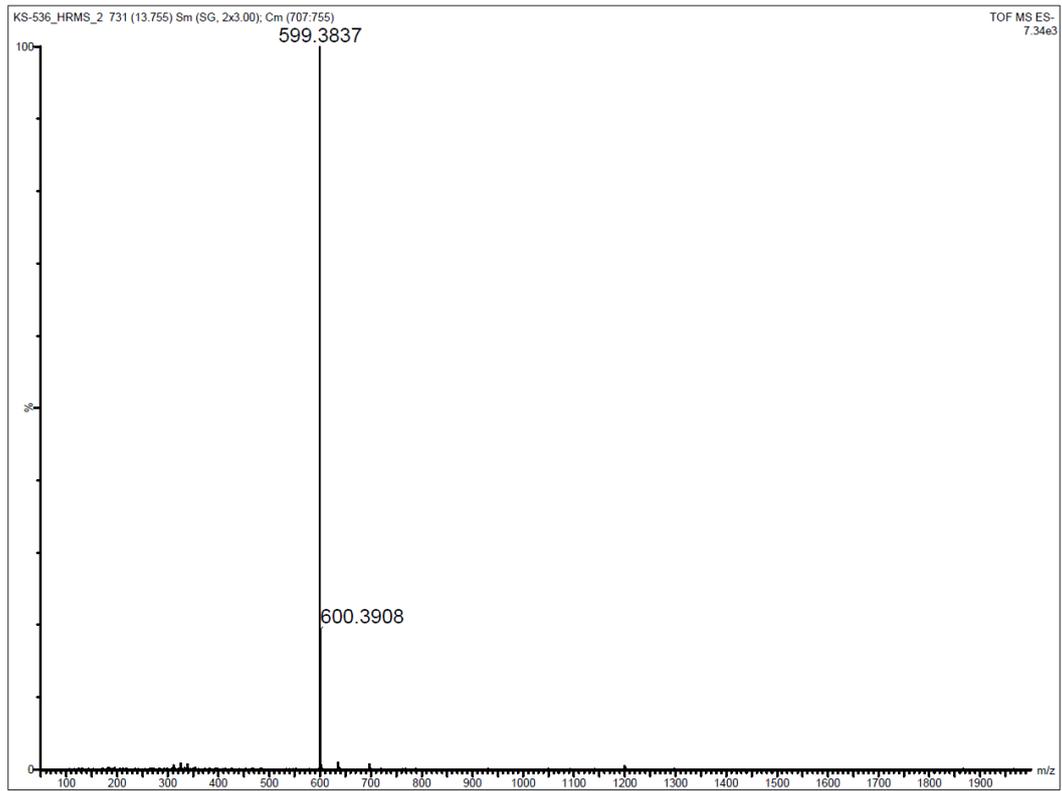


Abbildung 188: Massenspektrum von #20 (HR-ESI-TOF).

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -Winkel (°) für CFA-21 und CFA-22.

	CFA-21-a	CFA-21-b	CFA-21-c	CFA-22-a	CFA-22-b
Cu-N(1)	1.884(7)	1.872(10)	1.874(9)	1.976(2)	-
Cu-N(3)	1.871(7)	1.861(10)	-	-	-
Cu(1)-N(5)	-	-	-	-	1.835(5)
Cu(1)-N(1)	-	-	-	-	1.870(5)
Cu(2)-N(3)	-	-	-	-	1.847(4)
N(3)-Cu-N(1)	175.6(4)	174.6(4)	-	-	-
N(1)-Cu-N(1)	-	-	173.4(5)	119.954(5)	-
N(2)-Cu-N(1)	-	-	-	119.953(6)	-
N(5)-Cu(1)-N(1)					173.2(2)
N(3)-Cu(2)-N(3)					176.9(3)
Cu-O(1)	2.650(9)	2.66(1)	-	-	-
Cu-O(2)			3.40(2)	3.771(6)	-
Cu(1)-O5A					2.65(2)
Cu(1)-O5B					2.73(2)
Cu(1)-O4A					4.16(1)
Cu(1)-O6B					3.78(2)
Cu(1)-O3					3.938(6)
Cu(2)-O(1)					3.389(7)

6.21 Ergänzende Informationen zu #21

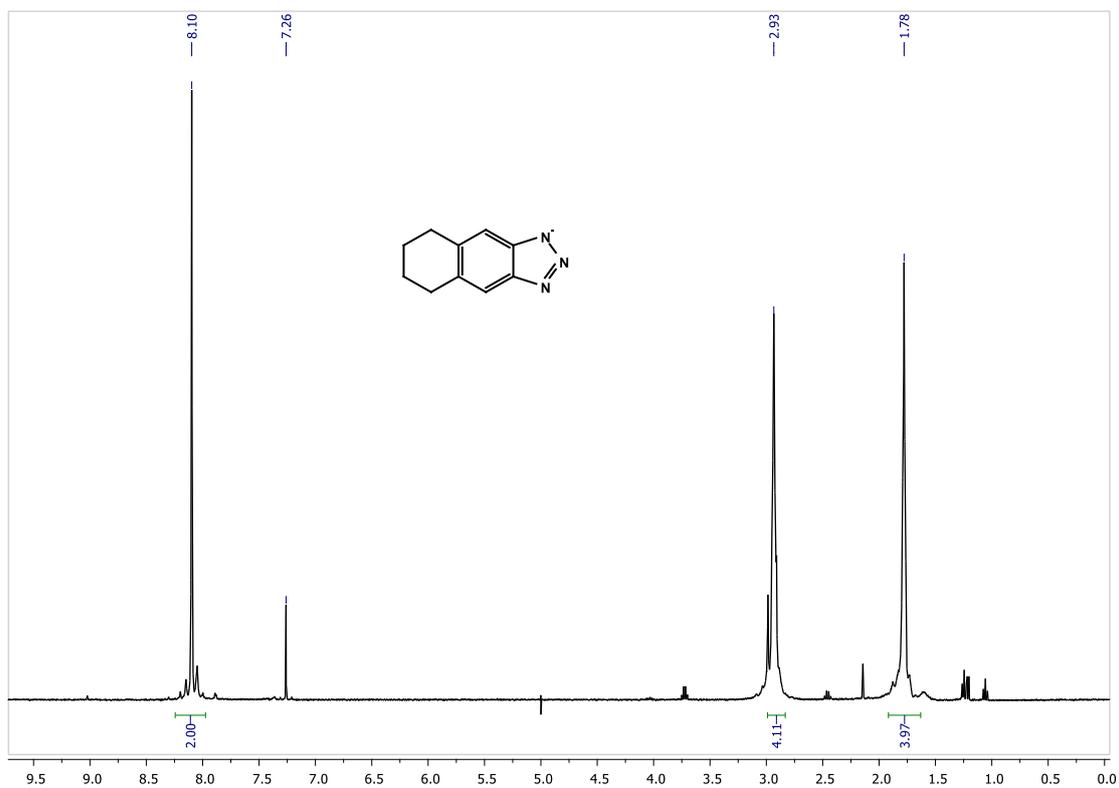


Abbildung 189:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von #21 (400 MHz, Chloroform-d, 298 K).

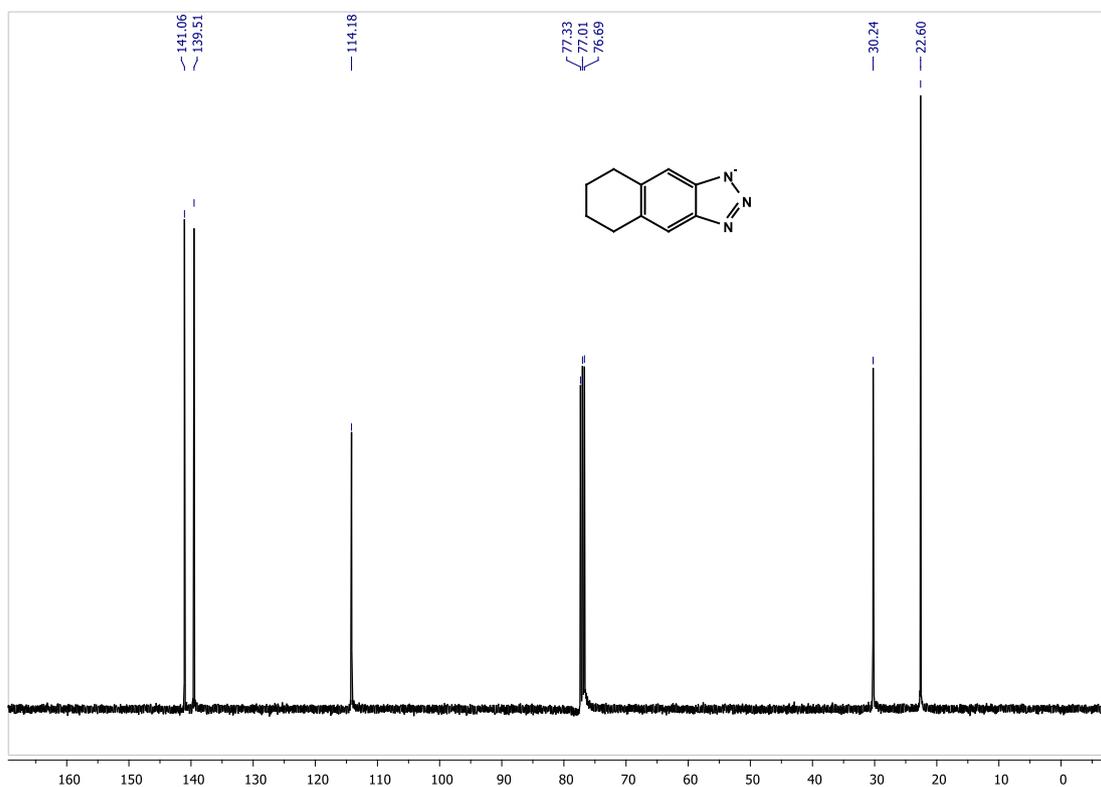


Abbildung 190:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von #21 (100 MHz, Chloroform-d, 298 K).

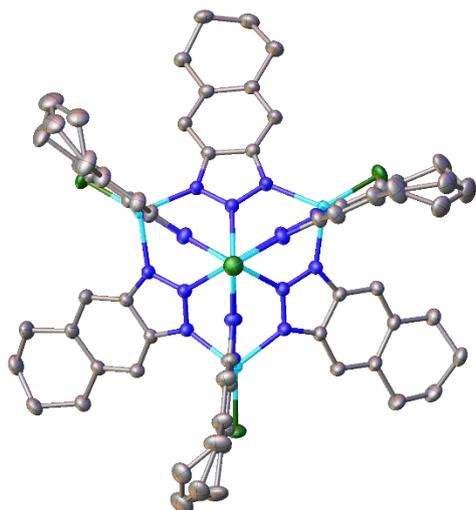


Abbildung 191: ORTEP-Style Abbildung von Verbindung #21.

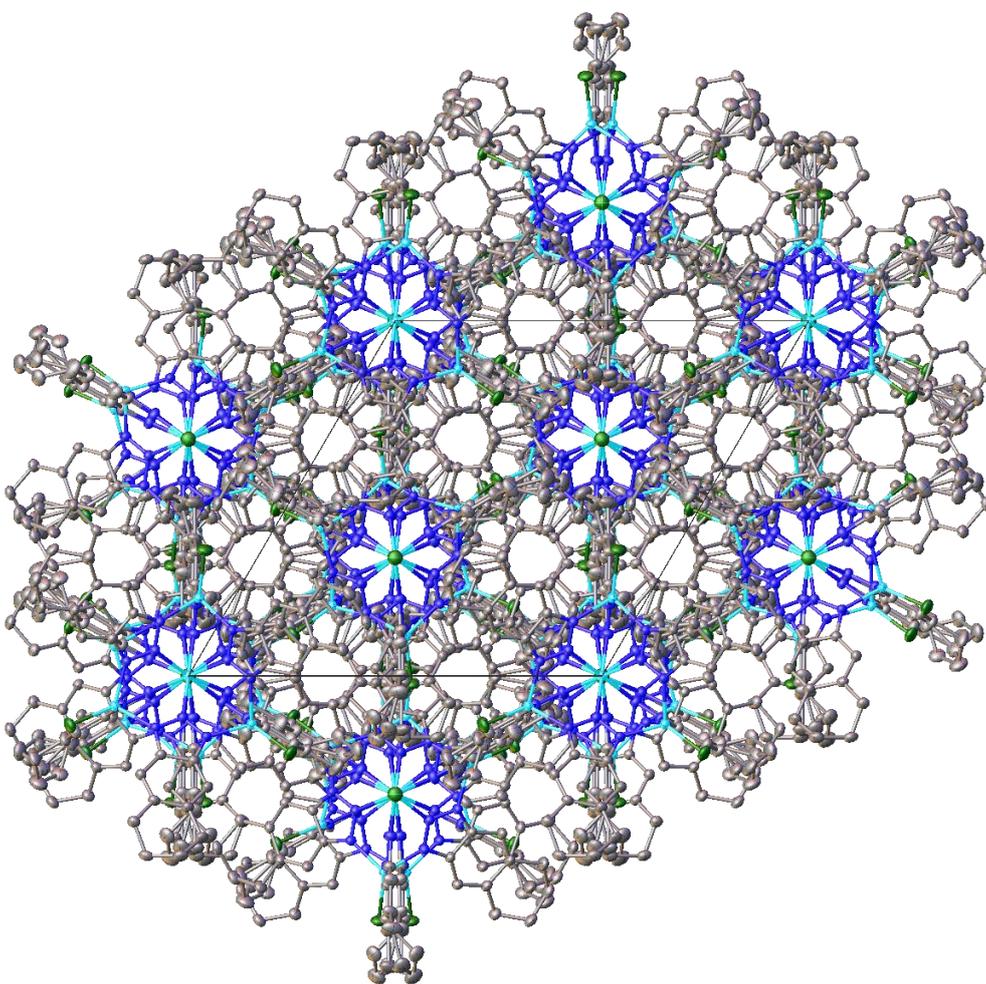


Abbildung 192: Kristallpackung von #21.

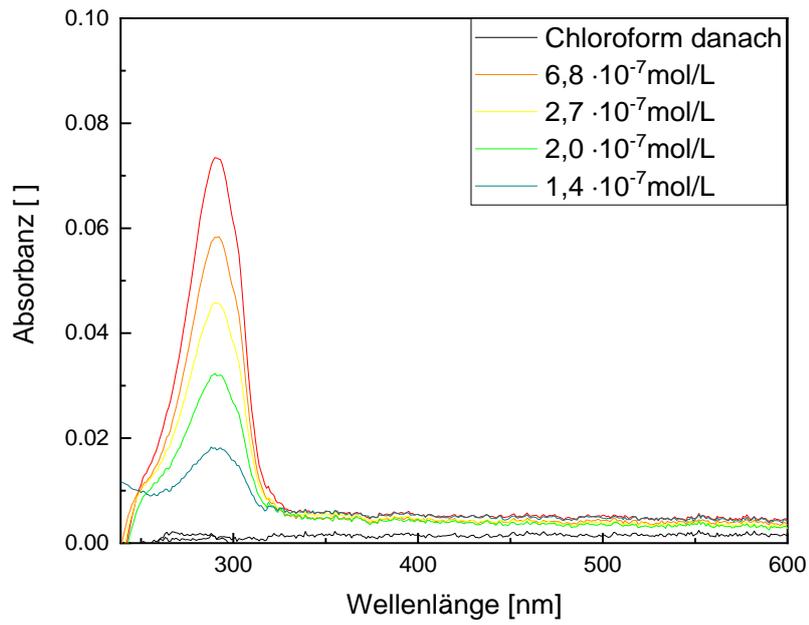


Abbildung 193: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von #21 in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 275 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt.

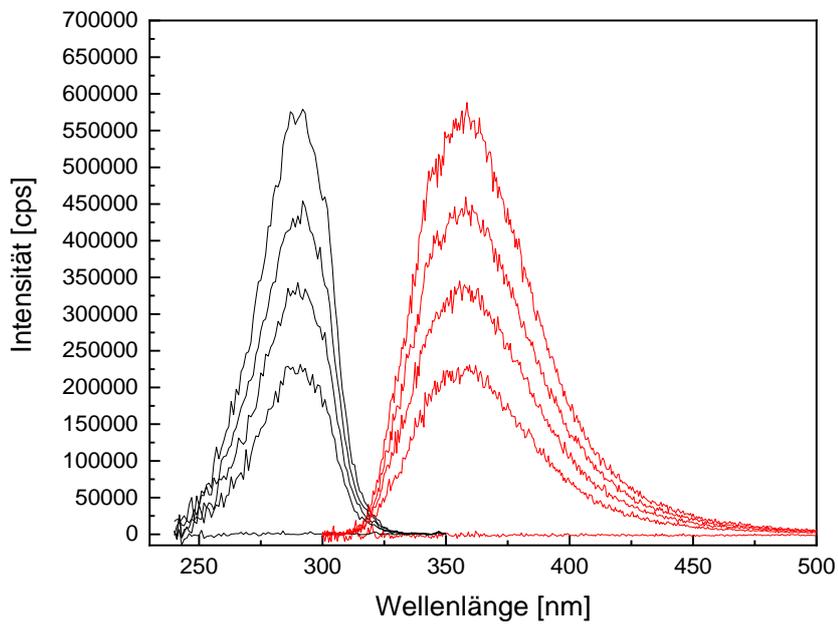


Abbildung 194: Konzentrationsabhängiges ( $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$  –  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ) Fluoreszenzverhalten von #21 in Chloroform. Anregung bei 275 nm (schwarz) und Emission bei 440 nm (rot).

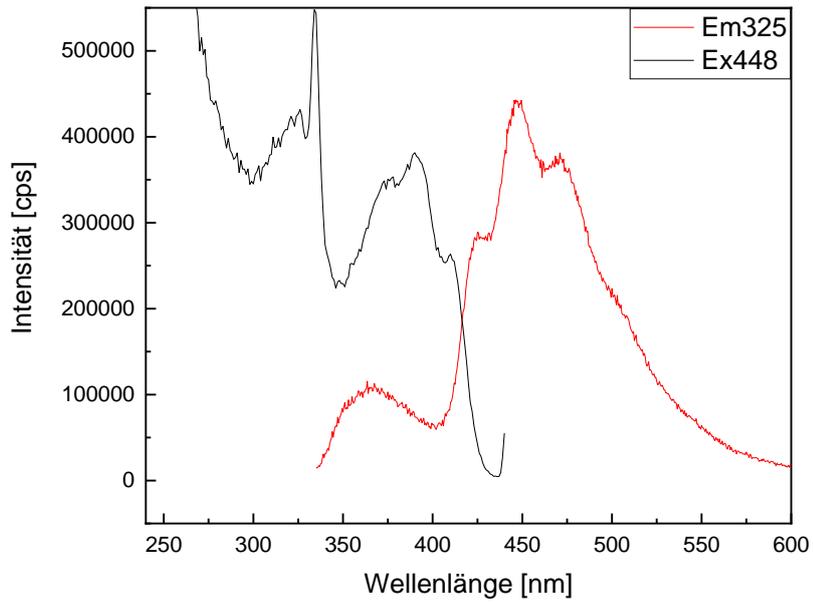


Abbildung 195: Fluoreszenzverhalten von #21 in festem Zustand. Anregung bei 325 nm und 390 nm (schwarz) und Emission bei 448 nm und 325 nm (rot).

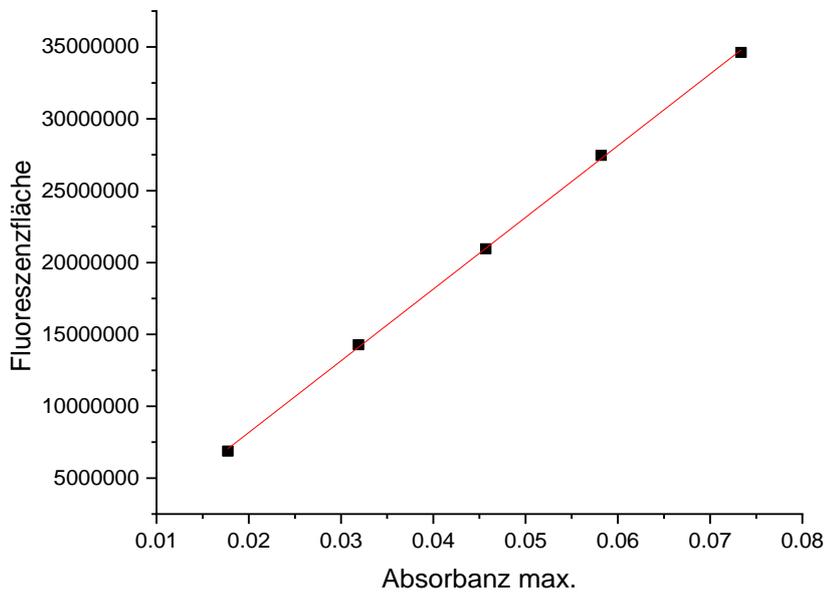


Abbildung 196: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #21 mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz.

Tabelle 19: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #21.

Gleichung	$E=b+\text{Grad}\cdot A$
b	$-1.805741\text{E}6 \pm 2.40900193\text{E}5$
Grad	$4.98949\text{E}8 \pm 4.8788057997\text{E}6$
Pearson R	0.99986
$R^2$ (COD)	0.99971

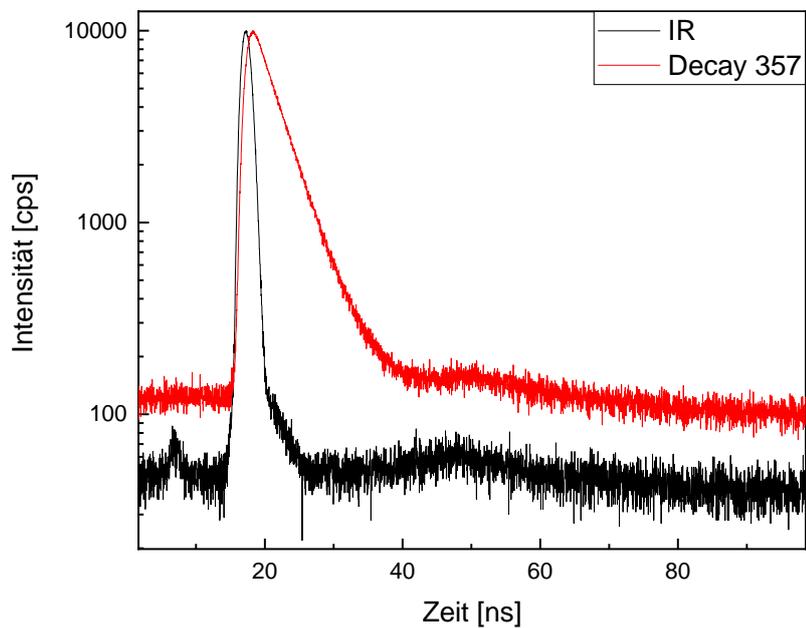


Abbildung 197: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #21 in Lösung bei 357 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

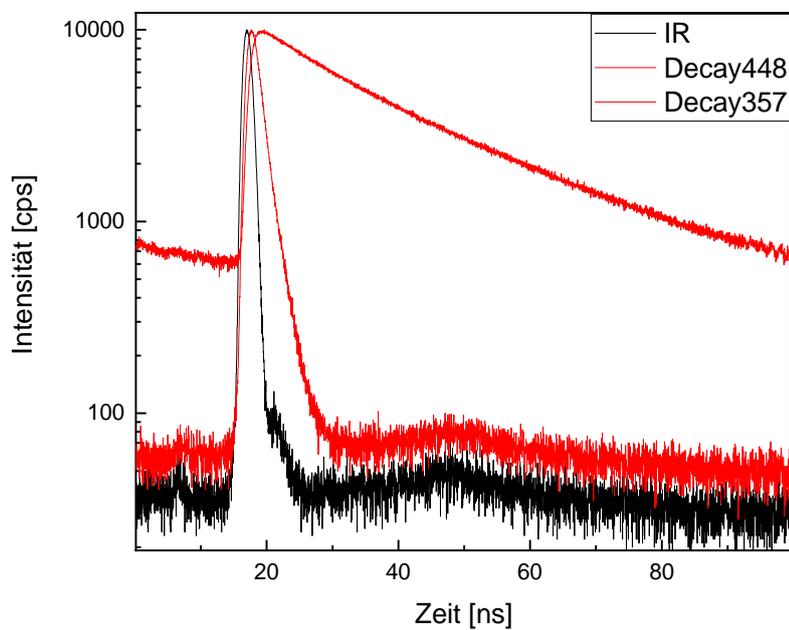


Abbildung 198: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #21 im Feststoff bei 448 nm und 357 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

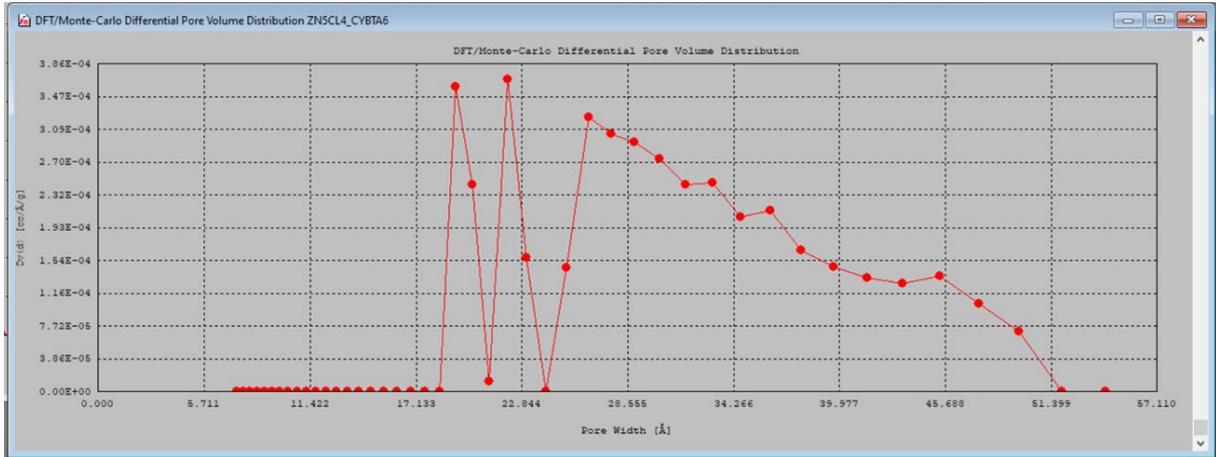
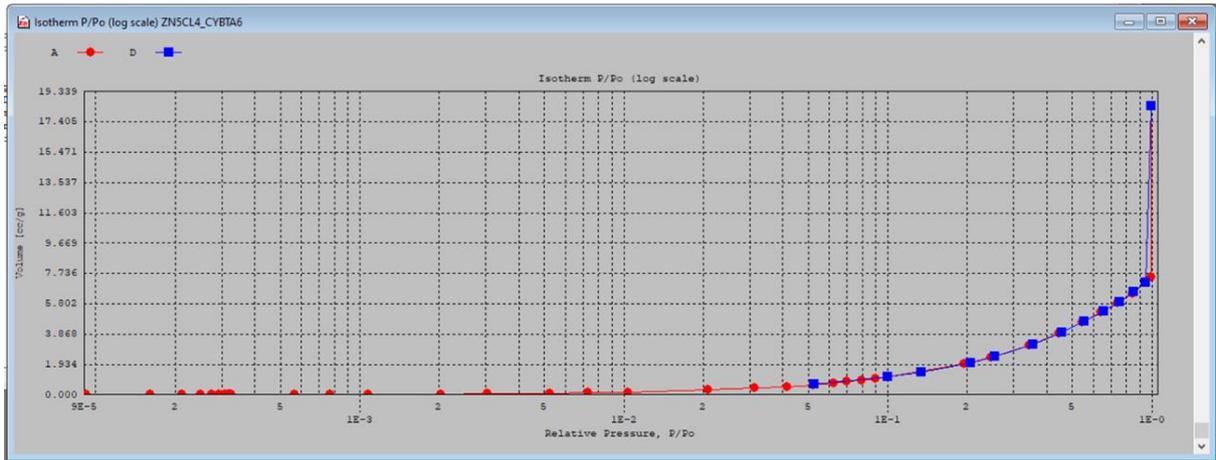


Abbildung 199: Stickstoffsorption von #21.

6.22 Ergänzende Informationen zu #22

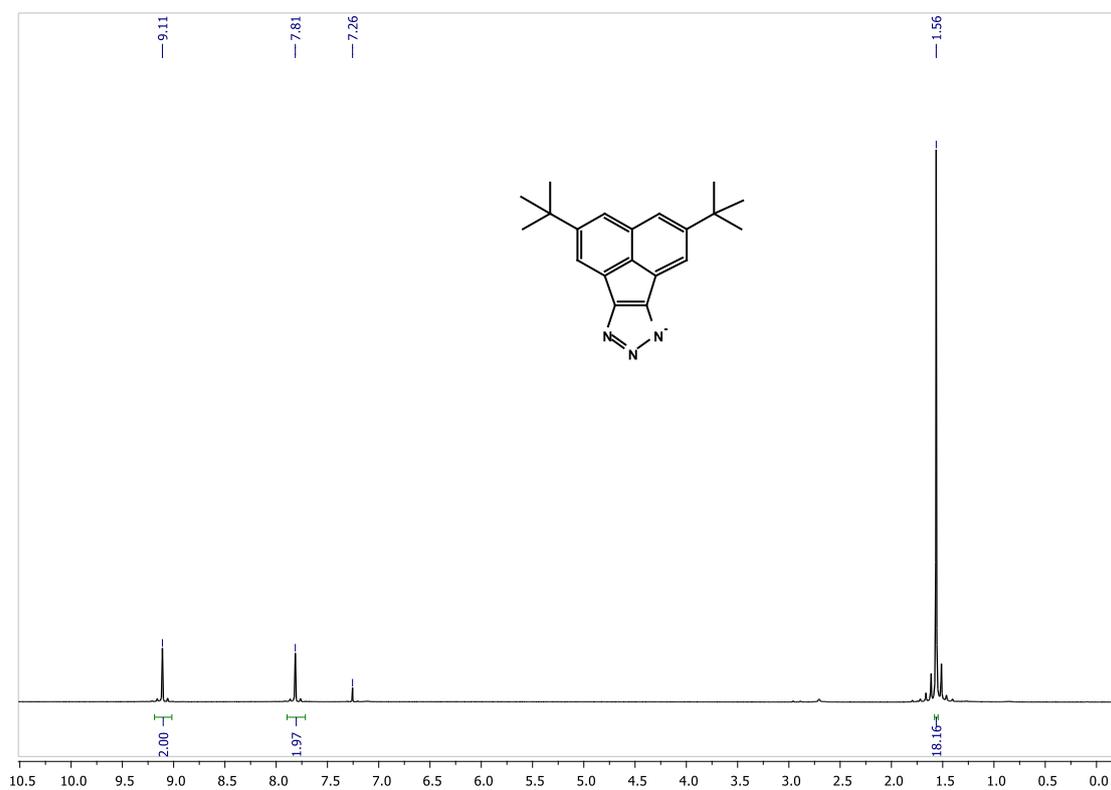


Abbildung 200:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von #22 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

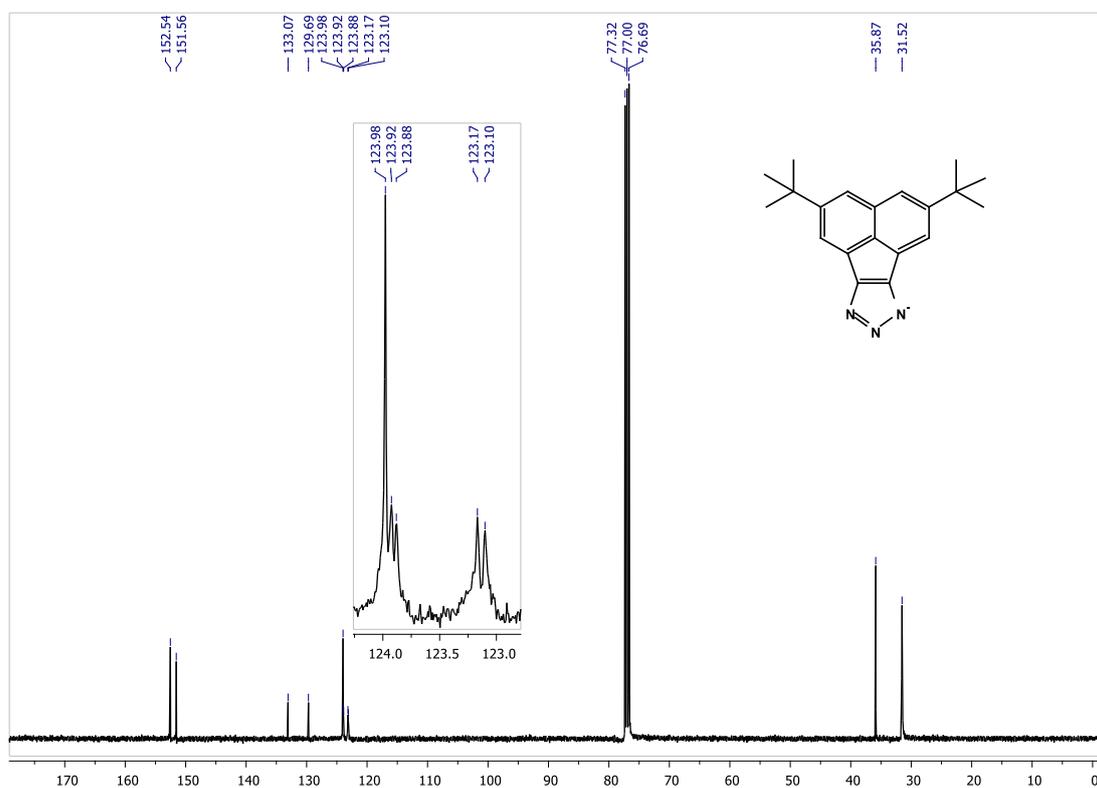


Abbildung 201:  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum von #22 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

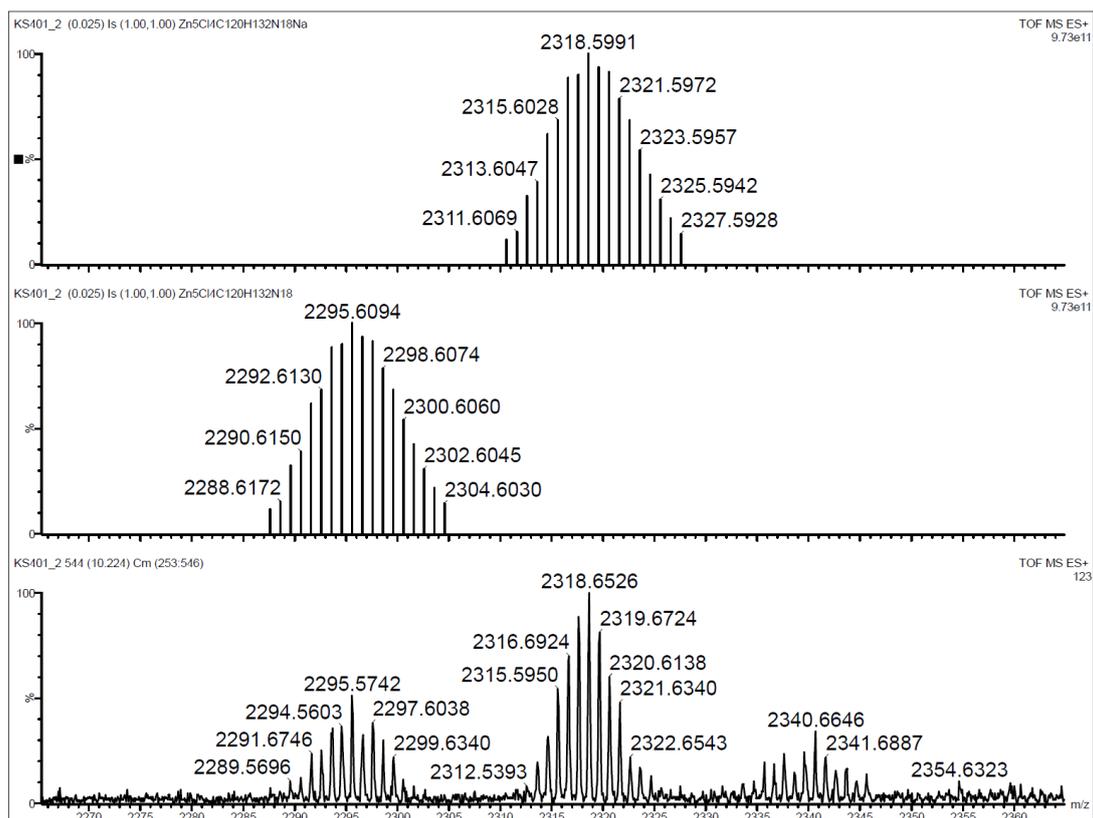


Abbildung 202: Massenspektrum von #22 (ESI-TOF<sup>+</sup>).

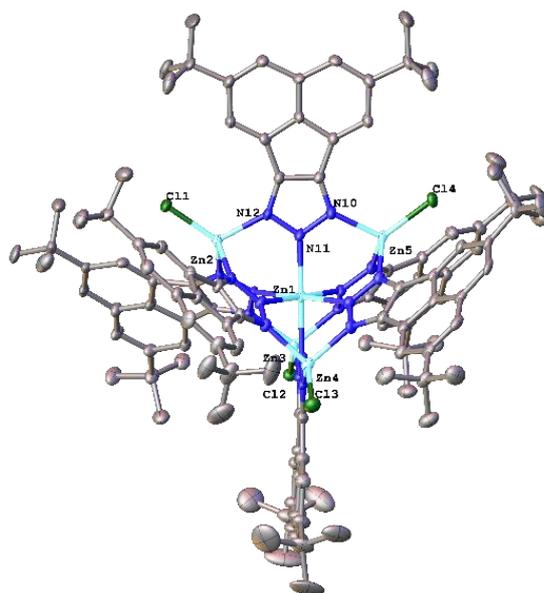


Abbildung 203: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von #22.

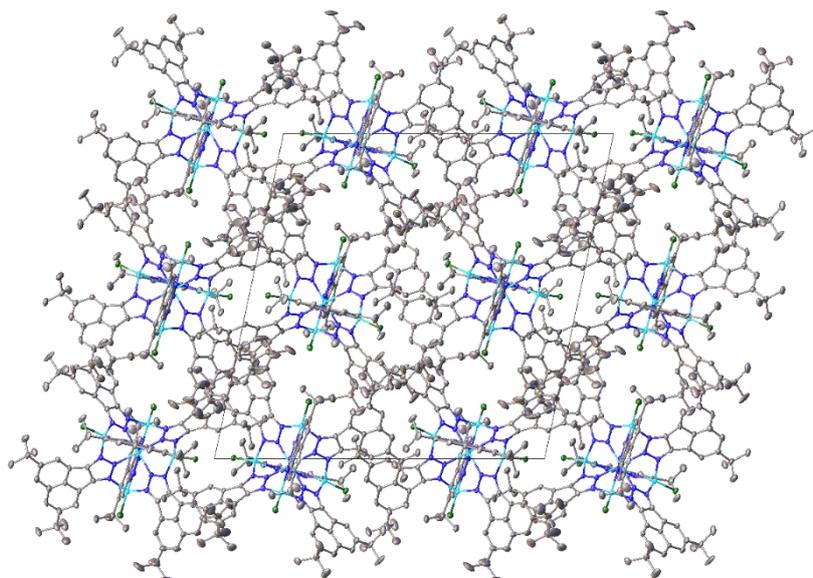


Abbildung 204: Kristallpackung von #22.

Tabelle 20: Vergleich der Einkristallstrukturanalysendaten von #21 und #22.

#### Kristallografische Daten

Name	CFA-21	CFA-22
Formel	$\text{Zn}_5\text{Cl}_4\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{18} \cdot 2\text{CCl}_3\text{H}$	$\text{Zn}_5\text{Cl}_4\text{C}_{120}\text{H}_{132}\text{N}_{18} \cdot 2.75\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot 2.75\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Mr [g/mol <sup>-1</sup> ]	1740,64	2790,76
T [K]	200(2)	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.56087
Kristallsystem	trigonal	monoclinic
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
A [Å]	17,3153(5)	26,4846(11)
B [Å]	17,3153(5)	21,9520(8)
C [Å]	83,098(2)	26,8549(12)
B [°]		101,899(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	21576,4(14)	15277,7(11)
Z	12	4
$D_c$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,608	1,213
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,068	0,478
$F(000)$	10560	5862
$\theta$ Bereich [°]	2,35 bis 28.75	1,07 bis 20,65
Gesammelte Reflexe	161462	157579
Eindeutige Reflexe	6233	46547
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	0,0377	0,0684

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

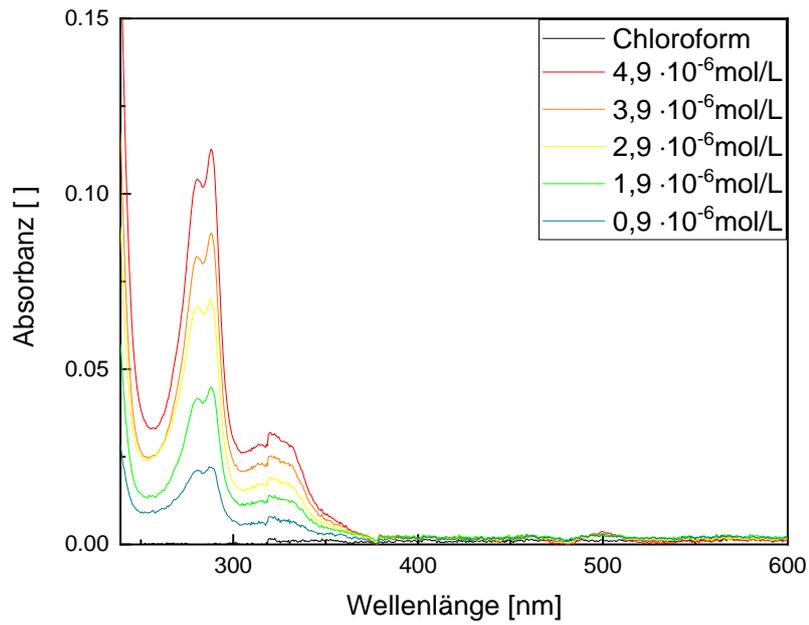


Abbildung 205: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von #22 in Chloroform gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 288 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt.

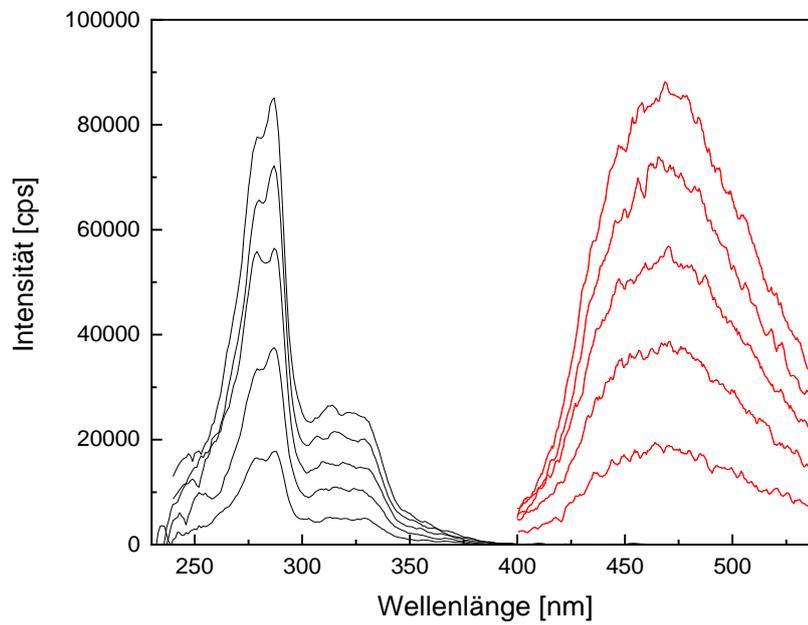


Abbildung 206: Konzentrationsabhängiges ( $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  –  $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ) Fluoreszenzverhalten von #22 in Chloroform. Anregung bei 288 nm (schwarz) und Emission bei 470 nm (rot).

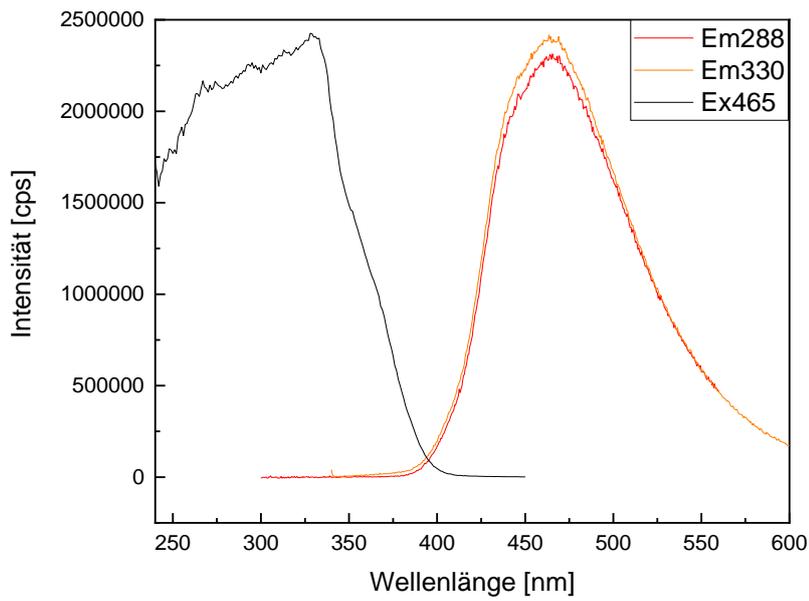


Abbildung 207: Fluoreszenzverhalten von #22 in festem Zustand. Anregung bei 465 nm (schwarz) und Emission bei 288 nm und 330 nm (rot).

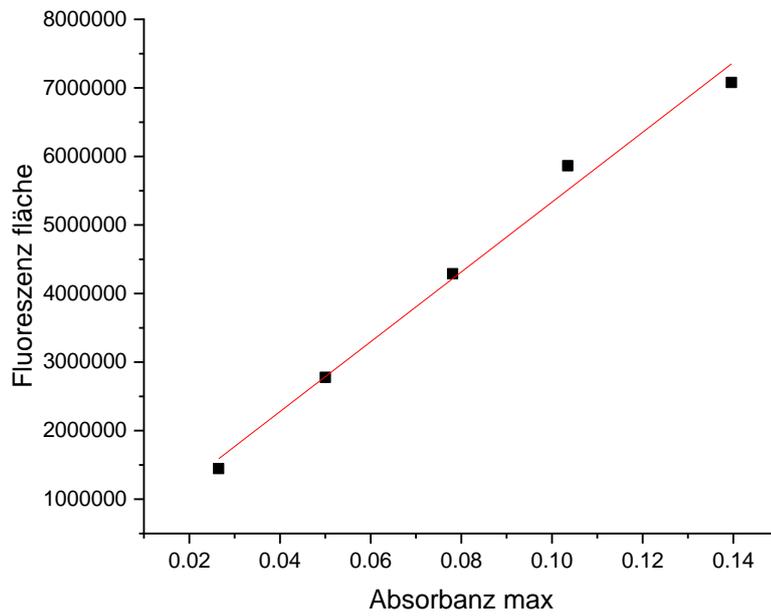


Abbildung 208: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #22 mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz.

Tabelle 21: Lineare Regressionsgerade zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #22.

Gleichung	$E=b+Grad \cdot A$
b	$2.410399015E5 \pm 2.7383201274E5$
Grad	$5.09226E7 \pm 3.0890632E6$
Pearson R	0.99456
R <sup>2</sup> (COD)	0.98552

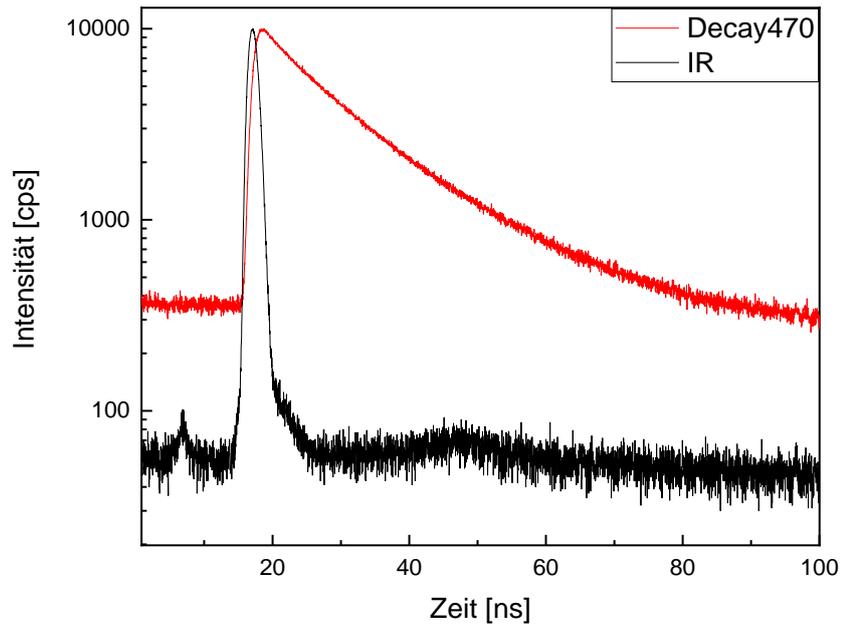


Abbildung 209: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #22 in Lösung bei 470 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

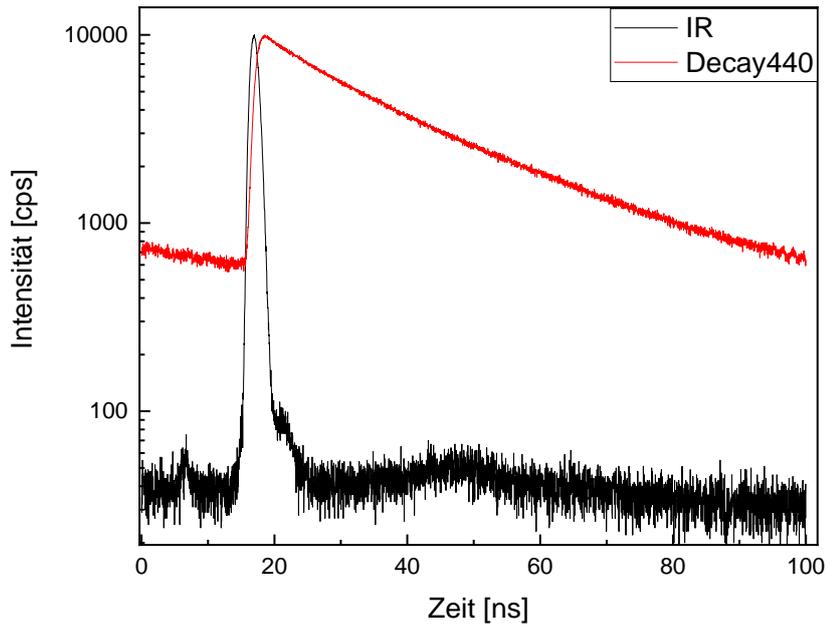


Abbildung 210: Fluoreszenzlebenszeitbestimmung von #22 im Feststoff bei 440 nm angeregt mit einem Hochfrequenzlaser bei 300 nm. Instrumentenstandard (IR, schwarz), Substanzsignal (rot).

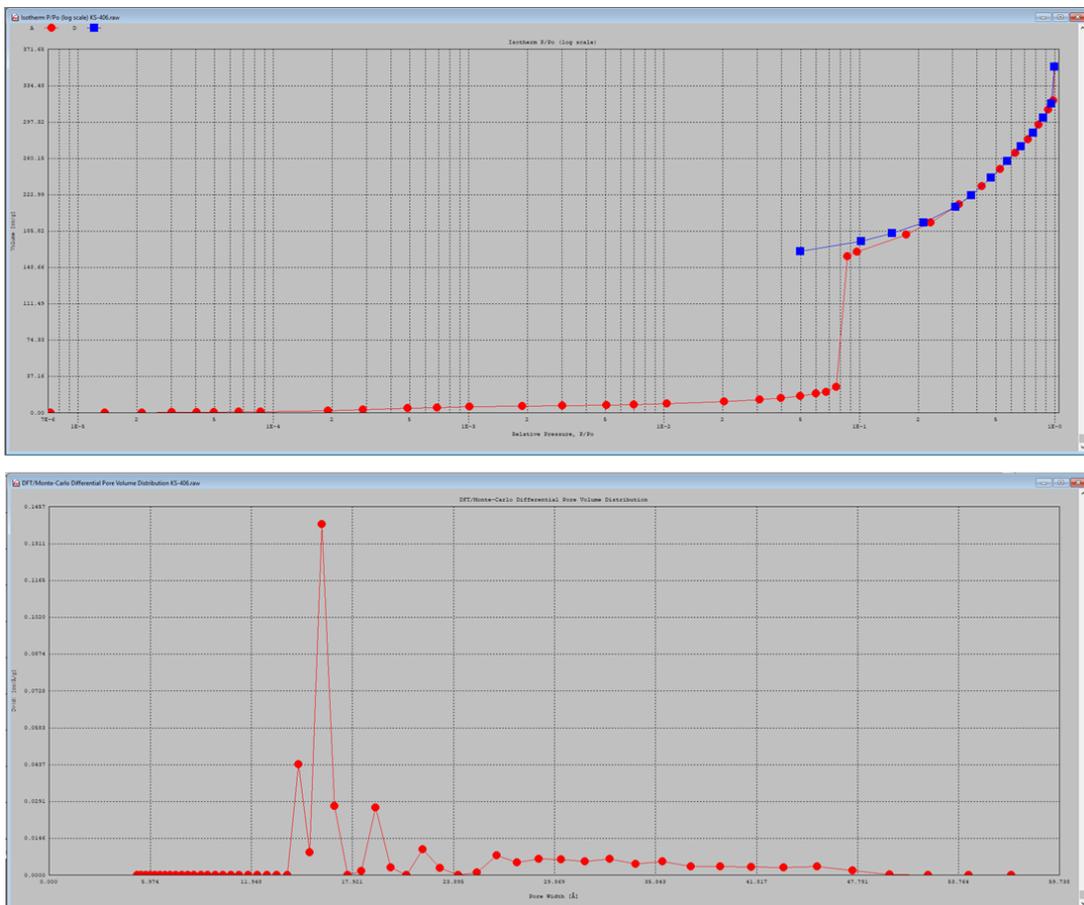


Abbildung 211: Stickstoffsorption #22.

6.23 Ergänzende Informationen zu #23

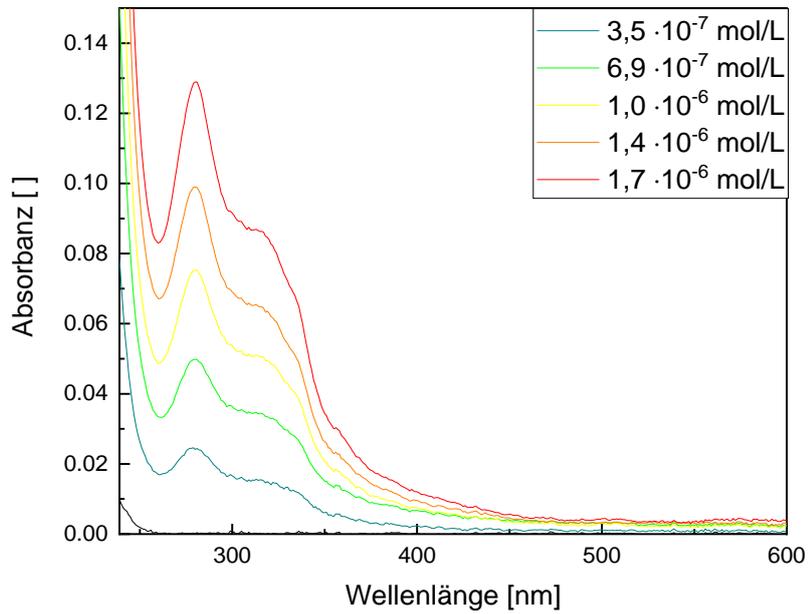


Abbildung 212: Konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchung von #23 in Ethanol gelöst. Die ermittelte Absorbanz bei 315 nm wurde für die Quantenausbeutenbestimmung genutzt.

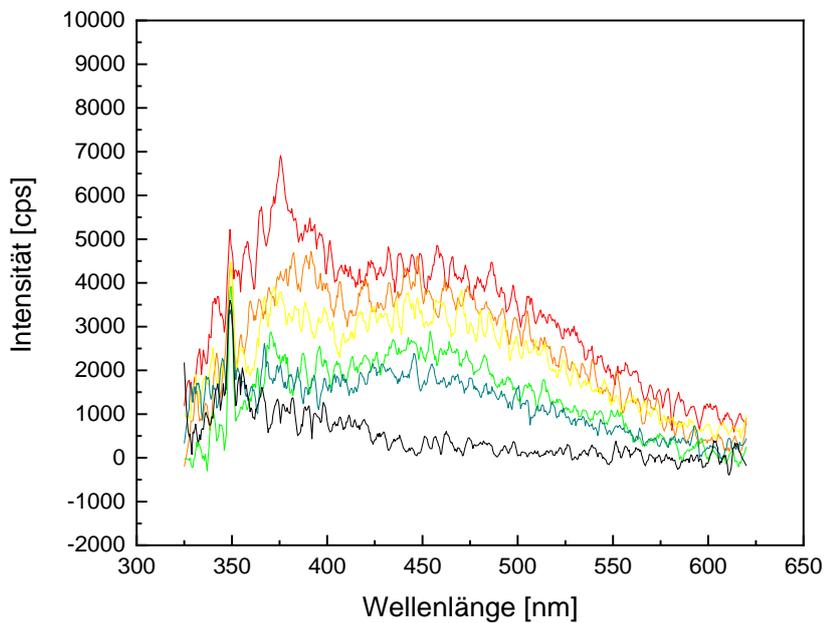


Abbildung 213: Konzentrationsabhängiges ( $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} - 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ) Fluoreszenzverhalten von #23 in Ethanol. Anregung bei 315 nm.

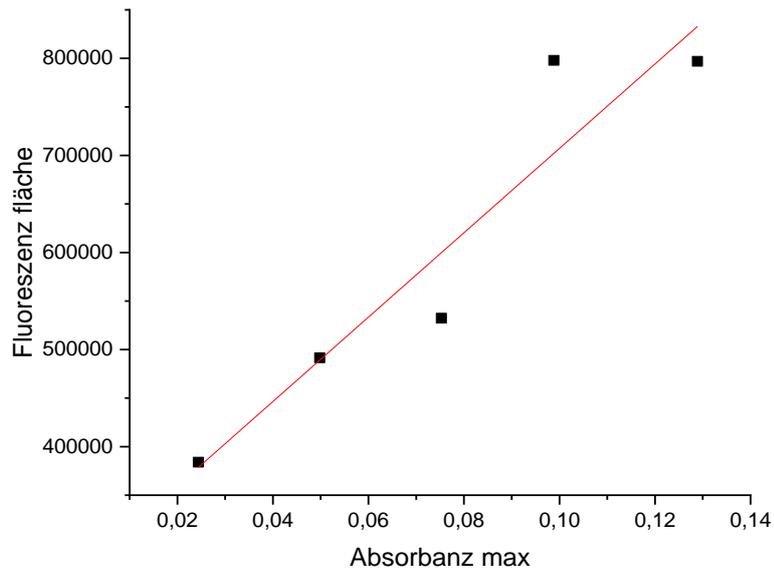


Abbildung 214: Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von #23 mittels Steigung der Auftragung von Fluoreszenzfläche und maximaler Absorbanz.

Gleichung	$E=b+\text{Grad}\cdot A$
b	$2.726490613E5 \pm 7.265327183E4$
Grad	$4.34620368803E6 \pm 8.66842849E5$
Pearson R	0.94519
$R^2$ (COD)	0.89338

Tabelle 22: Zusammenfassung aller ermittelten Quantenausbeuten.

Name	Grad [ $10^7$ ]	$R^2$	QY [%]
<b>Anthracen</b>	60.194	0.994	27.00
<b>Cybta (#1)</b>	22.629	0.949	11.39
<b>Cybta-Zn (#21)</b>	49.894	0.999	25.12
<b>Cybta-Zn</b>	46.399	0.990	23.36
<b>Verifizierung</b>			
<b>Dibanta (#3)</b>	9.5323	0.979	4.79
<b>Dibanta-Zn</b>	5.0923	0.985	2.56
<b>(#22)</b>			
<b>Dibanta-Zn</b>	6.8163	0.986	3.43
<b>Verifizierung</b>			
<b>Dibanta-Co</b>	0.4346	0.893	0.21
<b>(#23)</b>			

## 6.24 Ergänzende Informationen zu CFA-1

Tabelle 23: Einfluss der Konzentrationen während der Synthese auf die Kristallgröße von **CFA-1** abweichend von der Literaturvorschrift.<sup>[77]</sup>

Probenbezeichnung	Konzentration	Kristallgröße	Ausbeute
ET-02-a	1x	~33 $\mu\text{m}$	38,60 %
ET-07-a	2x	~20 $\mu\text{m}$	50,70%
ET-07-b	3x	~18 $\mu\text{m}$	76,20%
ET-07-c	3,5x	~16 $\mu\text{m}$	81,90%
ET-07-d	4x	~11 $\mu\text{m}$	74,20%
ET-07-e	6x	~7 $\mu\text{m}$	89,50%
ET-07-f	8x	~5 $\mu\text{m}$	85,00%
ET-07-g	10x	~4 $\mu\text{m}$	92,90%
ET-07-i	20x	~3 $\mu\text{m}$	88,90%

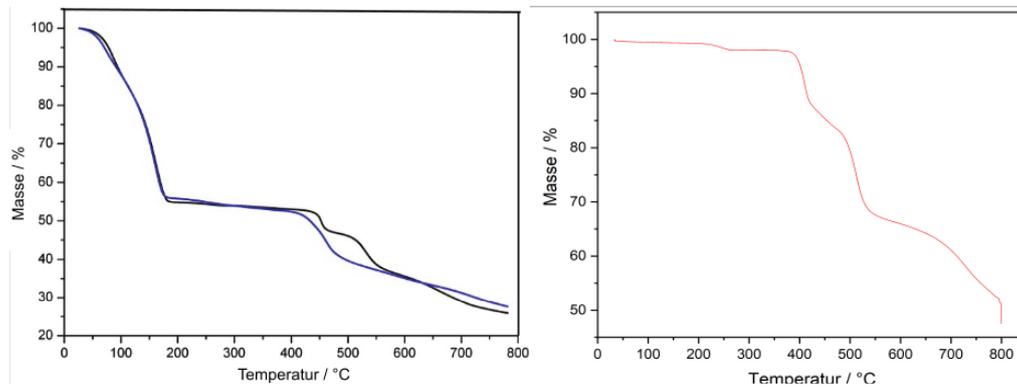


Abbildung 215: Thermogravimetrische Analyse von **CFA-1** (schwarz links) und **Co-CFA-1** (blau links) laut <sup>[107]</sup> und hexagonale Prismen **CFA-1** (rechts).

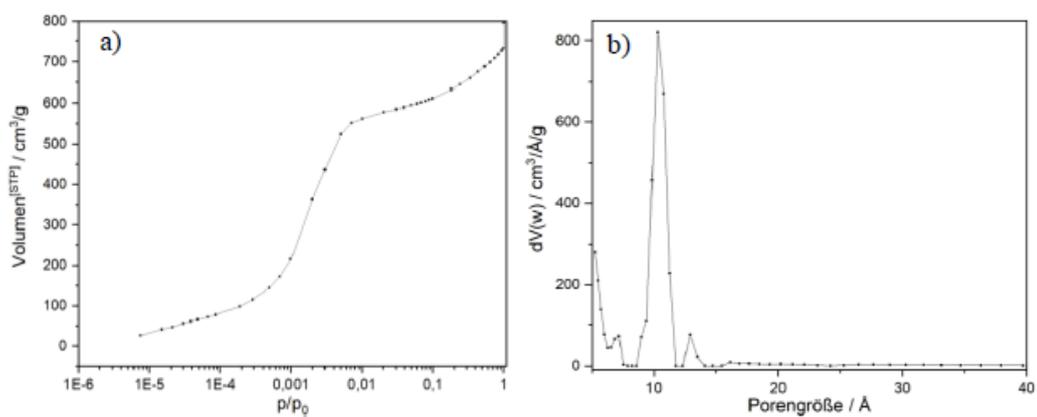


Abbildung 216: Stickstoff-Sorption von **CFA-1** a: Sorptionskurve, b: errechnete Porengrößenverteilung.

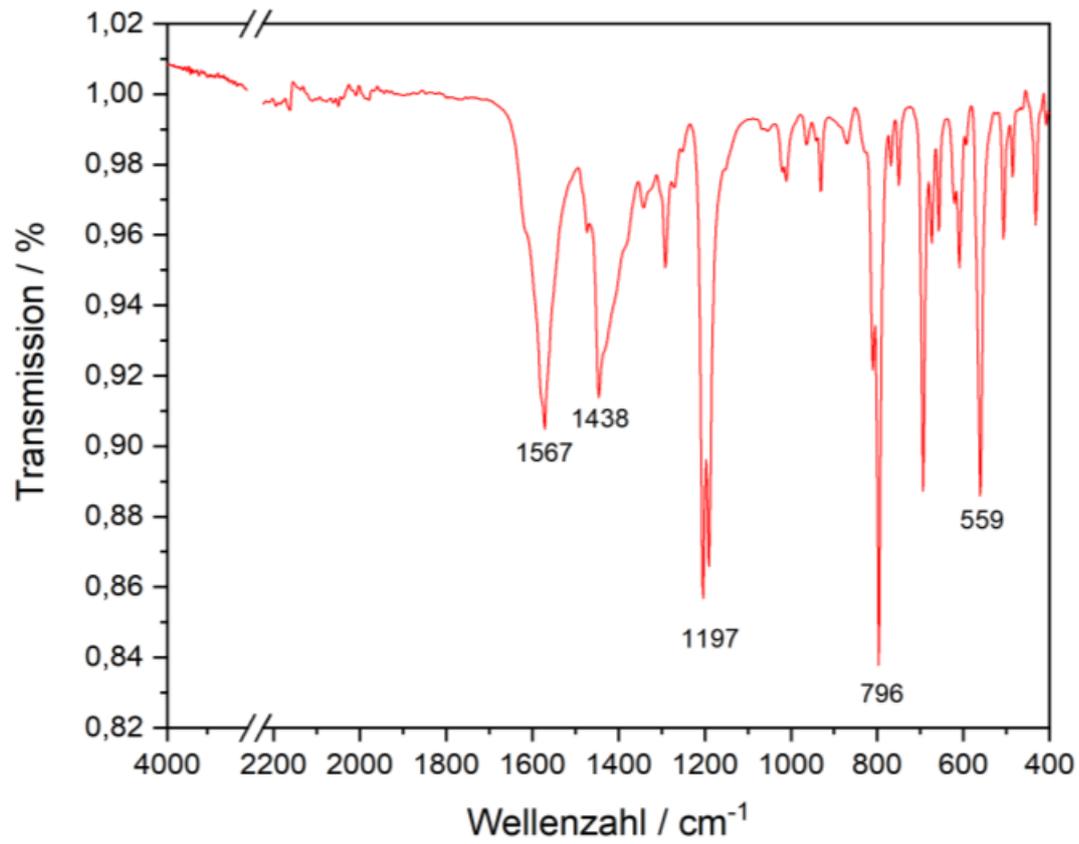


Abbildung 217: IR-Spektrum von CFA-1.

Tabelle 24: Empirische Ermittlung der Enantiomerenanreicherung von CFA-1 im Strömungskanal durch Zählen.

	<b>rechts</b>	<b>links</b>		
<b>Vor Sortierung</b>	9	4		
	7	9		
	13	16		
	1	0		
	1	0		
	7	5		
	7	7		
	8	9		
	15	18		
	10	9		
	4	4		
	4	3		
	<b>Durchschnitt</b>			1,02:0,98
<b>Strömung 1</b>	11	6		
	13	5		
	16	14		
	12	7		
	4	6		
	13	7		
	5	2		
	9	8		
	11	5		
	3	3		
	8	6		
	1	2		
	<b>Durchschnitt</b>			1,49:0,51
<b>Strömung 2</b>	1	3		
	2	1		
	4	5		
	1	5		
	13	17		
	6	9		
	14	14		
	13	19		
	7	11		
	<b>Durchschnitt</b>			0,73:1,37

6.25 Ergänzende Informationen zu #24

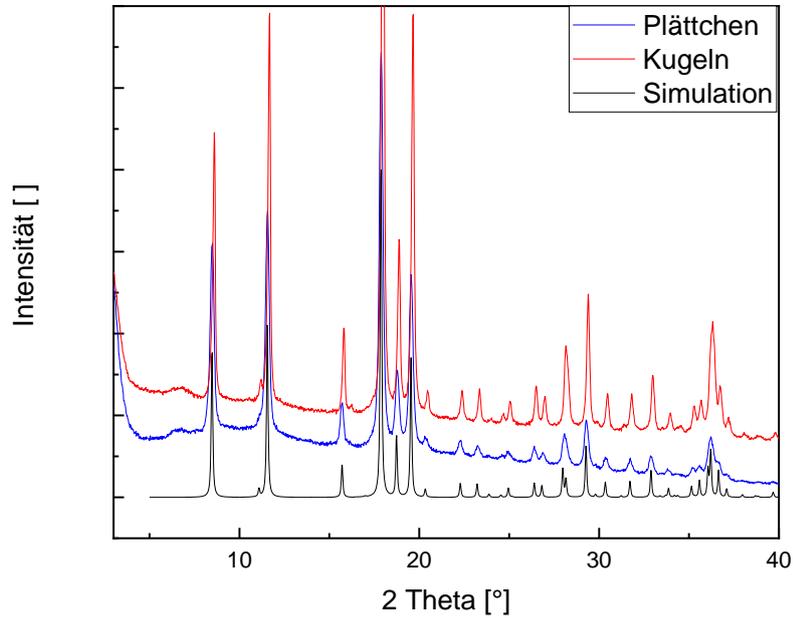


Abbildung 218: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von #24. Schwarz: Simulation anhand des Einkristalls, rot: Pulverdiffraktogramm der aciculär gewachsenen Kugeln, blau: Pulverdiffraktogramm der mit langsamer Heizrate entstandenen Plättchen.

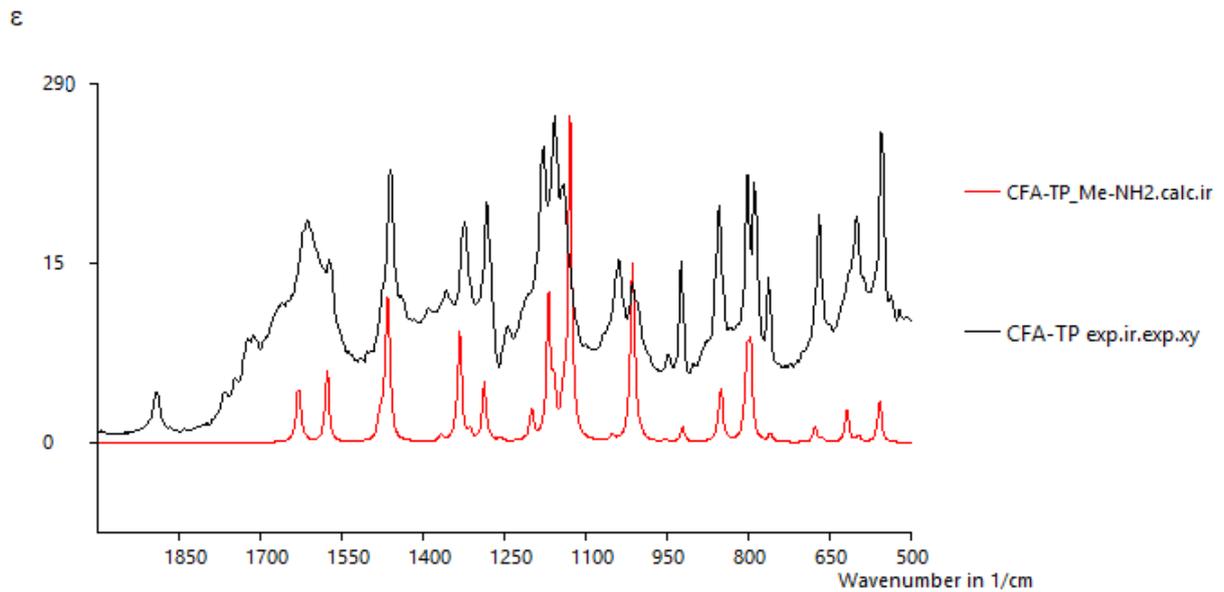


Abbildung 219: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) IR-Spektrum von #24.

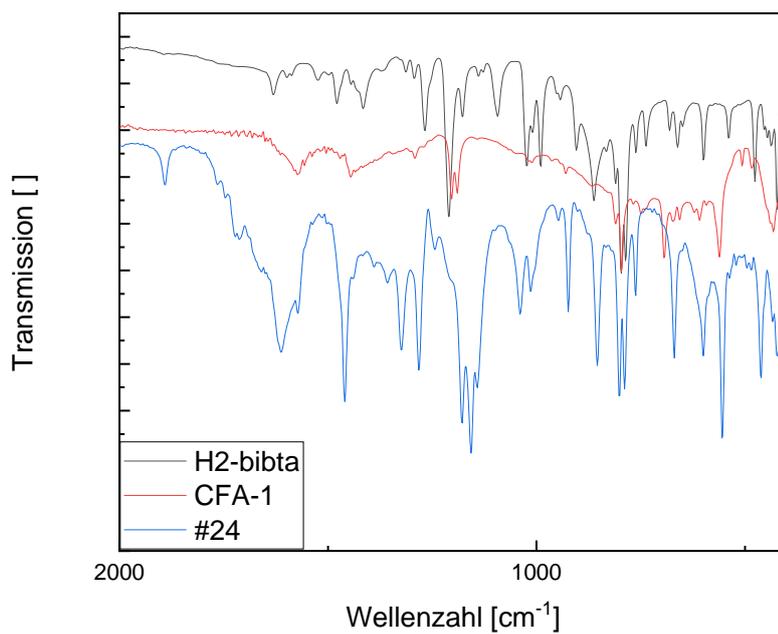


Abbildung 220: Vergleichendes IR-Spektrum von #24 (blau), CFA-1 (rot) und dem zugrundeliegenden Linker #4 (schwarz).

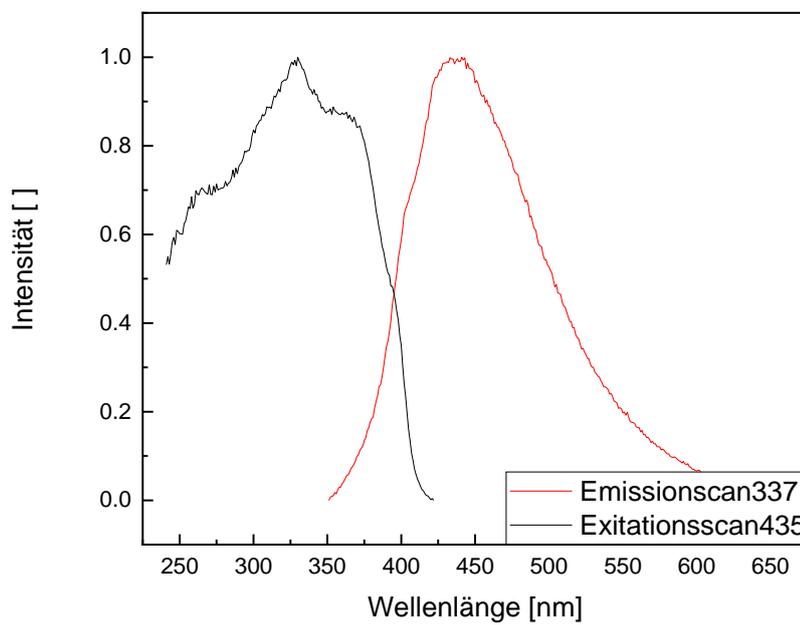


Abbildung 221: Normiertes Fluoreszenzspektrum; Anregung (schwarz) und Emission (rot) von CFA-1.

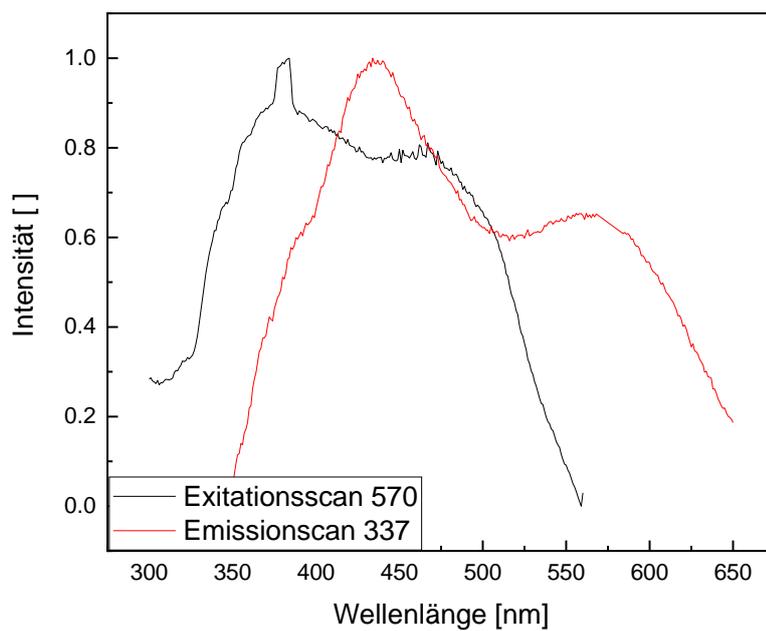


Abbildung 222: Normiertes Fluoreszenzspektrum; Anregung (schwarz) und Emission (rot) von #24.

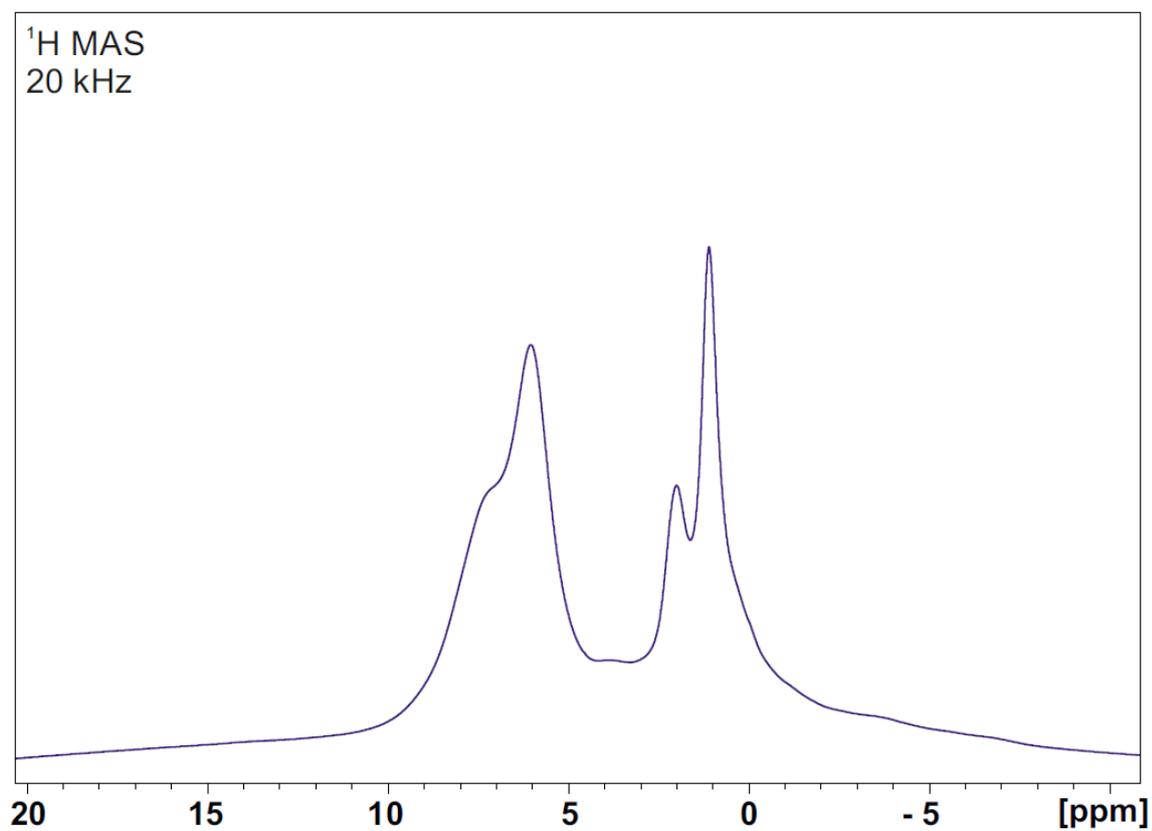


Abbildung 223: <sup>1</sup>H-Festkörper-NMR Spektrum von #24.

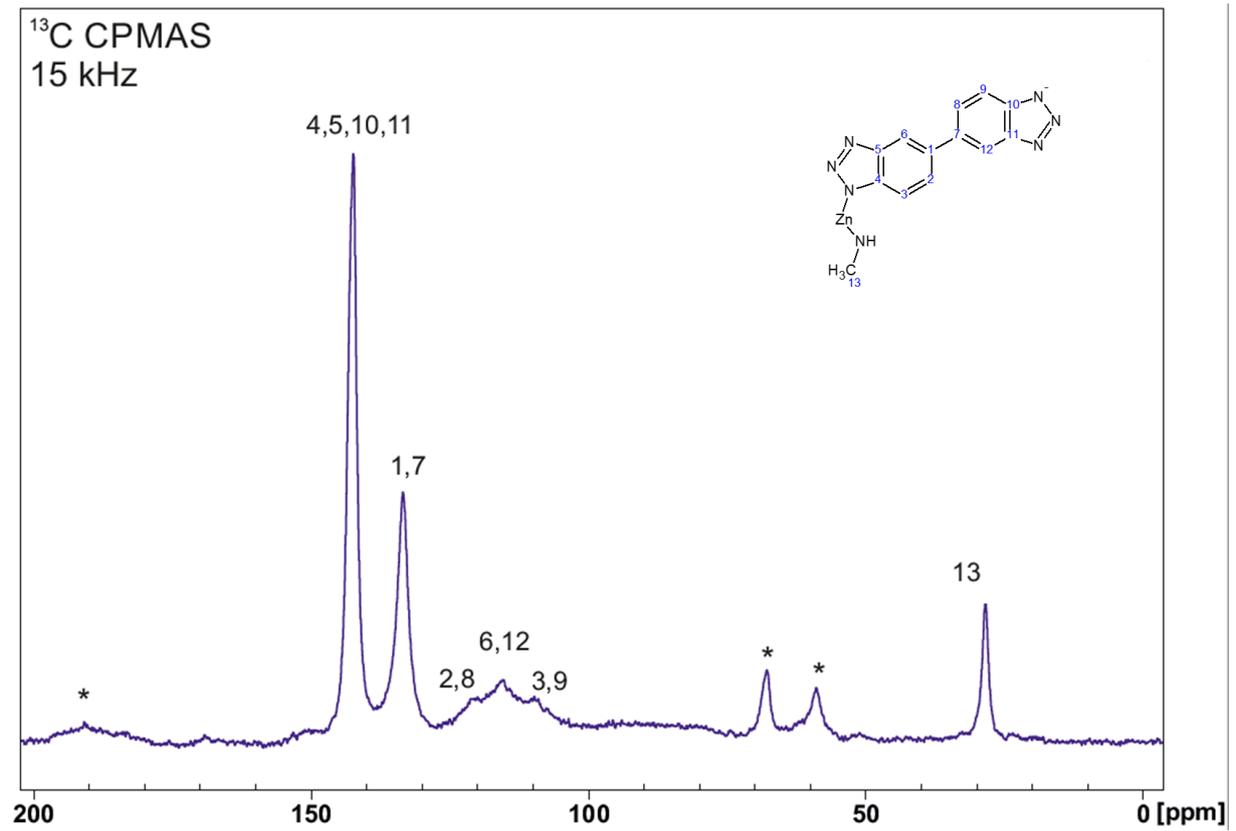


Abbildung 224: <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR Spektrum von #24. \* sind Rotationsseitenbanden.

## 6.26 Ergänzende Informationen zu CFA-18

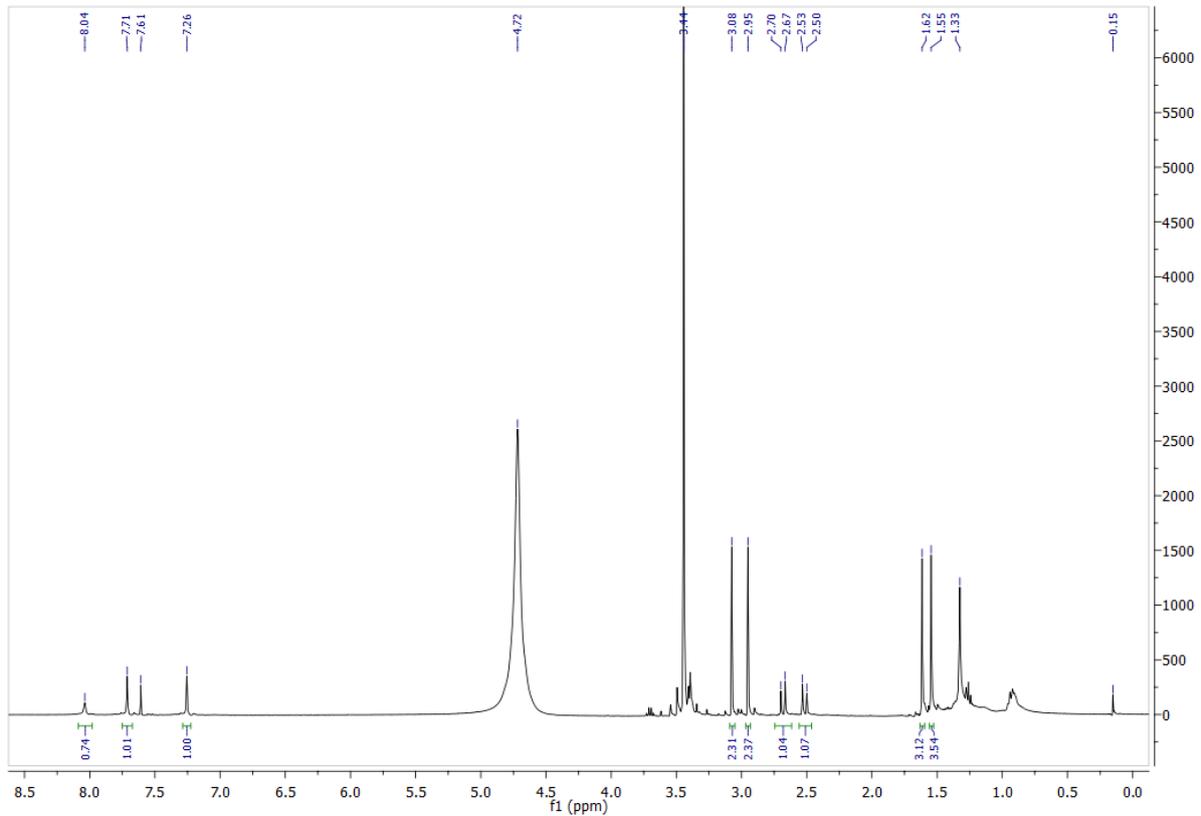


Abbildung 225:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von in  $\text{HCl}$  (1M) aufgeschlossenem und in Chloroform extrahiertem **CFA-18** (400 MHz, Chloroform-d, 298 K) zum Nachweis des unversehrten Linkers in **CFA-18**.

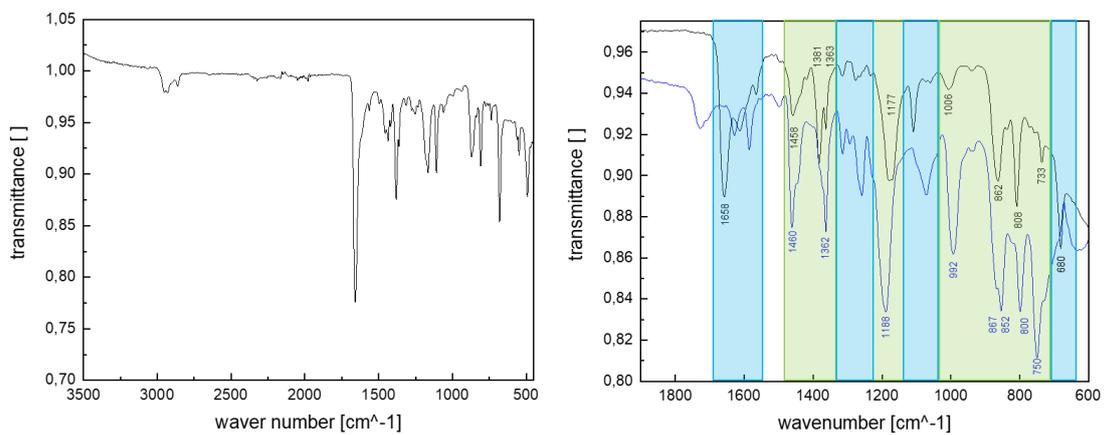


Abbildung 226: IR-Spektrum von **CFA-18**. links: gesamter untersuchter Bereich, rechts: ausgewählter Bereich und Gegenüberstellung von **CFA-18** (schwarz) und  $\text{H}_2$ -spirita (#16, blau).

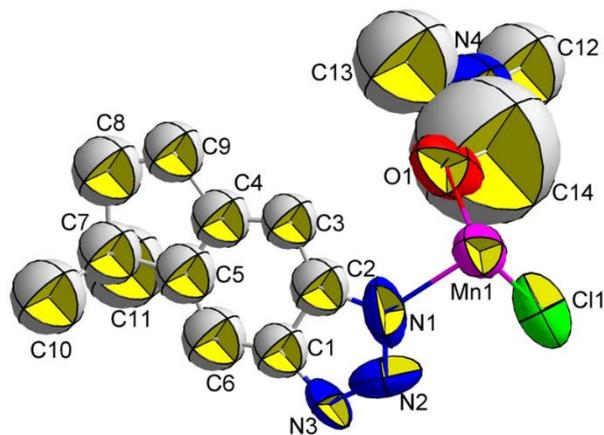


Abbildung 227: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von CFA-18.

## 6.27 Ergänzende Informationen zu CFA-21

### 4S,7R-CFA-21a

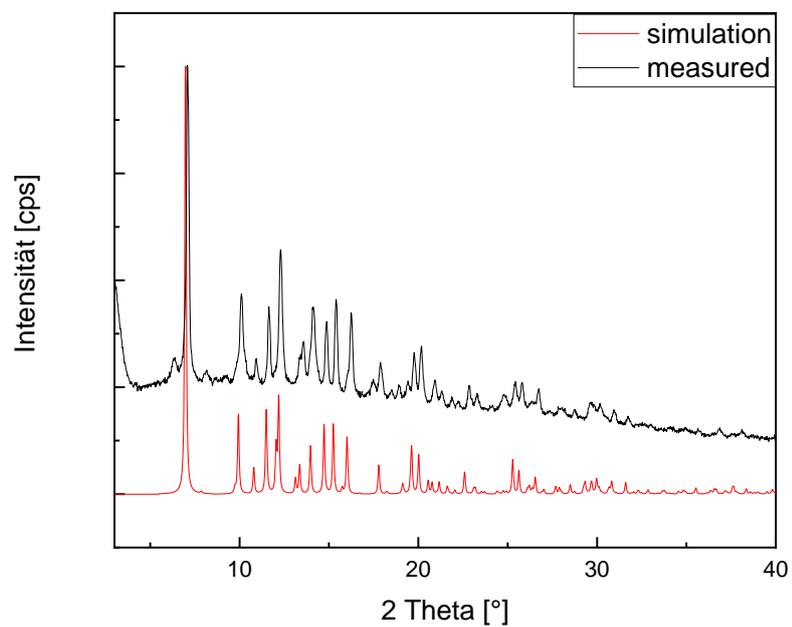


Abbildung 228: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-21a.

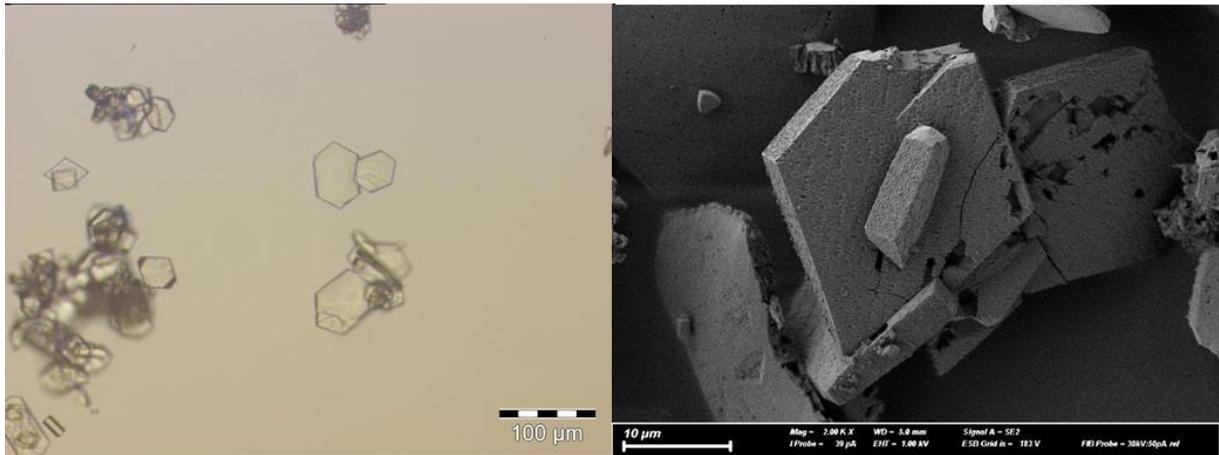


Abbildung 229: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-21a.

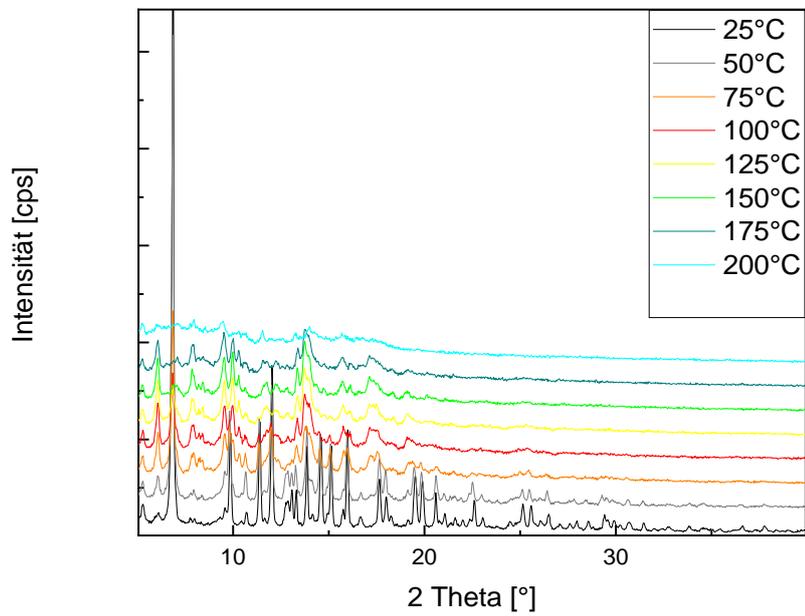


Abbildung 230: VT XRPD von 4S,7R-CFA-21a.

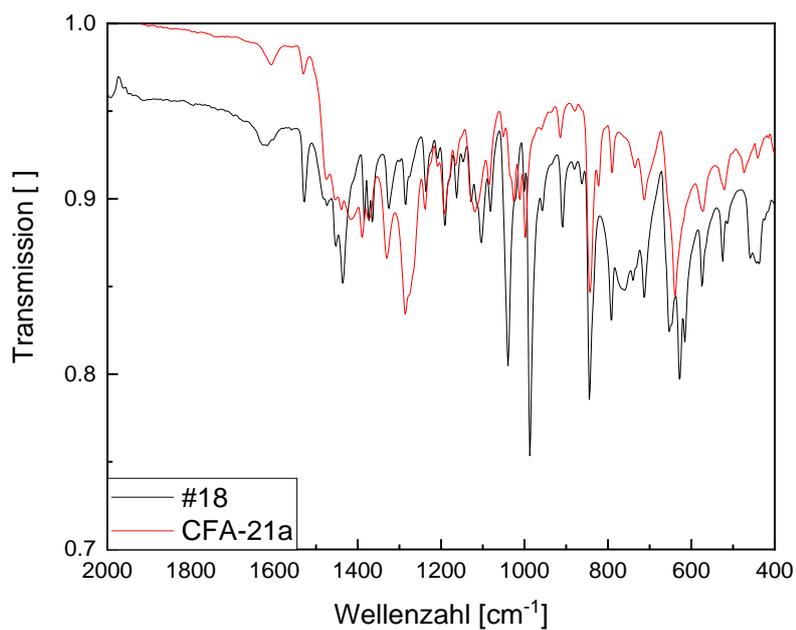


Abbildung 231: Normiertes IR-Spektrum von #18 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4*S*,7*R*-CFA-21*a*.

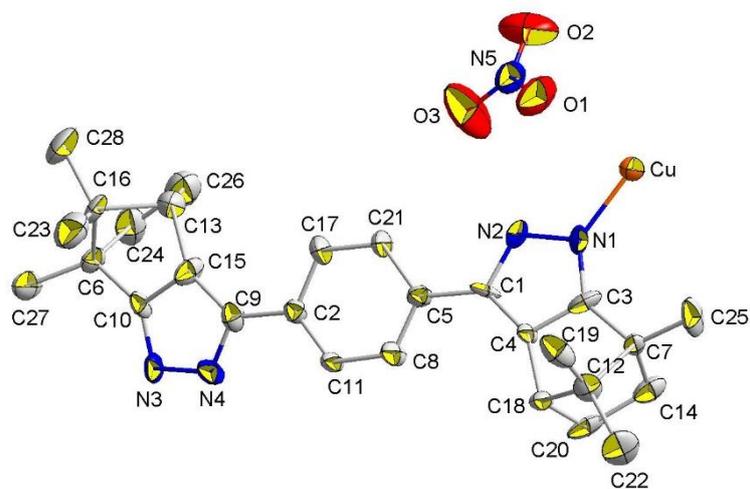


Abbildung 232: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4*S*,7*R*-CFA-21*a*.

4S,7R-CFA-21b

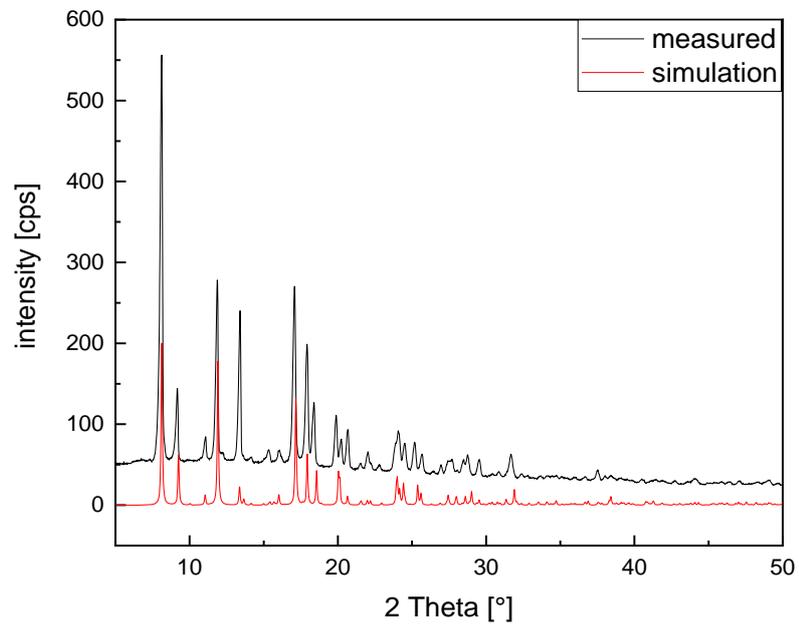


Abbildung 233: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-21b.

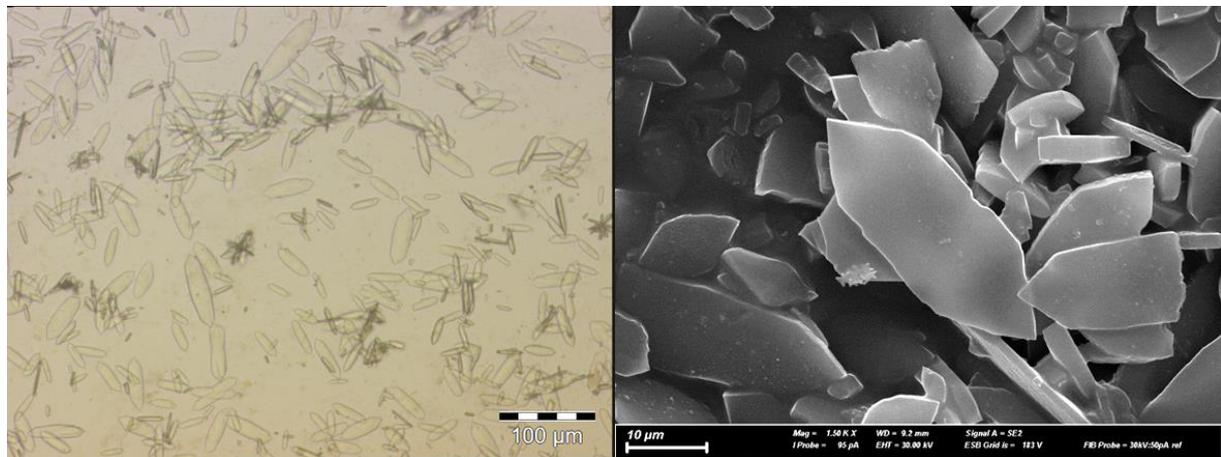


Abbildung 234: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-21b.

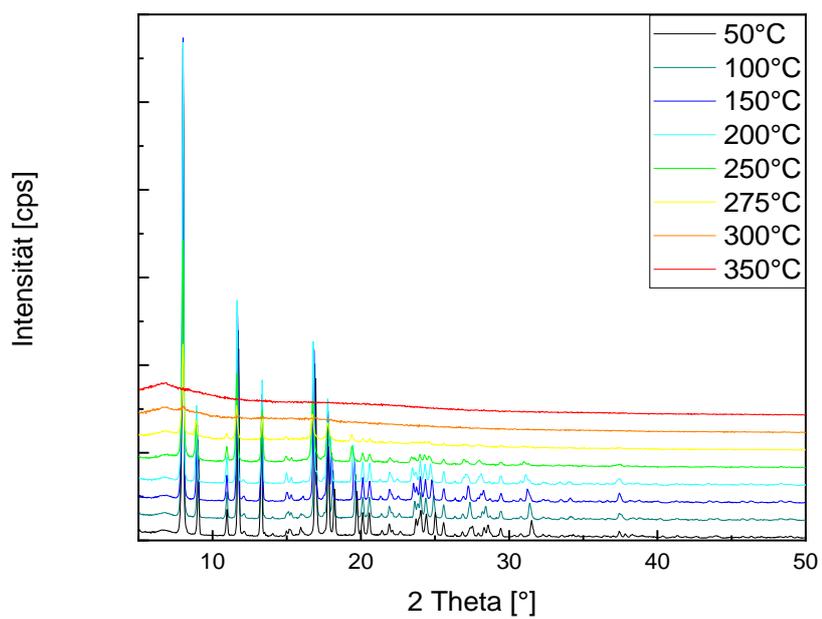


Abbildung 235: VTXRPD von 4*S*,7*R*-CFA-21*b*.

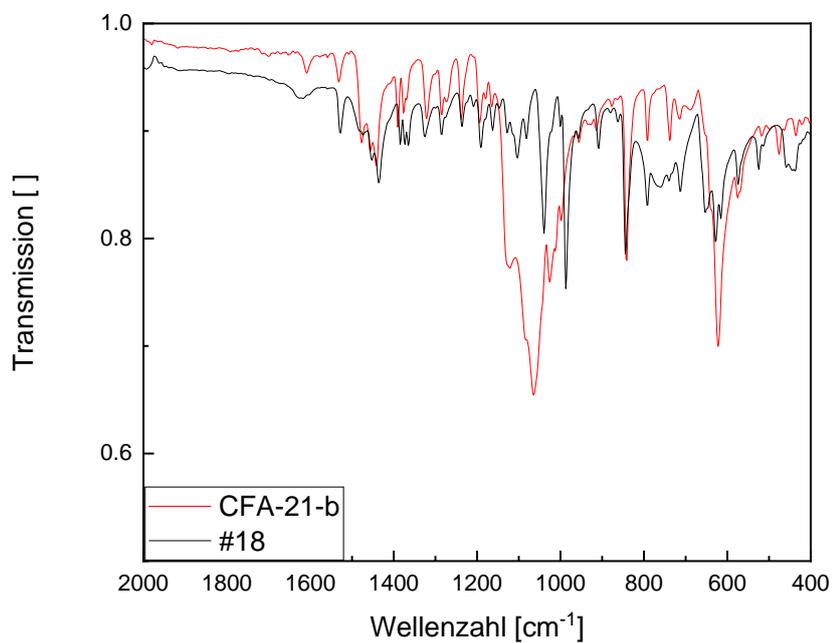


Abbildung 236: Normiertes IR-Spektrum von #18 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4*S*,7*R*-CFA-21*b*.

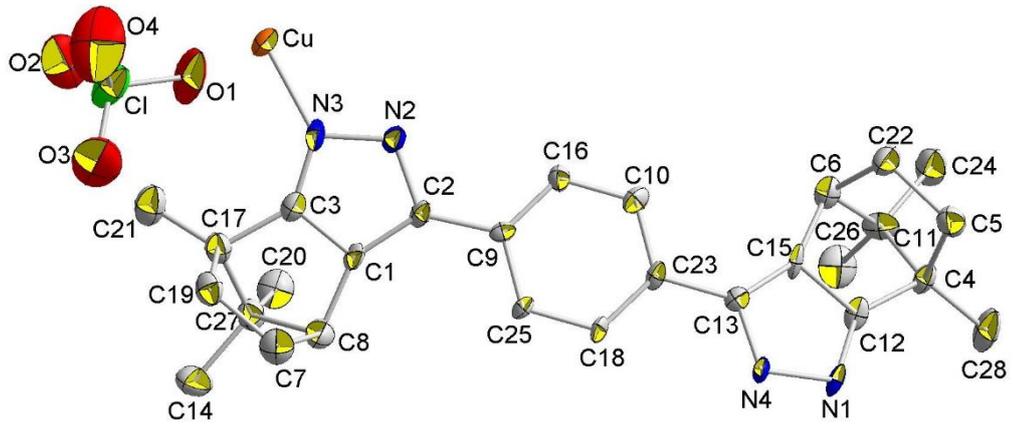


Abbildung 237: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-21b.

4S,7R-CFA-21c

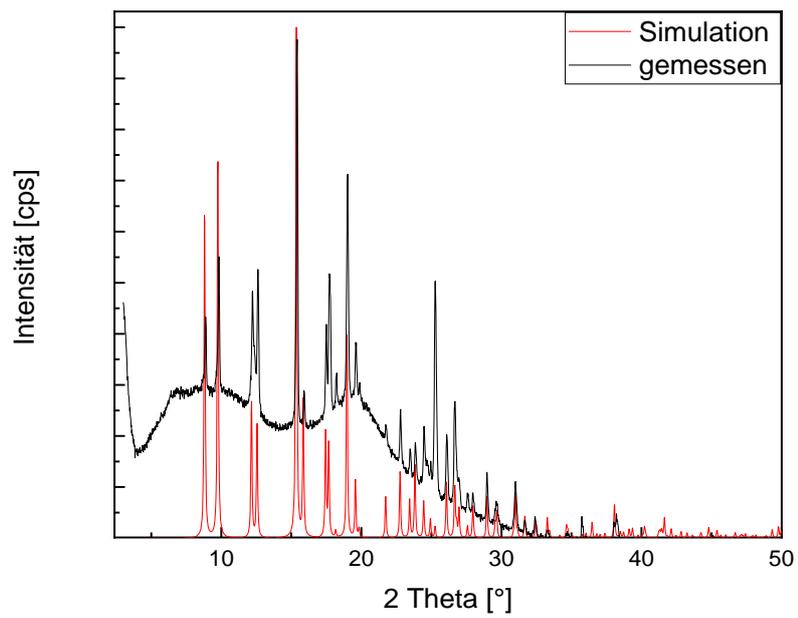


Abbildung 238: Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4S,7R-CFA-21c.

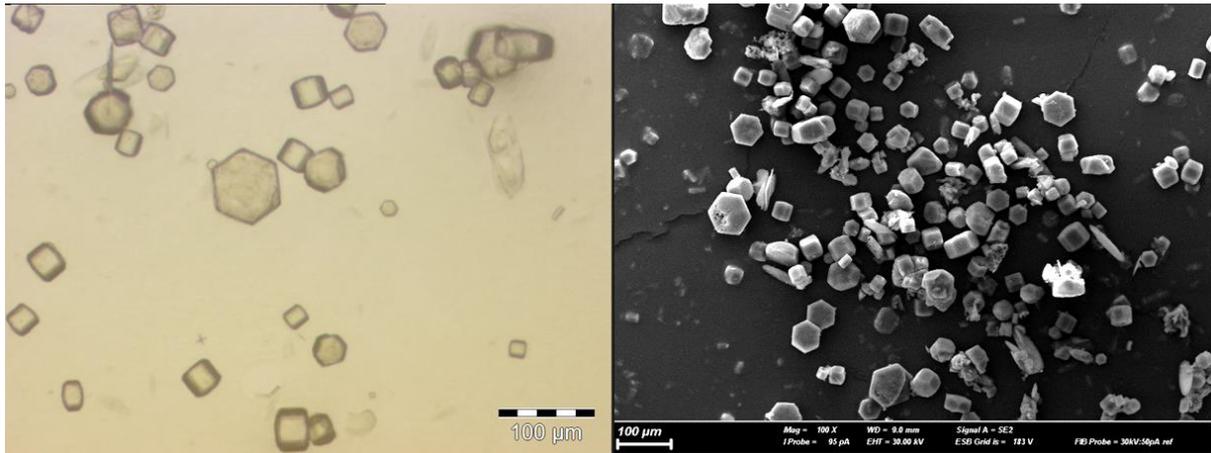


Abbildung 239: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-21c.

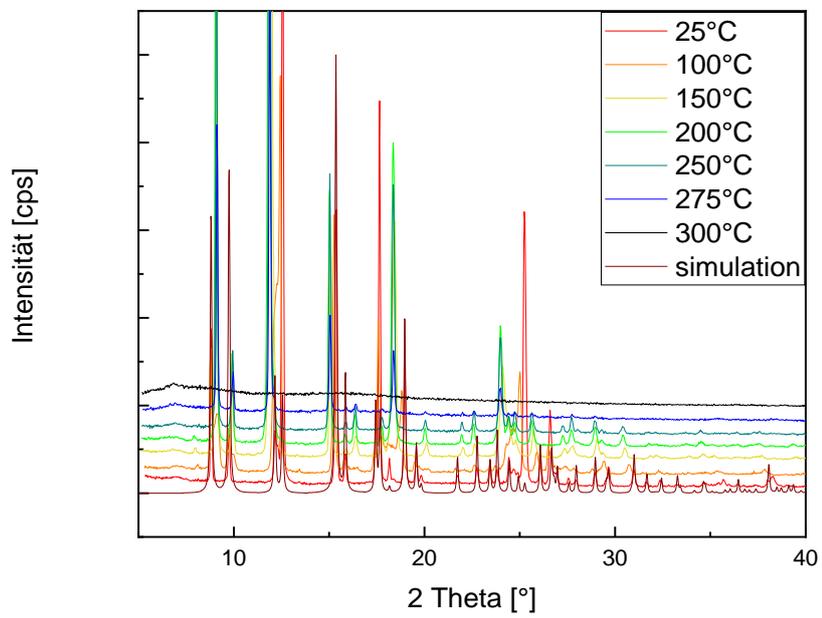


Abbildung 240: VTXRPD von 4S,7R-CFA-21c.

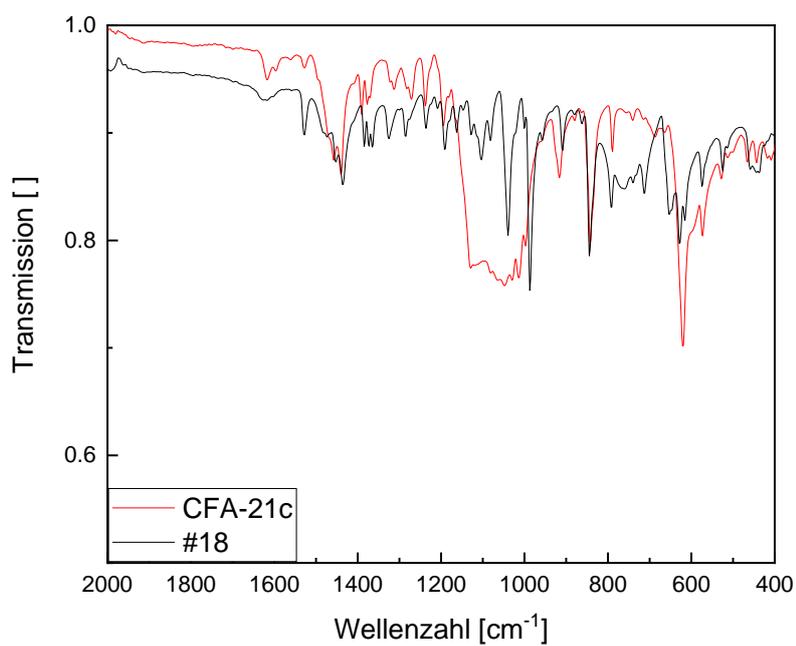


Abbildung 241: Normiertes IR-Spektrum von #18 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4*S*,7*R*-CFA-21*c*.

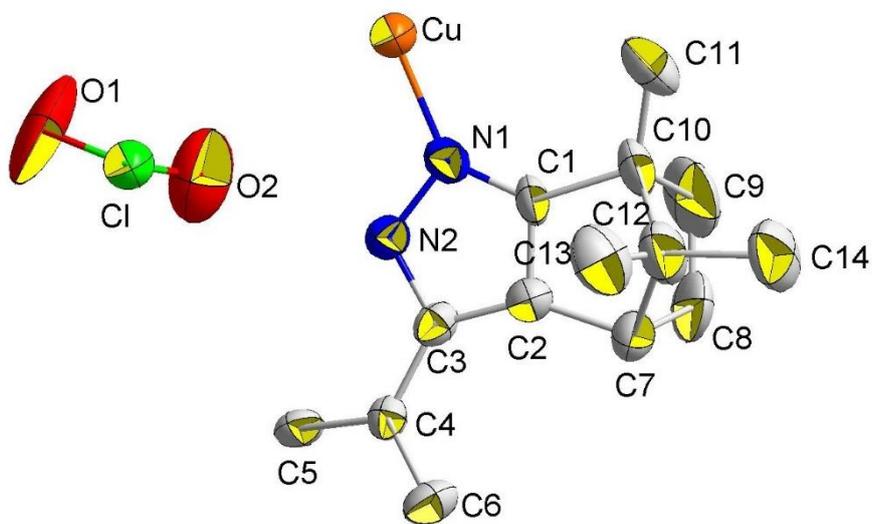


Abbildung 242: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4*S*,7*R*-CFA-21*c*.

6.28 Ergänzende Informationen zu CFA-22

CFA-22a

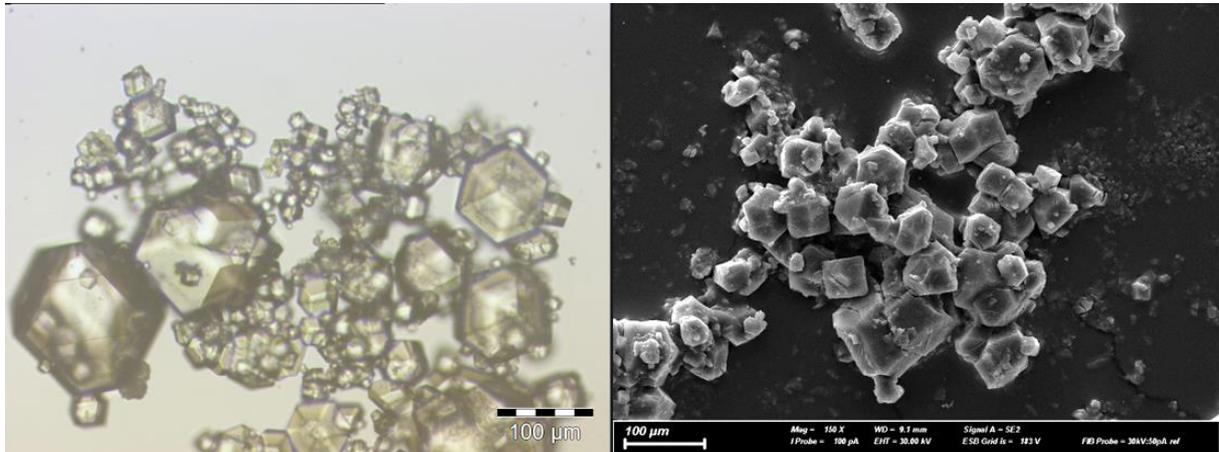


Abbildung 243: Optische Mikroskopie- (links) und Elektronenmikroskopie- (rechts) Aufnahme von 4S,7R-CFA-22a.

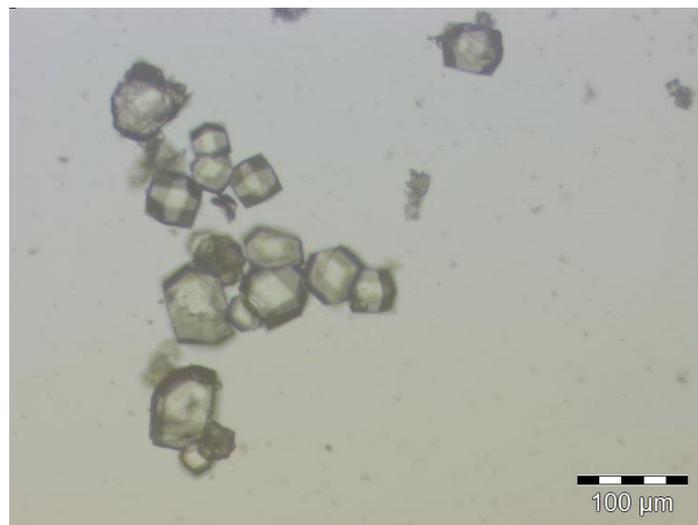


Abbildung 244: Optische Mikroskopieaufnahme von 4R,7S-CFA-22a.

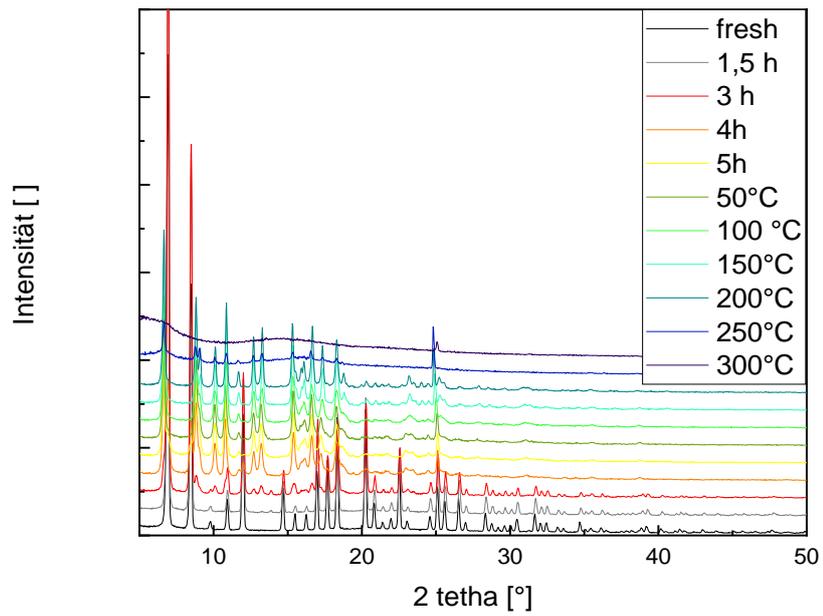


Abbildung 245: VTXRPD von 4S,7R-CFA-22a-b.

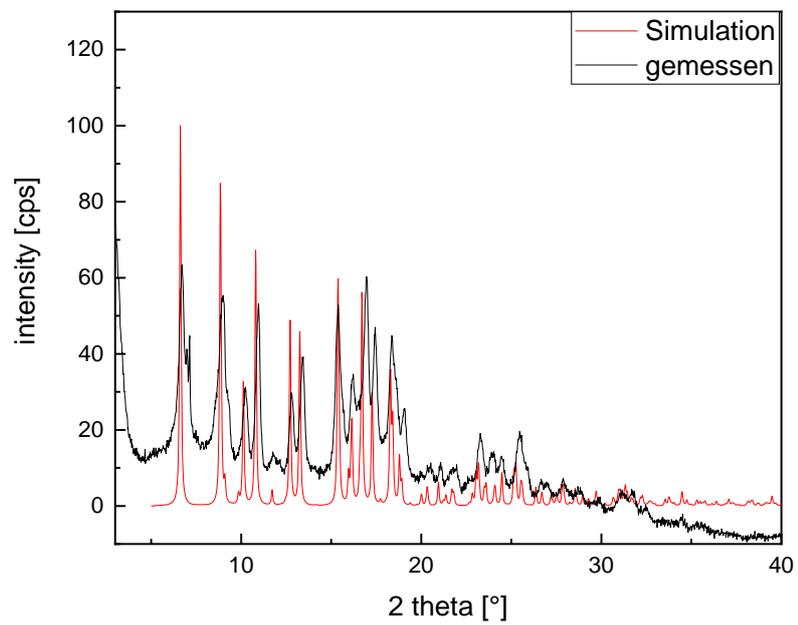


Abbildung 246 Simuliertes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von 4R,7S-CFA-22b.

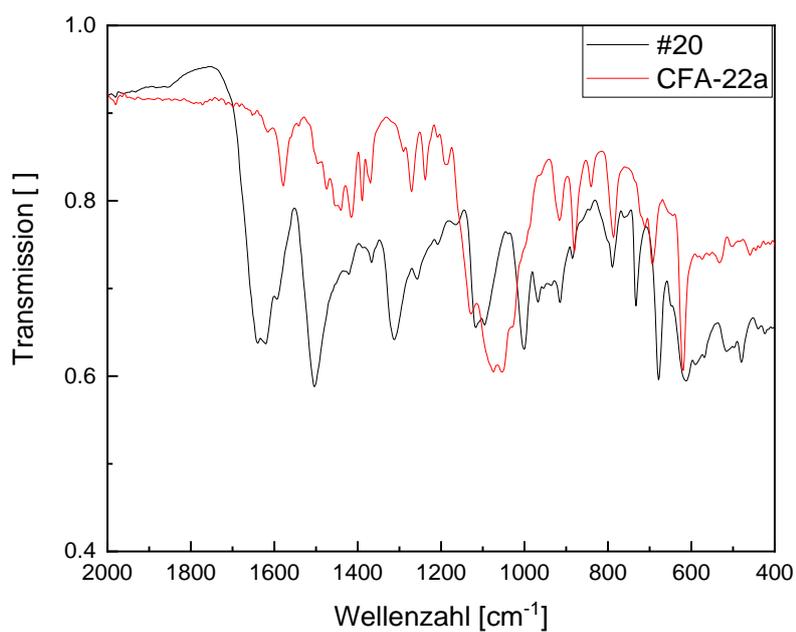


Abbildung 247: Normiertes IR-Spektrum von #20 und der resultierenden Koordinationsverbindung 4*S*,7*R*-CFA-22*a*.

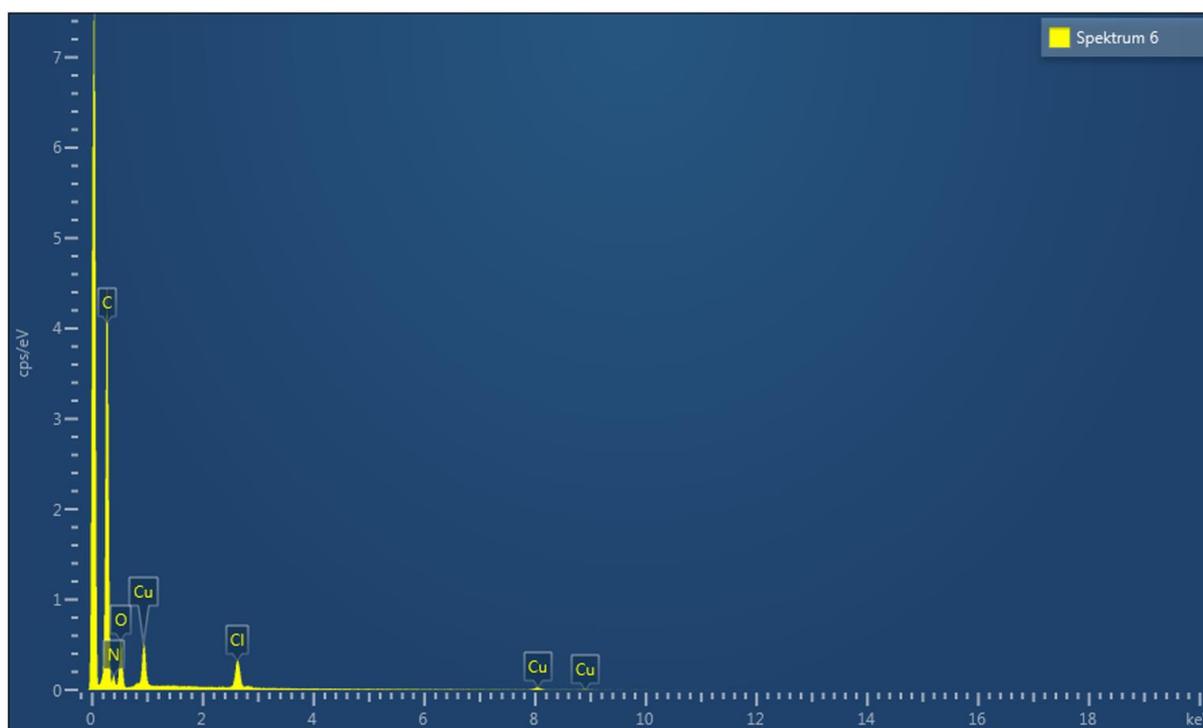


Abbildung 248: EDX-Spektrum von 4*S*,7*R*-CFA-22.

Tabelle 25: Durchschnittlicher Cu-Gehalt von 4*S*,7*R*-CFA-22 aus 6 EDX-Spektren ermittelt.

	<b>N</b>	<b>Cl</b>	<b>Cu</b>
Max.	57.73	29.84	30.64
Min.	39.52	18.90	22.90
Durchschnitt	50.34	23.82	25.85

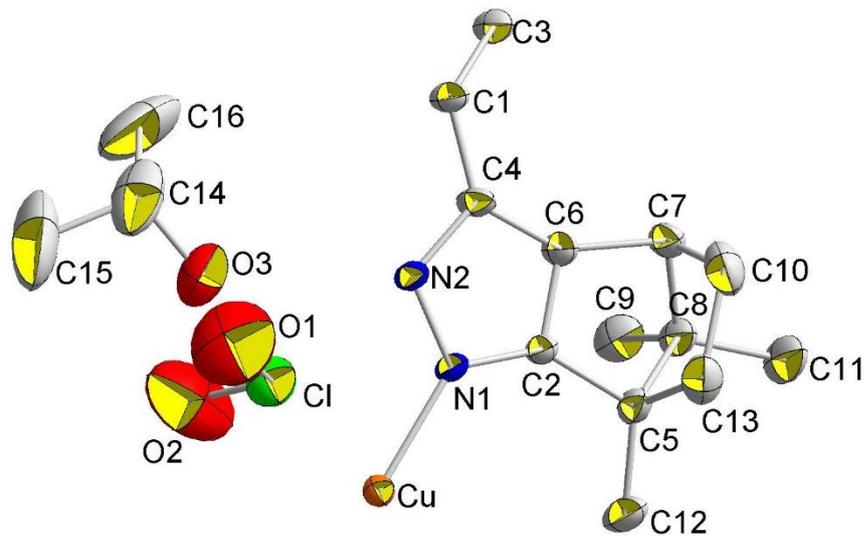


Abbildung 249: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-22a.

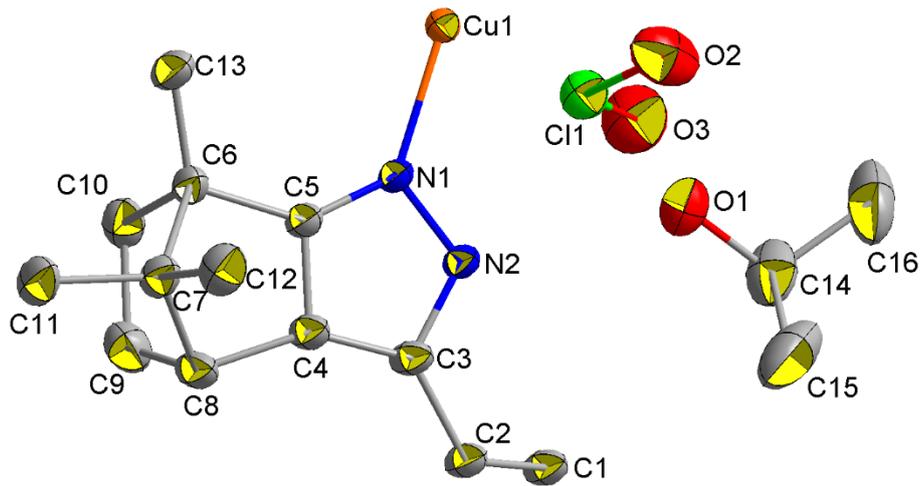


Abbildung 250: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S-CFA-22a.

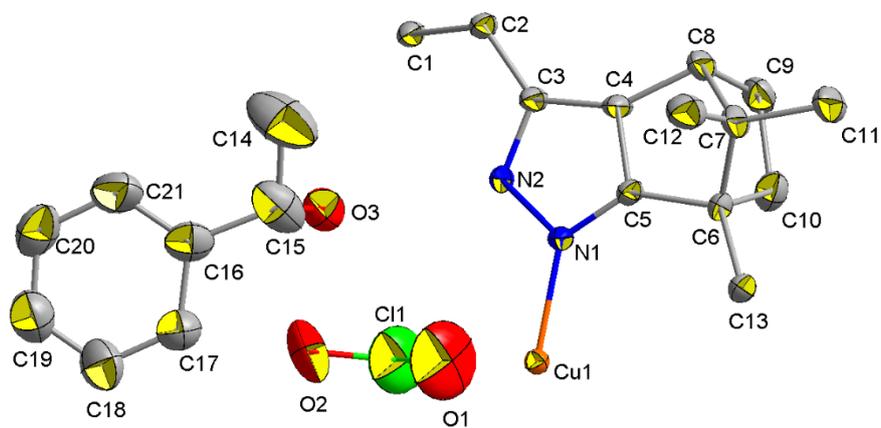


Abbildung 251: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S--CFA-22a mit eingelagertem S-Ph-EtOH.

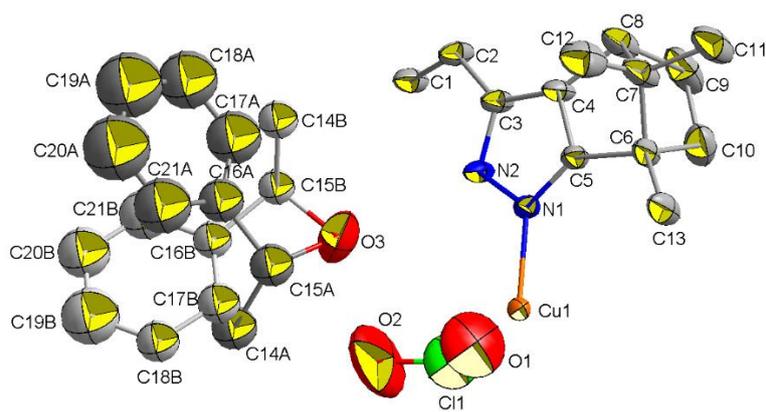


Abbildung 252: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S-CFA-22a mit eingelagertem R-Ph-EtOH.

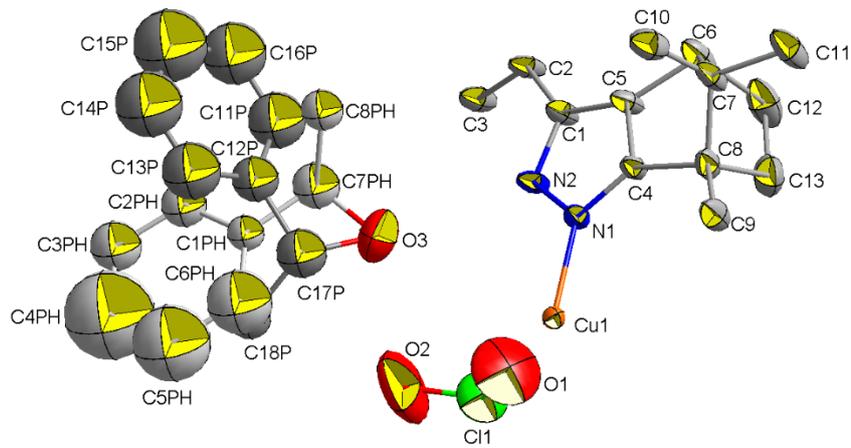


Abbildung 253: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S-CFA-22a mit eingelagertem rac-Ph-EtOH.

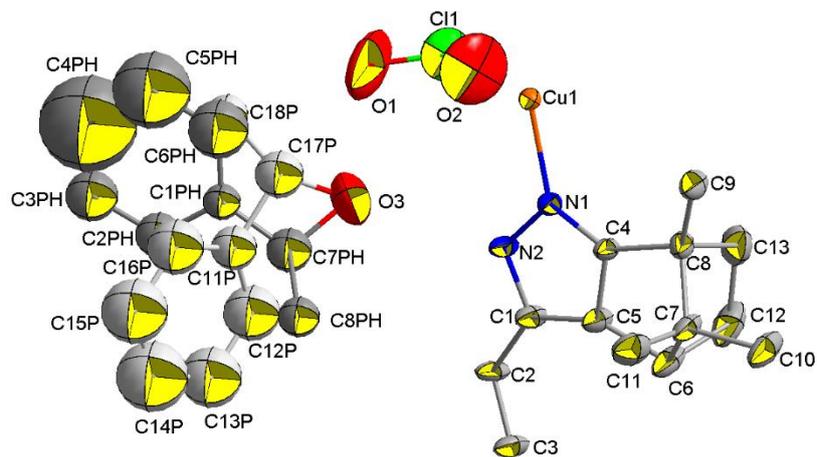


Abbildung 254: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-22a mit eingelagertem rac-Ph-EtOH.

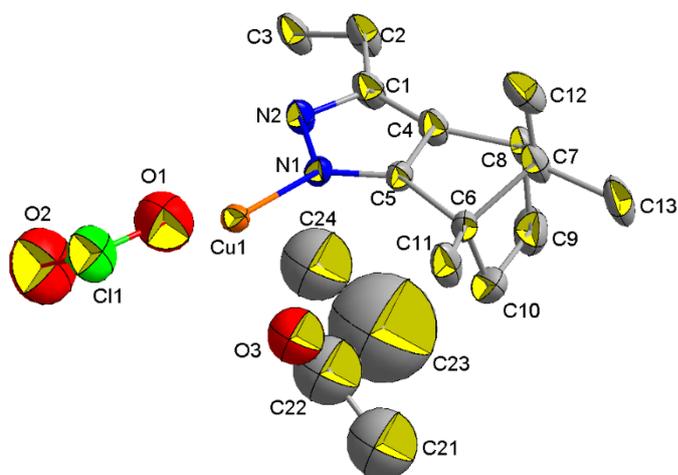


Abbildung 255: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4R,7S-CFA-22a mit eingelagertem rac-ButOH.

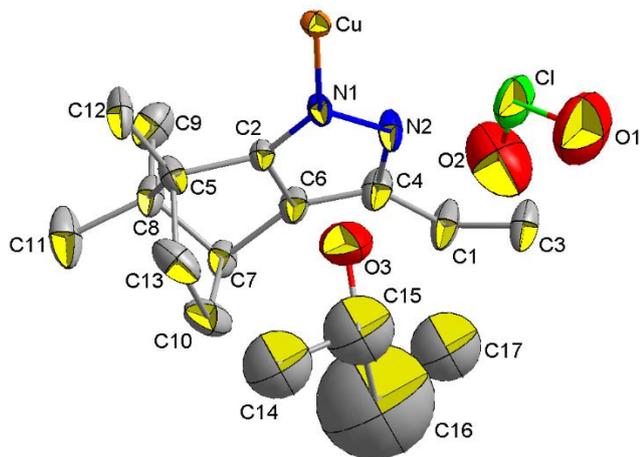


Abbildung 256: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von 4S,7R-CFA-22a mit eingelagertem rac-ButOH.

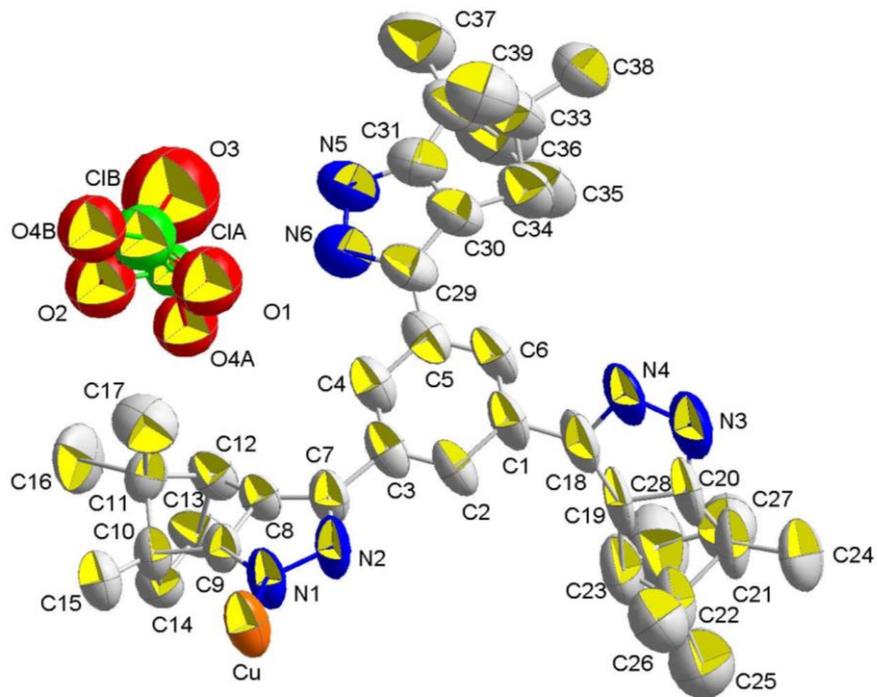


Abbildung 257: ORTEP-Style Abbildung von 4S,7R-CFA-22b.

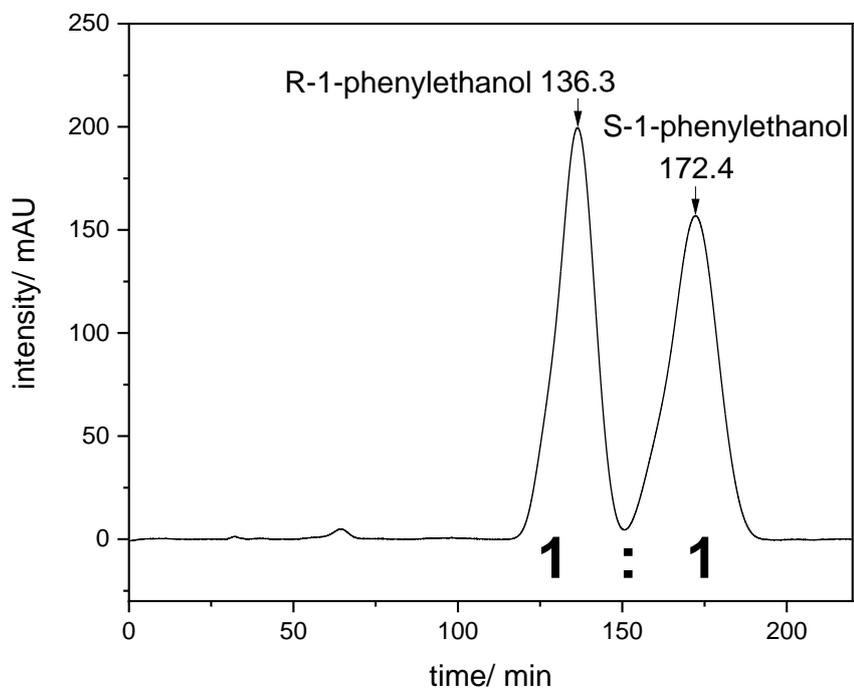


Abbildung 258: HPLC-Spektrum eines racemischen 1-Phenylethanol.

6.29 Ergänzende Informationen zu #25

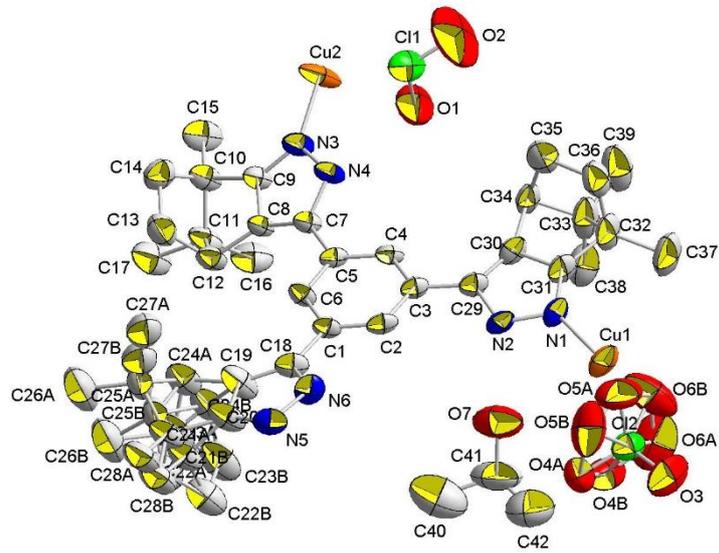


Abbildung 259: ORTEP-Style Abbildung der asymmetrischen Einheit von #25.

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen für alle Campherpyrazol-Verbindungen.

	CFA-21a	CFA-21b	CFA-21c	CFA-22a (IPA)	CFA-22b	#25
Cu-N(1)	1.884(7)	1.872(10)	1.874(9)	1.976(2)	1.875(11)	-
Cu-N(3)	1.871(7)	1.861(10)	-	-	1.850(16)	-
Cu(1)-N(5)	-	-	-	-	-	1.835(5)
Cu(1)-N(1)	-	-	-	-	-	1.870(5)
Cu(2)-N(3)	-	-	-	-	-	1.847(4)
N(3)-Cu-N(1)	175.6(4)	174.6(4)	-	-	160.2(9)	-
N(1)-Cu-N(1)	-	-	173.4(5)	119.954(5)	-	-
N(2)-Cu-N(1)	-	-	-	119.953(6)	-	-
N(5)-Cu(1)-N(1)	-	-	-	-	-	173.2(2)
N(3)-Cu(2)-N(3)	-	-	-	-	-	176.9(3)
Cu-O(1)	2.650(9)	2.66(1)	-	-	-	-
Cu-O(2)	-	-	3.40(2)	3.771(6)	3.19(3)	-
Cu(1)-O5A	-	-	-	-	4.74(3)	2.65(2)
Cu(1)-O5B	-	-	-	-	-	2.73(2)
Cu(1)-O4A	-	-	-	-	5.45(5)	4.16(1)
Cu(1)-O4B	-	-	-	-	3.66(5)	-
Cu(1)-O6B	-	-	-	-	-	3.78(2)
Cu(1)-O3	-	-	-	-	3.46(6)	3.938(6)
Cu(2)-O(1)	-	-	-	-	-	3.389(7)

- [1] S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10834.
- [2] A. Cronstedt, *S. Vetenskaps Akademiens Handlinger Stockholm, 1756*, 120.
- [3] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940.
- [4] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117.
- [5] a) K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603; b) J. Haber, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1227.
- [6] B. L. Dunicz, *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 357.
- [7] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437.
- [8] <http://www.iza-structure.org/databases/>, Abgerufen am 11.9.2022.
- [9] a) I. A. Esteves, F. J. Cruz, E. A. Müller, S. Agnihotri, J. P. Mota, *Carbon* **2009**, *47*, 948; b) A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon* **2001**, *39*, 507.
- [10] a) X. Yan, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. ed.* **2004**, *43*, 5980; b) A. El-Fiqi, J. H. Lee, E.-J. Lee, H.-W. Kim, *Acta biomater.* **2013**, *9*, 9508; c) S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Nair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacubinas, C. M. Braunbarth, B. H. Toby, M. Tsapatsis, *Nature* **2001**, *412*, 720; d) H. Li, M. Eddaoudi, J. Plévert, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12409; e) A. Kalytta-Mewes, S. Spirkel, S. Tränkle, M. Hambach, D. Volkmer, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20919.
- [11] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
- [12] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. rev.* **2011**, *40*, 498.
- [13] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508.
- [14] V. Kumar, S. Chatterjee, P. Sharma, S. Chakrabarty, C. V. Avadhani, S. Sivaram, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1046.
- [15] Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1873.
- [16] P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, D. Fairen-Jimenez, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2618.
- [17] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [18] R. A. Fischer, I. Schwedler, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7209.
- [19] Ma L, Lin W. *Top Curr Chem.* **2010**; 293:175-205.
- [20] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. rev.* **2009**, *38*, 1248.
- [21] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [22] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176.
- [23] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science (New York, N.Y.)* **2003**, *300*, 1127.
- [24] D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost, R. Q. Snurr, *Langmuir, the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, *25*, 7383.
- [25] Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. ed.* **2007**, *46*, 3278.
- [26] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. rev.* **2009**, *38*, 1294.
- [27] S. Xie, X. Zhang, B. Wang, M. Zhang, J. Zhang, L. Yuan, *Chromatographia* **2014**, *77*, 1359.
- [28] a) Z. Zhao, X. Ma, A. Kasik, Z. Li, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1102; b) B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. ed.* **2006**, *45*, 1390.

- [29] a) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. rev.* **2012**, *112*, 1105; b) S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153; c) L. Liu, Y. Zhou, S. Liu, M. Xu, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 6; d) X. Zhu, H. Zheng, X. Wei, Z. Lin, L. Guo, B. Qiu, G. Chen, *Chem. comm.* **2013**, *49*, 1276.
- [30] S. Wuttke, S. Braig, T. Preiß, A. Zimpel, J. Sicklinger, C. Bellomo, J. O. Rädler, A. M. Vollmar, T. Bein, *Chem. comm.* **2015**, *51*, 15752.
- [31] R. Ettliger, *Dissertation*, Universität Augsburg, Augsburg, **2020**.
- [32] J. Fritzsche, M. Grzywa, D. Denysenko, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2017**, *46*, 6745.
- [33] A. Ejsmont, J. Andreo, A. Lanza, A. Galarda, L. Macreadie, S. Wuttke, S. Canossa, E. Ploetz, J. Goscianska, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *430*, 213655.
- [34] a) L. Jiao, Y. Wang, H.-L. Jiang, Q. Xu, *Advanced mater.* **2018**, *30*, e1703663; b) L. Zhu, X.-Q. Liu, H.-L. Jiang, L.-B. Sun, *Chem. rev.* **2017**, *117*, 8129; c) A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. rev.* **2014**, *43*, 5750; d) S. M. J. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepúlveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn et al., *Chem. Soc. rev.* **2017**, *46*, 3134; e) C. J. Doonan, C. J. Sumby, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4044.
- [35] J. R. Bour, A. M. Wright, X. He, M. Dincă, *Chem. sci.* **2020**, *104*, 347.
- [36] Z.-G. Gu, C. Zhan, J. Zhang, X. Bu, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3122.
- [37] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.
- [38] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12.
- [39] G. Férey, *Chem. Soc. rev.* **2008**, *37*, 191.
- [40] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [41] Z. Huang, M. Ge, F. Carraro, C. J. Doonan, P. Falcaro, X. Zou, *Faraday discuss.* **2020**.
- [42] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- [43] A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Mater.* **2016**, *29*, 26.
- [44] J. D. Evans, B. Garai, H. Reinsch, W. Li, S. Dissegna, V. Bon, I. Senkovska, R. A. Fischer, S. Kaskel, C. Janiak et al., *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 378.
- [45] H. Bunzen, F. Mahmood, M. Grzywa, D. Volkmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 5395.
- [46] A. J. Rieth, Y. Tulchinsky, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9401.
- [47] Chui, Lo Charmant, Orpen, Williams, *Science (New York, N.Y.)* **1999**, *283*, 1148.
- [48] D. Britt, D. Tranchemontagne, O. Yaghi, *Proc Natl Acad Sci U S A.* **2008**; *105*(33):11623-7.
- [49] A. Li, R. B. Perez, S. Wiggin, S. C. Ward, P. A. Wood, D. Fairen-Jimenez, *Matter* **2021**, *4*, 1105.
- [50] W. R. Heinz, T. Kratky, M. Drees, A. Wimmer, O. Tomanec, S. Günther, M. Schuster, R. A. Fischer, *Dalton trans.* **2019**, *48*, 12031.
- [51] L. Sun, M. G. Campbell, M. Dincă, *Angew. Chem.* **2016**, *55*, 3566.
- [52] a) C. Petit, B. Mendoza, T. J. Bandoz, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 15302; b) G. W. Peterson, G. W. Wagner, A. Balboa, J. Mahle, T. Sewell, C. J. Karwacki, *J. phys. chem. C, Nanomaterials and interfaces* **2009**, *113*, 13906.
- [53] F. Millange, R. I. Walton, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 1019.
- [54] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. comm.* **2002**, 822.
- [55] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chemistry* **2004**, *10*, 1373.
- [56] S. Spirkel, M. Grzywa, C. S. Zehe, J. Senker, S. Demeshko, F. Meyer, S. Riegg, D. Volkmer, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 313.
- [57] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.

- [58] J. Haddad, G. F. S. Whitehead, A. P. Katsoulidis, M. J. Rosseinsky, *Faraday discuss.* **2017**, *201*, 327.
- [59] J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, B. Mu, *Crystal Growth & Design* **2020**, *20*, 1347.
- [60] B. Paschke, A. Wixforth, D. Denysenko, D. Volkmer, *ACS sensors* **2017**, *2*, 740.
- [61] Dr. B. Paschke, *Dissertation*, **2017**.
- [62] M. Grzywa, C. Geßner, B. Breidenkötter, D. Denysenko, J. van Leusen, P. Kögerler, E. Klemm, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2014**, *43*, 16846.
- [63] Benjamin Paschke, *Dissertation*, Universität Augsburg, Augsburg, **2017**.
- [64] M. Zhang, X. Chen, J. Zhang, J. Kong, L. Yuan, *Chirality* **2016**, *28*, 340.
- [65] M. Zhang, Z.-J. Pu, X.-L. Chen, X.-L. Gong, A.-X. Zhu, L. Yuan, *Chem. comm.* **2013**, *49*, 5201.
- [66] P. Valvekens, F. Vermoortele, D. de Vos, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1435.
- [67] M. Grzywa, D. Denysenko, A. Schaller, A. Kalytta-Mewes, D. Volkmer, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7883.
- [68] Y. Liu, W. Xuan, Y. Cui, *Advanced mater. (Deerfield Beach, Fla.)* **2010**, *22*, 4112.
- [69] P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, O. Magdysyuk, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2016**, *45*, 13853.
- [70] S. Biswas, M. Grzywa, H. P. Nayek, S. Dehnen, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2009**, 6487.
- [71] J. K. H. Fischer, P. Sippel, D. Denysenko, P. Lunkenheimer, D. Volkmer, A. Loidl, *J. chem. phys.* **2015**, *143*, 154505.
- [72] D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, D. Volkmer, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2011**, *17*, 1837.
- [73] P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko, M. Hambach, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2015**, *44*, 13060.
- [74] <http://www.zeno.org/Pape-1880/A/%E1%BC%B6%CF%83%CE%BF%CF%82?hl=isos>, **8.01.22**.
- [75] <http://www.zeno.org/Georges-1913/A/reticulum?hl=reticulum>, **8.01.22**.
- [76] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. rev.* **2012**, *112*, 1196.
- [77] P. Schmieder, D. Volkmer, *Dissertation*, Universität Augsburg, Augsburg, **2016**.
- [78] D. Denysenko, D. Volkmer, *Faraday discuss.* **2017**, *201*, 101.
- [79] Julia Fritzsche, *Dissertation*, Universität Augsburg, Augsburg, **2020**.
- [80] D. Denysenko, T. Werner, M. Grzywa, A. Puls, V. Hagen, G. Eickerling, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer, *Chem. comm.* **2012**, *48*, 1236.
- [81] C. K. Brozek, L. Bellarosa, T. Soejima, T. V. Clark, N. López, M. Dincă, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 6871.
- [82] Lin Li, Yahui Yang, Mona H. Mohamed, Sen Zhang, Götz Vesen, Nathaniel L. Rosi, J. Karl Johnson, *organomet.*, **2019**, 3453.
- [83] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science (New York, N.Y.)* **2002**, *295*, 469.
- [84] C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem. Inter. ed.* **2007**, *46*, 1075.
- [85] Spek, A. L., Siedle, A. R., Reedijk, J., *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, L15-L19.
- [86] C.-T. He, Z.-M. Ye, Y.-T. Xu, D.-D. Zhou, H.-L. Zhou, D. Chen, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. sci.* **2017**, *8*, 7560.
- [87] H. Bunzen, M. Grzywa, M. Hambach, S. Spirkl, D. Volkmer, *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 3190.
- [88] M. Y. Masoomi, A. Morsali, P. C. Junk, *RSC Adv* **2014**, *4*, 47894.
- [89] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 3489.

- [90] a) A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 211; b) W. Yuan, T. Friscić, D. Apperley, S. L. James, *Angew. Chem. Inter. ed.* **2010**, *49*, 3916.
- [91] F. Puel, E. Verdurand, P. Taulelle, C. Bebon, D. Colson, J.-P. Klein, S. Veessler, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 110.
- [92] J. Fritzsche, M. Grzywa, D. Denysenko, S. Reschke, K. Sugimoto, H.-A. Krug von Nidda, D. Schmidtner, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2018**.
- [93] M. Dinca, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904.
- [94] X. Zhao, H. Yang, E. T. Nguyen, J. Padilla, X. Chen, P. Feng, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13566.
- [95] J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. rev.* **2012**, *112*, 1001.
- [96] V. Colombo, S. Galli, H. J. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J. R. Long, *Chem. sci.* **2011**, *2*, 1311.
- [97] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10678.
- [98] T. W. Werner, S. Reschke, H. Bunzen, H.-A. K. von Nidda, J. Deisenhofer, A. Loidl, D. Volkmer, *Inorganic chemistry* **2016**, *55*, 1053.
- [99] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 3533.
- [100] Y.-Y. Liu, M. Grzywa, M. Tonigold, G. Sastre, T. Schüttrigkeit, N. S. Leeson, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2011**, *40*, 5926.
- [101] D. Santa María, R. M. Claramunt, M. C. Torralba, M. R. Torres, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1113*, 153.
- [102] C. Richardson, P. J. Steel, *Dalton Trans.* **2003**, 992.
- [103] K. Knippen, B. Breidenkötter, L. Kanschat, M. Kraft, T. Vermeyen, W. Herrebout, K. Sugimoto, P. Bultinck, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2020**, *49*, 15758.
- [104] C. Kuratowski, *Fundam. Math.*, **1930**, 271.
- [105] H. Bunzen, M. Grzywa, A. Kalytta-Mewes, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2017**, *46*, 2618.
- [106] S. Biswas, M. Tonigold, D. Volkmer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 2532.
- [107] P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, B. Baumgärtner, I. Senkovska, S. Kaskel, G. Sastre, L. van Wüllen, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10786.
- [108] J. H. Marshall, *Inorg. chem.*, **1978**, 3711.
- [109] C. E. Bien, K. K. Chen, S.-C. Chien, B. R. Reiner, L.-C. Lin, C. R. Wade, W. S. W. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12662.
- [110] C. E. Bien, Q. Liu, C. R. Wade, *Chem. Mater.* **2019**, *32*, 489.
- [111] S. Biswas, M. Tonigold, H. Kelm, H.-J. Krüger, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2010**, *39*, 9851.
- [112] L. Sun, C. H. Hendon, S. S. Park, Y. Tulchinsky, R. Wan, F. Wang, A. Walsh, M. Dincă, *Chem. sci.* **2017**, *8*, 4450.
- [113] P.-Q. Liao, X.-Y. Li, J. Bai, C.-T. He, D.-D. Zhou, W.-X. Zhang, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 11303.
- [114] M. Grzywa, C. Geßner, D. Denysenko, B. Breidenkötter, F. Gschwind, K. M. Fromm, W. Nitek, E. Klemm, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2013**, *42*, 6909.
- [115] a) C. Martí-Gastaldo, D. Antypov, J. E. Warren, M. E. Briggs, P. A. Chater, P. V. Wiper, G. J. Miller, Y. Z. Khimiyak, G. R. Darling, N. G. Berry et al., *Nature chemistry* **2014**, *6*, 343; b) N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- [116] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 6354.
- [117] P.-Q. Liao, H. Chen, D.-D. Zhou, S.-Y. Liu, C.-T. He, Z. Rui, H. Ji, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1011.
- [118] G. Verma, R. Mehta, S. Kumar, S. Ma, *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 708.
- [119] W. Gong, Z. Chen, J. Dong, Y. Liu, Y. Cui, *Chem. rev.* **2022**, *122*, 9078.

- [120] C. Kutzscher, G. Nickerl, I. Senkovska, V. Bon, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2573.
- [121] *Stereochemie -- Grundbegriffe*, Springer Berlin Heidelberg, **2002**.
- [122] R. Coombes, *BMJ (Clinical research ed.)* **2016**, *352*, i353.
- [123] R. Bueno-Perez, A. Martin-Calvo, P. Gómez-Álvarez, J. J. Gutiérrez-Sevillano, P. J. Merklings, T. J. H. Vlugt, T. S. van Erp, D. Dubbeldam, S. Calero, *Chem. comm.* **2014**, *50*, 10849.
- [124] J. Liu, F. Wang, Q.-R. Ding, J. Zhang, *Inorg. chem.* **2016**, *55*, 12520.
- [125] Y. Gao, T. Wada, K. Yang, K. Kim, Y. Inoue, *Chirality* **2005**, *17 Suppl*, S19-23.
- [126] S. A. Boer, Y. Nolvachai, C. Kulsing, L. J. McCormick, C. S. Hawes, P. J. Marriott, D. R. Turner, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 11308.
- [127] P. Schmieder, *Dissertation*, Augsburg, **2016**.
- [128] Q. Zhu, T. Sheng, R. Fu, C. Tan, S. Hu, X. Wu, *Chem. comm.* **2010**, *46*, 9001.
- [129] K. Suh, M. P. Yutkin, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, K. Kim, *Chem. comm.* **2012**, *48*, 513.
- [130] Y.-Q. Lan, S.-L. Li, H.-L. Jiang, Q. Xu, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, *18*, 8076.
- [131] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. rev.* **2009**, *38*, 1315.
- [132] K. Tanaka, S. Oda, M. Shiro, *Chem. comm.* **2008**, 820.
- [133] C. Tan, X. Han, Z. Li, Y. Liu, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16229.
- [134] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7524.
- [135] C. Wang, T. Zhang, W. Lin, *Chem. rev.* **2012**, *112*, 1084.
- [136] Z.-X. Xu, Y.-X. Tan, H.-R. Fu, Y. Kang, J. Zhang, *Chem. comm.* **2015**, *51*, 2565.
- [137] a) F. Xia, M. Pan, S. Mu, R. Malpass-Evans, M. Carta, N. B. McKeown, G. A. Attard, A. Brew, D. J. Morgan, F. Marken, *Electrochim. Acta* **2014**, *128*, 3; b) M. Carta, K. J. Msayib, N. B. McKeown, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5954; c) J. Zhang, J. Jin, R. Cooney, Q. Fu, G. G. Qiao, S. Thomas, T. C. Merkel, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5003.
- [138] M.-J. Lin, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 115.
- [139] A. M. Kendhale, R. Gonnade, P. R. Rajamohanan, H.-J. Hofmann, G. J. Sanjayan, *Chem. Comm.* **2008**, 2541.
- [140] D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, K. Kim, *Angew. Chem. Int. ed.* **2006**, *45*, 916.
- [141] a) H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature*, *1948*, 746; b) A. W. Foster, D. Osman, N. J. Robinson, *The J. biol. chem.* **2014**, *289*, 28095.
- [142] P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, B. Baumgärtner, I. Senkovska, S. Kaskel, G. Sastre, L. van Wüllen, D. Volkmer, *Dalton trans.* **2013**, *42*, 10786.
- [143] L. Sun, C. H. Hendon, M. A. Minier, A. Walsh, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6164.
- [144] H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. B. Charette, *Chem. rev.* **2003**, *103*, 977.
- [145] S.-Y. Liu, X.-L. Qi, R.-B. Lin, X.-N. Cheng, P.-Q. Liao, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5866.
- [146] E. D. Metzger, R. J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, R. C. Dubey, W. Xu, J. T. Miller, M. Dincă, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6654.
- [147] P.-Q. Liao, X.-Y. Li, J. Bai, C.-T. He, D.-D. Zhou, W.-X. Zhang, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11303.
- [148] J. Zhao, Z. Feng, F. E. Huggins, G. P. Huffman, *Energy Fuels* **1996**, *10*, 250.
- [149] Seo, Whang, Lee, Jun, Oh, Jeon, Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982.
- [150] A. S. Rosen, J. M. Notestein, R. Q. Snurr, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3576.
- [151] S. Biswas, M. Tonigold, M. Speldrich, P. Kögerler, M. Weil, D. Volkmer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7424.

- [152] K. Knippen, D. Matuszczyk, M. Kraft, B. Bredenkötter, G. Eickerling, T. Lis, D. Volkmer, M. Stępień, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2021**.
- [153] R. Röß-Ohlenroth, B. Bredenkötter, D. Volkmer, *Organometallics* **2019**, *38*, 3444.
- [154] C. Zhu, Q. Xia, X. Chen, Y. Liu, X. Du, Y. Cui, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7590.
- [155] J. Kong, M. Zhang, A.-H. Duan, J. Zhang, R. Yang, L. Yuan, *J. sep. sci.* **2015**, *38*, 556.
- [156] B. Slater, Z. Wang, S. Jiang, M. R. Hill, B. P. Ladewig, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18322.
- [157] Y. He, B. Wang, R. K. Dukor, L. A. Nafie, *Appl. spectrosc.* **2011**, *65*, 699.
- [158] M. Tonigold, Y. Lu, A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Möllmer, J. Sauer, D. Volkmer, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2011**, *17*, 8671.
- [159] P. Müller, C. Fruit, *Chem. rev.* **2003**, *103*, 2905.
- [160] J. Rubim, I. Gutz, O. Sala, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 571.
- [161] X. Weng, J. E. Baez, M. Khiterer, M. Y. Hoe, Z. Bao, K. J. Shea, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11366.
- [162] D. E. Ortega, R. A. Matute, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 2422.
- [163] A. W. Stubbs, M. Dincă, *Inorg. chem.* **2019**, *58*, 13221.
- [164] A. S. K. Hardtl, *Z. Naturforsch.*, **1957**, 715.
- [165] W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229.
- [166] W. R. Ware, P. T. Cunningham, *J. chem. phys.* **1965**, *43*, 3826.
- [167] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067.
- [168] E. Tanaka, US 6,608,233 B2.
- [169] Lisa Kanschä, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, **2016**.
- [170] Industrial Technology T.R. Welter, WO 2006/019663, **2005**.
- [171] a) C. Kashima, I. Fukuchi, K. Takahashi, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8305; b) C. Kashima, S. Shibata, H. Yokoyama, T. Nishio, *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 773.
- [172] R. Röß-Ohlenroth, K. Knippen, M. Kraft, D. Volkmer, in prep.
- [173] a) Dubbeldam, D.; Calero, S.; Vlugt, T. J.H. iRASPA: GPU-accelerated visualization software for materials scientists. *Mol. Simul.* **2018**, *44*, 653–676.; b) L. Sarkisov, A. Harrison, *Mol. Simul.* **2011**, *37*, 1248.
- [174] K. Knippen, D. Matuszczyk, M. Kraft, B. Bredenkötter, G. Eickerling, T. Lis, D. Volkmer, M. Stępień, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2022**, *28*, e202103480.
- [175] M. Glavinović, F. Qi, A. D. Katsenis, T. Friščić, J.-P. Lumb, *Chem. sci.* **2016**, *7*, 707.
- [176] D. Denysenko, M. Grzywa, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer, *Angew. Chem. Inter. ed.* **2014**, *53*, 5832.
- [177] E. Turgunbajew, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, **2018**.
- [178] D. Denysenko, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2015**, *21*, 8188.
- [179] C. Day, *Phys. Today* **2005**, *58*, 21.
- [180] W.-F. Chen, H.-Y. Lin, S. A. Dai, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2341.
- [181] X. Ma, R. Swaidan, Y. Belmabkhout, Y. Zhu, E. Litwiller, M. Jouiad, I. Pinnau, Y. Han, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3841.
- [182] M. Mizuno, M. Yamano, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3629.
- [183] K.-H. Hellwich, *Stereochemie. Grundbegriffe*, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [184] a) C. Wentrup, W. D. Crow, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 3965; b) W. D. Crow, C. Wentrup, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1026.
- [185] Lisa Kanschä, Masterarbeit, Universität Augsburg, **2021**.
- [186] a) J. P. Naskar, S. Chowdhury, M. G. B. Drew, D. Datta, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 170; b) S.-Z. Zhan, W. Chen, W. Lu, J. Zheng, F. Ding, T. Feng, D. Li, *Inorg. chem.* **2019**, *58*, 1081; c) T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, H. Matsuda, Sh. Akiyama, M. Maekawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2201.

- [187] a) G. A. Ardizzoia, S. Cenini, G. La Monica, N. Masciocchi, A. Maspero, M. Moret, *Inorg. chem.* **1998**, *37*, 4284; b) S.-Z. Zhan, M. Li, J.-Z. Hou, J. Ni, D. Li, X.-C. Huang, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2008**, *14*, 8916.
- [188] B. D. Slater, M. R. Hill, B. P. Ladewig, *J. sep. sci.* **2021**, *44*, 3319.