Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät

Synthese und Charakterisierung neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen mit fluorierten Pyrazolat-Liganden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

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

M. Sc. Julia Christina Fritzsche

Augsburg, Februar 2020

Erstgutachter:	Prof. Dr. Dirk Volkmer
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2020

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis III

Abkürzungsverzeichnis VII

1 Motivation und Aufgabenstellung der Dissertation 1

2 Theoretische Grundlagen 5

2.1 Allgemeines zu Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) 5

2.2 Metall-organische Gerüstverbindungen aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen 17

2.3 Metall-organische Gerüstverbindungen aus Liganden mit N-Donorfunktionen 24

2.4 Metall-organische Gerüstverbindungen mit gemischt funktionellen Liganden 39

2.5 Fluorierte Metall-organische Gerüstverbindungen (FMOFs) 41

3 Experimentalteil 57

3.1 Verwendete Geräte und Verfahren 57

3.1.1 Einkristallstrukturanalyse 58

3.1.2 Pulverdiffraktometrie 59

3.1.3 Sorptionsanalyse 59

3.1.4 Thermogravimetrische Analyse 60

3.1.5 Infrarotspektroskopie 60

3.1.6 UV/Vis-Spektroskopie 60

3.1.7 Optische Mikroskopie 61

3.1.8 Fluoreszenz-Spektroskopie 61

3.1.9 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie 61

3.1.10 Kernspinresonanzspektroskopie 62

3.1.11 SQUID Messungen 62

3.1.12 Heizblöcke 62

3.1.13 Synthesemikrowelle 62

3.1.14 Chromatotron 63

3.1.15 Wasseraufreinigung 63

3.1.16 Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer 63

3.1.17 Elektrospray-Massenspektrometrie 63

3.2 Synthese verschiedener fluorhaltiger Pyrazolatliganden 63

3.2.1 Verwendete Chemikalien 64

3.2.2 Synthese von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (H_2-tfpb) 66
3.2.3 Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc) 68
3.3 Synthese verschiedener fluorhaltiger Pyrazolat-basierter Metall-organischer Gerüstverbindungen 70
3.3.1 Verwendete Chemikalien und Materialien 70
3.3.2 Coordination Framework Augsburg University-4 (CFA-4) 72
3.3.3 Coordination Framework Augsburg University-13 (CFA-13) 74
3.3.4 Coordination Framework Augsburg University-14 (CFA-14) 75
3.3.5 Coordination Framework Augsburg University-15 (CFA-15) 75
3.3.6 Coordination Framework Augsburg University-16 (CFA-16) 76

4 Ergebnisse und Diskussion 77
4.1 Synthese und Charakterisierung der verschiedenen Liganden 77
4.1.1 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (H_2-tfpb) 77
4.1.1.1 Synthese von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol 78
4.1.1.2 Charakterisierung von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol 79
4.1.1.3 Zusammenfassung 90
4.1.2 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc) 91
4.1.2.1 Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat 91
4.1.2.2 Charakterisierung von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat 92
4.1.2.3 Zusammenfassung 98
4.2 Synthese und Charakterisierung verschiedener Metall-organischer Gerüstverbindungen 99
4.2.1 Coordination Framework Augsburg University-4 (CFA-4) 100
4.2.1.1 Synthese von CFA-4 100
4.2.1.2 Charakterisierung von CFA-4 101
4.2.1.3 Zusammenfassung 123
4.2.2 Coordination Framework Augsburg University-13 (CFA-13) 125
4.2.2.1 Synthese von CFA-13 125
4.2.2.2 Charakterisierung von CFA-13 126
4.2.2.3 Zusammenfassung 148
4.2.3 Coordination Framework Augsburg University-14 (CFA-14) 150
4.2.3.1 Synthese von CFA-14 150
4.2.3.2 Charakterisierung von CFA-14 151
4.2.3.3 Zusammenfassung 170
4.2.4 Coordination Framework Augsburg University-15 (CFA-15) 173
4.2.4.1 Synthese von CFA-15 173
4.2.4.2 Charakterisierung von CFA-15 174
4.2.4.3 Zusammenfassung 198
4.2.5 Coordination Framework Augsburg University-16 (CFA-16) 201
4.2.5.1 Synthese von CFA-16 201

4.2.5.2 Charakterisierung von CFA-16 201
4.2.5.3 Zusammenfassung 213

5 Zusammenfassung und Ausblick 215

Anhang und Ergänzungen 223

Abbildungsverzeichnis 284

Schemataverzeichnis 295

Tabellenverzeichnis 296

Literaturverzeichnis 298

Danksagung 309

Publikationen, Workshop- und Konferenzteilnahmen 311

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)
a, b, c	Gitterkonstanten
ATR	*attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion
bbta	Benzolbistriazolat
bdc	1,4-Benzoldicarboxylat
BET	Brunauer-Emmett-Teller
btc	1,3,5-Benzoltricarboxylat
BuLi	Butyllithium
CFA	**C**oordination **F**ramework **A**ugsburg University
COF	*Covalent Organic Framework*, kovalentes organisches Netzwerk
d (NMR)	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DABCO	1,4-Diazabicyclooctan
DEF	*N*,*N*-Diethylformamid
DHP	Dihydropyran
DMAC	*N*,*N*-Dimethylacetamid
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
dmpz	1,4-Dimethylpyrazolat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	Diffuse Reflexions Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
ESI	*electrospray ionization*, Elektrosprayionisation
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
F	Strukturfaktor

F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle
Fbtc	2-Fluoro-1,3,5-Benzoltricarbonsäure
FC	*Field-Cooled*, Feld gekühlte Bedingungen
FINA	*Flurous Isonicotonic acid*, fluorierte Isonikotinsäure
F_{KM}	Kubelka-Munk-Funktion
FMOF	*Fluorous metal-organic framework*, fluoriertes MOF
FT	Fourier-Transform
GC	*gas chromatography*, Gaschromatographie
HKUST-1	***H**ong **K**ong **U**niversity of **S**cience and **T**echnology*
HSAB	***H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases*, harte und weiche (Lewis-)Säuren und Basen
H_4adip	5,5´-Anthracen-9,10-diyldibenzol-1,3-diol
H_3btb	1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol
HdmpzF_6	3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol
H_4-PyC	4-Pyrazolcarboxylsäure
H_2-tfpb	1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol
H_2-tfpc	3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat
H_2-tqpt	6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4‘,5‘:6,7]-chinoxalin[2,3-b][1,2,3]triazol[4,5-i]phenazin
INA	*Isonicotonic acid*, Isonikotinsäure
IR	infrarot
IRMOF	*Isoreticular metal-organic Framework*, isoretikuläres MOF
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Kopplungskonstante
JASRI	Japan Synchrotron Radiation Research Institute
K	Kelvin
L	Neutralligand

LM	Lösemittel
LMCT	*Ligand to Metal Charge Transfer*, Ladungsübertragung vom Liganden auf das Metallzentrum
M	molar
M (NMR)	Multiplett
MBioF	***M**etal-**Bio**molecule **F**ramework*, Metall-Biomolekül Gerüstverbindung
MCP	***M**icroporous **C**oordination **P**olymer*, mikroporöses Koordinationspolymer
MeOH	Methanol
*meso*MOF	**Meso**porous ***M**etal-**o**rganic **F**ramework*, mesoporöse metallorganische Gerüstverbindung
MFU	**M**etal-organic **F**ramework **U**lm University
MFU-4*l*	Metal-organic Framework Ulm University 4 large
MIL	**M**atériaux de l'**I**nstitut **L**avosier
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MOF	***M**etal-**o**rganic **F**ramework*, Metall-organische Gerüstverbindung
MPF	***M**etal-**p**eptide **F**ramework*, Metall-peptid Gerüstverbindung
MS	Massenspektrometrie
m/z	Massenzahl (Masse pro Kernladung)
μ_B	Bohr'sches Magneton
NHPI	*N*-Hydroxyphthalimid
NLDFT	*Non-Local Density Functional Theory*, nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie
NMP	*N*-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	*Nuclear magnetic resonance*, Kernspinresonanz

OLED	*organic light emitting diode*, organische Leuchtdiode
ox	Oxalat ($C_2O_4^{2-}$)
PCN	*Porous Coordination Network*, Poröses Koordinationsnetzwerk
PCP	*Porous Coordination Polymer*, Poröses Koordinationspolymer
pz	Pyrazolat
R	Restwert (Einkristallstrrukturanalyse)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s (NMR)	Singulett
SBU	*secondary building unit*, Sekundärbaustein
SQUID	*superconducting quantum interference device*, supraleitende Quanteninterferenzeinheit
STP	Standardwerte für Druck und Temperatur
SURMOF	*surface mounted metal organic framework*, oberflächenverankertes MOF
t (NMR)	Triplett
t-BuOOH	*tert*-Butylhydroperoxid
TCD	*Thermal conductivity detector*, Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TPO	*Temperature programmed oxidation*, temperaturprogrammierte Oxidation
TsOH	Para-Toluolsulfonsäure
Θ	Diffraktionswinkel
UV/vis/NIR	ultraviolett/sichtbar/nahinfrarot
V	Elementarzellenvolumen

Vgl.	vergleiche
VT	*variable temperature*, temperaturabhängige
V/V	Volumenprozent
w. E.	willkürlich gewählte Einheit
XRPD	*X-ray powder diffraction*, Röntgenpulverdiffraktometrie
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
z.B.	zum Beispiel
ZFC	Zero-*Field-Cooled*, Nullfeld Bedingungen
ZIF	*Zeolitic organic framework*, zeolithisch organisches Netzwerk
ZMOF	*Zeolite-like metal-organic framework*, zeolithartiges MOF

1 Motivation und Aufgabenstellung der Dissertation

Neben Zeolithen, Aktivkohlen und Oxidgelen gehören auch Metall-organische Gerüstverbindungen (englisch: ***M**etal-**O**rganic **F**ramework*; kurz: MOF) zur Klasse der porösen Materialien. Während Zeolithe bereits seit vielen Jahrzehnten für industrielle Anwendungen eingesetzt werden,[1-5] ist das Interesse an MOFs vor allem in den letzten zwanzig Jahren stark gestiegen. Aufgrund ihrer hohen Form- und Temperaturbeständigkeit[6-8] können Zeolithe vermutlich nie komplett durch MOFs ersetzt werden, allerdings werden die industriellen Anforderungen an poröse Materialien immer individueller und spezieller. Durch eine Art Baukastenprinzip bei der Synthese können Porendurchmesser und -formen in MOFs speziell auf die jeweilige Anwendung zugeschnitten werden. Wichtig ist hierbei, dass die organische Komponente mindestens bifunktionalisiert sein muss, um daraus ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen zu können, da es anderenfalls häufig zur Ausbildung von Schichtstrukturen oder ähnlichen zweidimensionalen Strukturen kommt. Zusätzlich ist es möglich die Oberfläche der Porenkanäle in MOFs zu funktionalisieren. Es ist also vorstellbar, dass MOFs in Zukunft neben Zeolithen einen festen Platz in industriellen Anwendungen finden. Denkbar wäre zum Beispiel ein Einsatz in der heterogenen Katalyse, da MOFs eine hochkristalline Struktur und somit ein definiertes Porensystem aufweisen, bei dem die katalytisch aktiven Metallzentren homogen über das Netzwerk verteilt vorliegen und frei zugänglich sind.[9,10] MOFs können im Vergleich zu Zeolithen eine höhere Stoffmenge (pro Masse MOF) adsorbieren, was auch einen Einsatz als Adsorbens denkbar macht.[11-14]

Der Begriff „metal-organic framework“ wurde erstmals im Jahr 1995 von Yaghi *et al.* in einer Publikation verwendet.[15] Seitdem nimmt die Zahl an Veröffentlichungen zum Thema MOFs Jahr für Jahr zu. Allein im Jahr 2018 wurden 5444 Publikationen mit dem Suchbegriff MOF bei Scifinder gefunden (Stand 27.02.2019).[i]

[i] https://origin-scifinder.cas.org

Anfangs wurden MOFs hauptsächlich als potentielle Gasspeicher, beispielsweise für Wasserstoff und Methan,[16-22] untersucht. Schnell wurde jedoch klar, dass MOFs neben der Verwendung als Speichermaterialien noch für weitere Bereiche von Interesse sind. Durch den sogenannten „Molekularsieb-Effekt“ eignen sie sich zur Auftrennung und Aufreinigung von Gasgemischen.[23-26] Potentielle Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren oder funktionellen Gruppen mit kleinen Molekülen machen die Verwendung von MOFs wie schon beschrieben in der Katalyse denkbar.[27-30] Auch in der Sensorik könnten MOFs eine entscheidende Rolle spielen.[31,32] Hier könnte beispielsweise Gasanalytik mit fluoreszierenden MOFs betrieben werden, bei welchen es durch Wechselwirkung mit Gasmolekülen zu einer Auslöschung der Fluoreszenz (Quenching) kommt.[33-36] Auch eine potentielle Anwendung von MOFs als OLEDs wäre denkbar. In den letzten Jahren ist außerdem das Interesse an MOFs mit speziellen Eigenschaften, wie beispielsweise leitfähige MOFs, gestiegen.[37-40] Das breite Feld an möglichen Anwendungsgebieten für MOFs ist zu groß, um es im Rahmen dieser Arbeit detailliert zu besprechen. Es soll vielmehr ein Einblick gegeben werden, wie vielseitig einsetzbar MOFs sein könnten.

Wie bereits erwähnt können die Porengröße sowie die Form der Kanäle durch die Wahl der verwendeten organischen Liganden angepasst werden. Zusätzlich ist es möglich die Liganden zu funktionalisieren und dadurch gezielt Wechselwirkungen zwischen dem MOF und kleinen (Gas)Molekülen zu beeinflussen. Eine Möglichkeit der Funktionalisierung ist der Einbau von fluorhaltigen Spezies in die Netzwerke. Die Familie der fluorierten Metall-organischen Gerüstverbindungen (kurz FMOFs) stellt hierbei eine spezielle Untergruppe der MOFs dar, welche aufgrund ihrer stark hydrophoben Anteile oft besondere chemische und physikalische Eigenschaften aufweist. Denkbare Anwendungen für fluorierte MOFs liegen aufgrund ihrer häufig selektiven Adsorption sowie ihrer meist herausragenden Wasserstabilität beispielsweise in der Aufreinigung von Öl-Wasser-Gemischen oder Gasgemischen, Gasspeicherung, Sensorik, Katalyse, als Korrosionsschutz oder als Wasserabweiser vor. Obwohl das erste fluorierte MOF bereits 2004 publiziert wurde[41] ist die Anzahl der Publikationen zu diesem Thema bis heute überschaubar. Neben einigen Publikationen gibt es bisher lediglich zwei Reviews über diese Verbindungsklasse.[42,43]

Die Arbeitsgruppe von Professor Volkmer ist spezialisiert auf die Synthese und Entwicklung neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen, welche aus stickstoffbasierten

Liganden aufgebaut sind. MOFs aus Liganden mit N-Donorfunktionen zeigen häufig eine höhere chemische und thermische Stabilität als diejenigen, die beispielsweise aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut sind. Zu den bisher bekanntesten Verbindungen der Arbeitsgruppe zählen die kobalthaltigen Verbindungen MFU-1 und MFU-2, welche aus einem pyrazolathaltigen Liganden synthetisiert wurden, sowie die MFU-4-Familie, eine Gruppe an triazolathaltigen MOFs.[44-50] Vor Allem Cu^{I}-MFU-4*l* ist sehr stabil gegen thermische sowie hydrolytische Zersetzung und besitzt ungesättigte, reaktive und frei zugängliche Metallzentren.[49,51] Das MOF zeigt komplett reversible Chemisorption von kleinen Gasmolekülen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff und bildet zusätzlich stabile Komplexe mit Kohlenstoffmonoxid und Ethen aus, Methan bindet dagegen nicht an das Netzwerk.[49,51] An diesem Beispiel wird deutlich, wie hoch das Potential von MOFs mit frei zugänglichen, reaktiven Cu^{I} Zentren für verschiedenste praktische Anwendungen ist. Da die Cu^{I}-Zentren in Cu^{I}-MFU-4*l* durch eine mehrstufige Austauschreaktion generiert werden, welche nicht vollständig stattfindet, befinden sich insgesamt zu wenig reaktive Cu^{I} Zentren in der Struktur.[49,51] Interessant für spätere Anwendungen in der Redoxkatalyse und zur Aktivierung kleiner Moleküle (z.B. Sauerstoff) sind kupferhaltige MOFs mit $[Cu_n(pz)_n]$-Einheiten, da die linearen zweifach koordinierten Cu^{I}-Zentren häufig ein spezielles Redoxverhalten zeigen. Ein Grund hierfür ist die strukturelle und funktionelle Ähnlichkeit zu natürlich vorkommenden Enzymen, wie beispielsweise Oxidasen und Oxygenasen.[52,53] Dieses Thema wird in den theoretischen Grundlagen (Abschnitt 2.3) genauer erläutert. Ein Ziel der Arbeitsgruppe Volkmer ist somit die Synthese und Untersuchung weiterer stabiler kupferhaltiger MOFs aus pyrazolathaltigen Liganden. Der Fokus liegt hier auf der Entwicklung neuer Netzwerke die einen hohen Anteil frei zugänglicher, aktiver Metallzentren besitzen und gleichzeitig thermisch und chemisch stabil sind um deren Einsatz in der Redoxkatalyse und zur Aktivierung von Sauerstoff in weiteren Studien zu untersuchen.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist daher die Synthese und Charakterisierung von stickstoffhaltigen MOFs, welche aus den fluorierten Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (H_2-tfpb) bzw. 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc) aufgebaut sind und möglichst offene, ungesättigte und reaktive Metallzentren enthalten. Die Entwicklung neuer FMOFs bringt bis heute einige Herausforderungen mit sich, da es häufig zur Ausbildung unerwarteter und unvorhergesehener Strukturen kommt. Aus diesem Grund sollen im Rahmen dieser Arbeit des Weiteren neue fluorierte Materialien entwickelt und charakterisiert werden, an welchen zunächst

Grundlagenforschung betrieben wird, um die zugrundeliegenden Systeme zu verstehen und in weiteren Arbeiten zu vertiefen.

2 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten folgen zunächst einige allgemeine theoretische Grundlagen zu Metall-organischen Gerüstverbindungen, anschließend werden Besonderheiten und spezielle Eigenschaften von MOFs aus Liganden mit N-Donorfunktionen bzw. Carboxylat-Donorfunktionen präsentiert. Zudem werden in Abschnitt 2.4 auch MOFs vorgestellt, welche aus gemischt funktionellen Liganden aufgebaut sind. Hierbei werden jeweils verschiedene Literaturbeispiele aufgeführt und deren potentielle Anwendungsgebiete erläutert. In Abschnitt 2.5 des Theorieteils wird schließlich die Familie der fluorierten Metall-organischen Gerüstverbindungen (kurz FMOFs) erläutert, eine spezielle Untergruppe der MOFs mit besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

2.1 Allgemeines zu Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs)

In der Werkstofftechnik werden poröse Feststoffe gemäß der Definition durch die International Union of Pure and Applied Chemistry (kurz: IUPAC) durch ihre spezifischen Porengrößen in drei Gruppen klassifiziert.[54] Je nachdem welche Porenweiten die Verbindungen aufweisen, wird nach mikroporösen (Porenweite < 2 nm), mesoporösen (Porenweite 2-50 nm) oder makroporösen (Porenweite > 50 nm) Materialien unterschieden. Neben Zeolithen, Aktivkohlen und Oxidgelen gehören auch Metall-organische Gerüstverbindungen (englisch: ***M**etal-**O**rganic **F**ramework*; kurz: MOF) zur Klasse der porösen Materialien. Im Labormaßstab decken MOFs bereits jetzt ein sehr breites Anwendungsfeld ab. Einige Anwendungen werden im Verlauf dieser Arbeit detaillierter vorgestellt, zunächst folgt jedoch eine allgemeine Einführung in die Klasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen.

Obwohl mittlerweile seit über 25 Jahren intensiv an MOFs geforscht wird, ist der Begriff „*metal-organic framework*“ (MOF) keine allgemeingültig festgelegte Definition für diese Materialklasse. Vielmehr gibt es eine Vielzahl von Benennungen von organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Die Abkürzungen PCP (englisch: *Porous Coordination Polymer*) und PCN (englisch: *Porous Coordination Network*) stehen dem Begriff MOF hierbei am Nächsten. Eine Auswahl verschiedener Klassen zwei- und dreidimensionaler potentiell poröser Gerüstverbindungen ist in Tabelle 1 zusammenge-

fasst. Zusätzlich zu den gängigen Abkürzungen der gelisteten Verbindungen sind auch jeweils Beispiele aus der Literatur aufgeführt.

Tabelle 1 Auswahl verschiedener Klassen zwei- und dreidimensionaler potentiell poröser Gerüstverbindungen.

Abkürzung	Bedeutung	Beispiele
IRMOF	Isoreticular metal-organic framework	IRMOF-16[55]
MBioF	Metal-biomolecule framework	Bio-MOF-11[56]
MCP	Microporous coordination polymer	MCP 3[57]
*meso*MOF	Mesoporous MOF	*meso*MOF-1[58]
MOF	Metal-organic framework	MOF-5,[59] MOF-177[60]
MPF	Metal-peptide framework	MPF-2[61]
PCN	Porous coordination network	PCN-1[62]
PCP	Porous coordination polymer	PCP-1[63]
SURMOF	Surface mounted metal-organic framework	SURMOF-2[64]
ZIF	Zeolitic imidazolate framework	ZIF-1[65]
ZMOF	Zeolite-like metal-organic framework	*rho*-ZMOF[66]

Für Metall-organische Gerüstverbindungen gibt es keine einheitliche Nomenklatur. Neue Verbindungen haben somit keine systematisch fortlaufende Nummer, dadurch fällt es schwer eine genaue Aussage zu treffen, wie viele verschiedene MOFs weltweit bisher publiziert wurden. Ähnlich wie bei Zeolithstrukturen, werden auch für die Benennung von MOFs häufig Abkürzungen der Labore oder der Universität im Namen verwendet, welche mit fortlaufenden Nummern versehen werden.

Auch wenn Yaghi zu den bedeutendsten Wissenschaftlern rund um das Thema MOFs gehört ist er nicht der Einzige der dazu beigetragen hat, dass Anfang der 1990er Jahre die Arbeit auf diesem Gebiet und das Interesse an Metall-organischen Gerüstverbindungen rasant zunahm. Neben Omar M. Yaghi[15,59] haben auch Bernard F. Hoskins und Richard Robsen,[67-69] Jeffrey S. Moore[70,71], Michael J. Zaworotko[72] und

Susumu Kitagawa[73] bereits Ende der 1980er und Anfang der 1990er Jahre einige interessante Publikationen über kristalline Koordinationspolymere veröffentlicht.

Bei Metall-organischen Gerüstverbindungen handelt es sich um kristalline Koordinationsnetzwerke. Die Kombination von organischen Linkermolekülen mit anorganischen Komponenten wie Metallzentren oder –clustern führt zum Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks. Wichtig ist hierbei, dass die organische Komponente mindestens bitopisch, d. h. mit zwei koordinationsfähigen Funktionsgruppen ausgestattet sein muss, um daraus ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen zu können, anderenfalls kommt es häufig zur Ausbildung von Beispielsweise Schichtstrukturen.

Anfangs wurden MOFs hauptsächlich aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen synthetisiert. Zu den bekanntesten Verbindungen zählen HKUST-1[74] und MOF-5,[59] auch bekannt als IRMOF-1,[55] an welchen bis heute weiter geforscht wird.[75-78] Ein großer Nachteil der MOFs, welche aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut sind, liegt in der geringen Stabilität vieler Verbindungen (vor allem derer, die aus späten Übergangsmetallen aufgebaut sind), da diese häufig empfindlich gegen Hydrolyse und Solvolyse sind.[79,80] Zusätzlich weisen diese MOFs meist nur eine geringe thermische Stabilität auf, was mögliche industrielle Anwendungen wie beispielsweise den Einsatz in der Gasphasenkatalyse erschwert, da der Transfer von Protonen häufig erst bei hohen Temperaturen stattfindet. Aus diesem Grund wurden neben den Carboxylatliganden weitere organische Moleküle auf ihre Tauglichkeit als potentielle MOF-Linker untersucht und so systematisch neue MOFs entworfen. Hierbei stellte sich rasch heraus, dass vor Allem späte Übergangsmetalle mit N-Donorliganden (Azolate) stabilere Gerüste als mit O-Donorliganden bilden.[79,80]

Erklären lässt sich diese Beobachtung unter Anderem mittels der sogenannten „Irving-Williams Reihe“. Die Chemiker Harry Munroe Napier Hetherington Irving und Robert Joseph Paton Williams veröffentlichten 1948 eine Studie in der Zeitschrift Nature über Stabilitäten von Komplexen zweiwertiger Übergangsmetallionen der vierten Periode mit verschiedenen Liganden.[81] Unabhängig davon welcher Ligand eingesetzt wurde, konnte bei allen Komplexen stets eine Zunahme der Stabiliät von Mangan über Eisen, Cobalt und Nickel bis zu Kupfer und schließlich eine Abnahme zu Zink beobachtet werden. Aus diesen Beobachtungen konnte schließlich die, nach den Entdeckern benannte, Irving-Williams-Reihe definiert werden, aus der die Stabilität von Metall-Komplexen abgeschätzt werden kann[82]:

Ba(II) < Sr(II) < Ca(II) < Mg(II) < Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)

Weiteren Untersuchungen von Komplexen aus 3d-Übergangsmetallen zeigen, dass es abhängig von der Art des Liganden starke Unterschiede in den Stabilitäten gibt. Während die Stabilität von Eisenkomplexen aus O-Donor-Liganden vergleichbar ist mit der aus N-Donor-Liganden, weisen vor Allem späte Übergangsmetall-Komplexe aus Co(II), Ni(II) oder Cu(II) mit Azolat-Liganden deutlich höhere Komplexstabilitäten auf als analoge Carboxylat-Komplexe. Diese Beobachtung lässt sich auch auf Gerüstverbindungen übertragen.[82]

Die höhere Hydrolyse- und Solvolyse-Stabilität von MOFs aus N-Donor-Liganden gegenüber denen aus O-Donor-Liganden lässt sich aufgrund der vorliegenden Bindungslängen erklären: Die Bindungslänge zwischen N-Donor-Ligand und Metallzentrum ist kürzer als die zwischen O-Donor-Ligand und Metallzentrum, wodurch die Metallzentren für Lösemittel schwerer zugänglich sind und somit die Stabilität erhöht ist.[79,80,83]

Nach dem „Hard and Soft Acids and Bases"-Konzept (kurz: HSAB-Konzept) kann schließlich auch ein Unterschied in der thermischen Stabilität verschiedener Verbindungen erklärt werden: Das HSAB-Konzept wurde 1963 vom amerikanischen Chemiker Ralph G. Pearson veröffentlicht und basiert auf der Reaktivität von Lewis-Basen und Lewis-Säuren.[84] Demnach bilden weiche Lewis-Säuren mit weichen Lewis-Basen sowie harte Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen stabile Verbindungen aus. Azolat-Liganden sind weicher als Carboxylat-Liganden weshalb sich stärkere Bindungen zwischen Azolat-Liganden und weichen Metallzentren wie beispielsweise Cu(I) ausbilden als zwischen analogen Carboxylat-Verbindungen.[79]

Zur Klassifizierung der Kristallstrukturen in MOFs wurden von Yaghi *et al.* sogenannte „*Secondary Building Units*" (englisch: sekundäre Baueinheit; kurz: SBU) definiert.[85] Unter einer SBU versteht man eine geometrische Baueinheit mit der sich die Kristallstruktur von MOFs vereinfacht beschreiben lässt. Diese Baueinheiten setzen sich aus Metallkationen oder mehratomigen Metallclustern im Zentrum und den organischen Linkeranknüpfungen zusammen. Dabei ist zu beachten, dass eine SBU nicht mit dem Begriff der Elementarzelle gleichgesetzt werden darf. Yaghi unterscheidet zwischen anorganischen und organischen SBUs.[85,86] In Abbildung 1 sind exemplarisch verschiedene SBUs dargestellt, welche in Carboxylat-MOFs auftreten.[86] Bei dieser Art von Ligand verbrücken die Sauerstoffatome des Carboxylatrestes mit den Metallzentren. Auf der linken Seite (Abbildung 1a-e) sind verschiedene anorganische Baueinheiten gezeigt.

Die Metall-Sauerstoff-Polyeder sind in blau dargestellt. Daneben sind in rot die jeweiligen anorganischen SBUs abgebildet. Hierfür werden die Kohlenstoffatome der Carboxylatliganden als Polyeder bzw. Polygone verbunden. Analog lassen sich auch die SBUs aus den jeweiligen organischen Einheiten bilden. Hieraus lassen sich wiederum die organischen SBUs als grüne Polygone bzw. Polyeder darstellen. Durch diese SBUs können nun sowohl MOF-Topologien für entstehende Netzwerke vorhergesagt werden, als auch bereits existierende Netzwerke vereinfacht dargestellt werden.

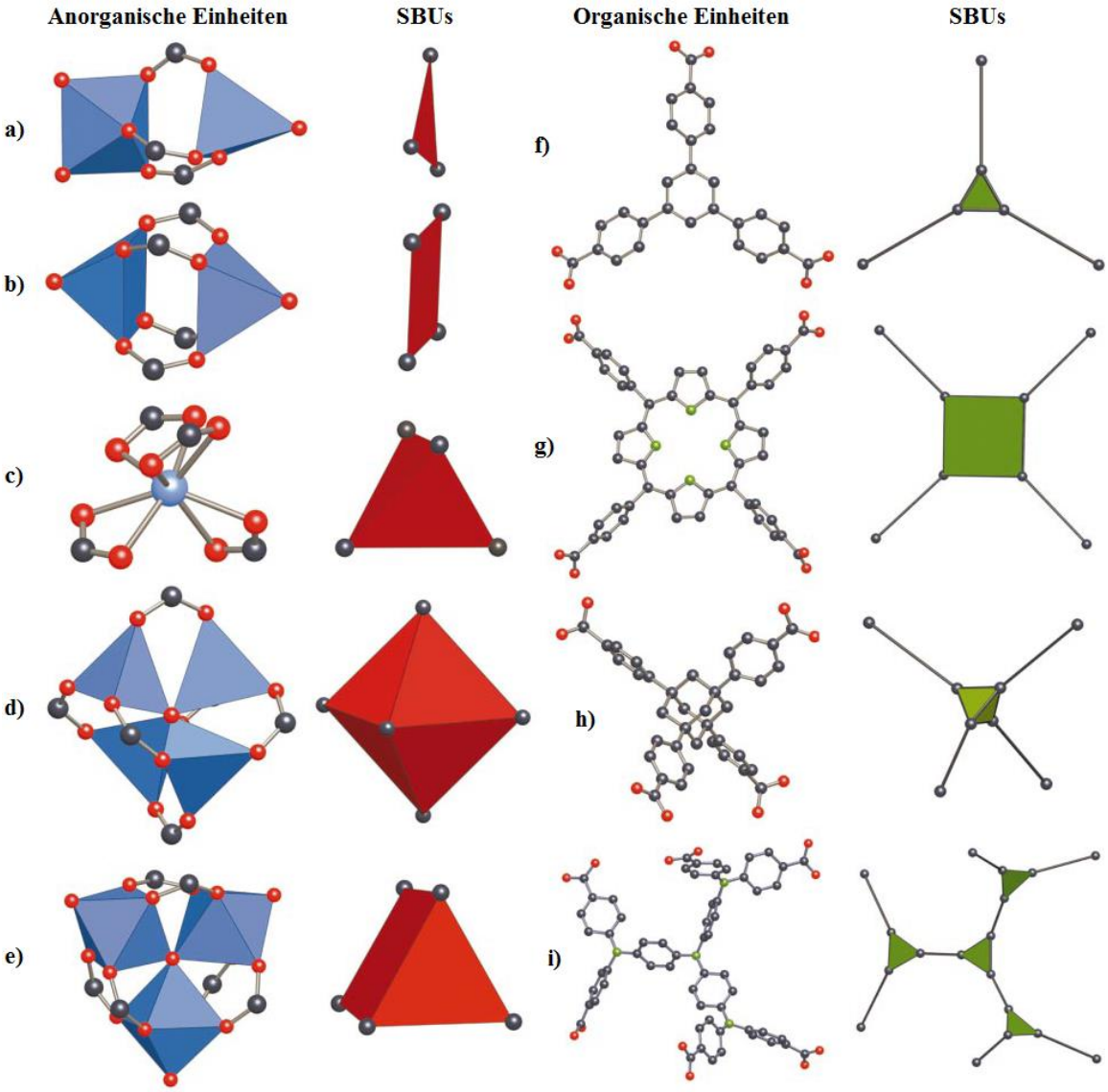


Abbildung 1 Beispiele verschiedener SBUs: (a-e) anorganische Baueinheiten und daraus resultierende SBUs (rot); (f-i) organische Baueinheiten und daraus resultierende SBUs (grün); Sauerstoffatome: rote Kugeln, Kohlenstoffatome: graue Kugeln, Stickstoffatome: grüne Kugeln; [modifiziert nach [86]].

Neben den geometrisch einfachen, räumlich getrennten SBUs gibt es auch MOFs mit unendlichen SBUs. Diese werden als „rod SBUs“ (rod: englisch für Stab) bezeichnet. Auch hier war es Yaghi, der anschaulich demonstrierte, wie sich solche rod SBUs aufbauen und dass sich auch hieraus stabile Netzwerke mit permanenter Porosität ausbilden lassen.[87,88] In Abbildung 2 sind Strukturausschnitte von MIL-74 dargestellt. Das MOF hat die Zusammensetzung VO(bdc) (bdc: 1,4-Benzoldicarboxylat) und weist unendliche Sauerstoff-Vanadium-Ketten innerhalb der Struktur auf.[89] Abbildung 2a und b zeigt die anorganische Baueinheit von MIL-74, wobei die aufgespannten Metall-Sauerstoff-Oktaeder in blau dargestellt sind. Werden die Kohlenstoffatome der Carboxylatliganden verbunden, bildet sich die in Rot abgebildete anorganische SBU als unendliche Zickzack-Kette aus. In Abbildung 2c ist das dreidimensionale, kristalline Netzwerk dargestellt, welches sich ausbildet, wenn die einzelnen anorganischen SBUs durch organische Linker miteinander verknüpft werden.[87]

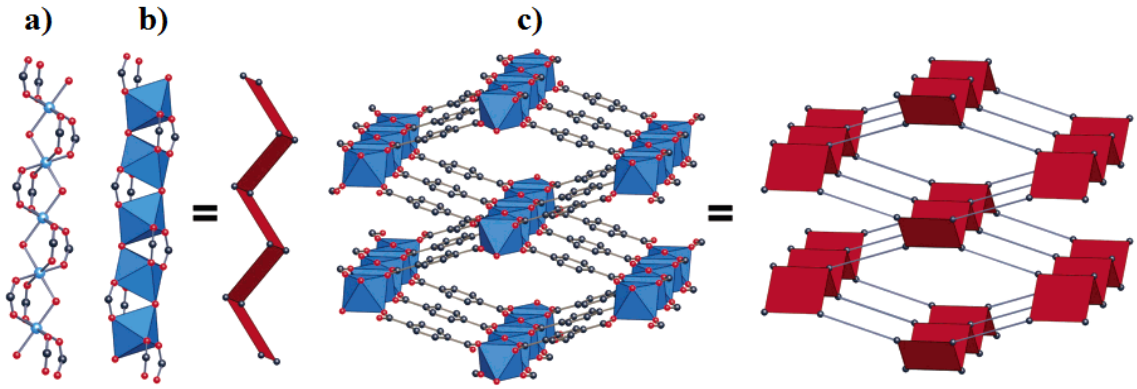
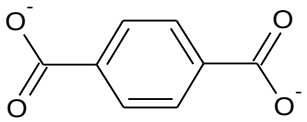
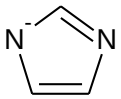
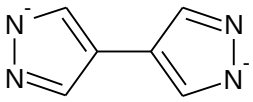
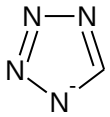
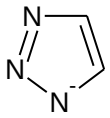


Abbildung 2 MIL-74 als Beispiel einer rod SBU: (a,b) anorganische Baueinheit und daraus resultierende SBU (rot); (c) Verknüpfung der anorganischen Baueinheiten durch organische Linker und daraus resultierendes dreidimensionales Netzwerk, vereinfacht dargestellt durch unendliche SBUs; Sauerstoffatome: rote Kugeln, Kohlenstoffatome: graue Kugeln, Vanadiumatome: hellblaue Kugeln. [modifiziert nach [87]]

In Tabelle 2 ist eine Auswahl verschiedener organischer MOF-Liganden zusammengefasst. Durch Ausbildung einer koordinativen Bindung zwischen den jeweiligen funktionellen Gruppen und einer anorganischen Komponente können hieraus MOFs synthetisiert werden. Neben Carboxylateinheiten werden beispielsweise Azolat-, Sulfonat- oder Phosphonateinheiten in organische Liganden eingeführt um daraus später MOFs zu synthetisieren. Die Azolate umfassen hierbei die Familie der organischen Liganden mit N-Donorfunktionen und beinhalten Pyrazolate, Triazolate (unterschieden in 1,2,3-Triazol und 1,2,4-Triazol), Imidazole und Tetrazole. In Tabelle 2 sind jeweils einfache organische Einheiten dargestellt. Durch Kombination von mindestens zwei dieser Gruppen an

ein organisches Molekül ist es durch eine Art Baukastenprinzip theoretisch möglich daraus jeden beliebigen Liganden herzustellen. Hierbei kann es sich entweder um zwei gleiche oder um verschiedene Gruppen handeln. Die organischen Liganden können hierbei linear vorliegen oder in Form von gewinkelten, trigonalen oder tetraedrischen Bausteinen in dem MOF-Netzwerk verbaut werden (vgl. Abbildung 3).

Tabelle 2 Auswahl verschiedener funktioneller Gruppen zur Darstellung von MOFs (links) sowie mögliche bitopische Linker zur Konstruktion von MOF-Strukturen.

Funktionelle Gruppe	Beispiel
Carboxylat	 1,4-Benzoldicarboxylat[59]
Imidazolat	 Imidazolat[65]
Pyrazolat	 4,4´-Bispyrazolat[90]
Tetrazolat	 Tetrazolat[91]
Triazolat	 z.B.:1,2,3-Triazolat[92]

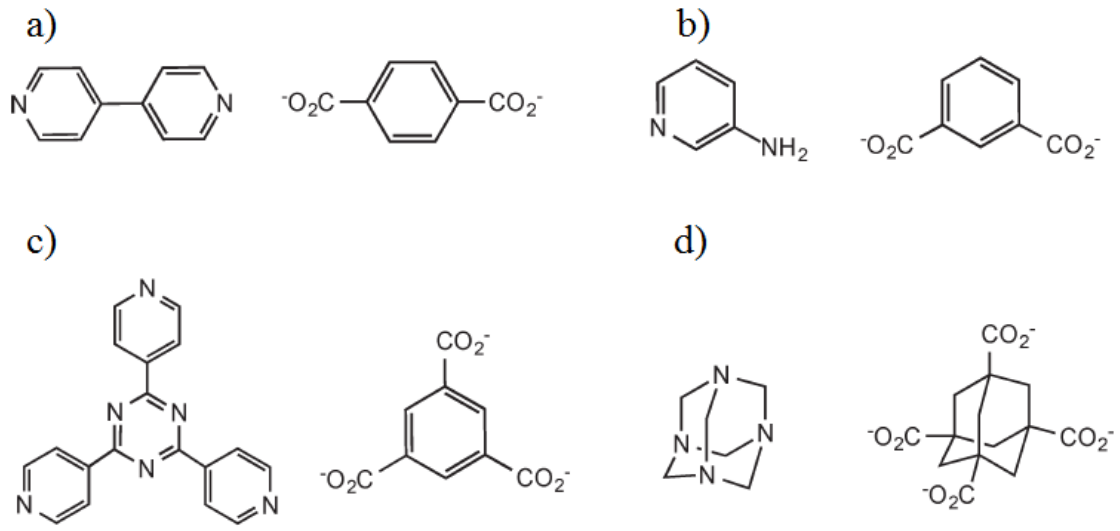


Abbildung 3 Mögliche Geometrien verschiedener Liganden: a) linear; b) gewinkelt; c) trigonal; d) tetraedrisch. [modifiziert nach [93]]

Wie bereits erwähnt können die Porengröße sowie die Form der Kanäle durch die Wahl der verwendeten funktionellen Gruppen und die Länge der organischen Liganden angepasst werden. Ein interessantes Beispiel ist in Abbildung 4 dargestellt. Yaghi *et al.* haben 1999 zunächst MOF-5 synthetisiert.[59] Die SBU von MOF-5 besteht aus tetraedrischen $[Zn_4O]^{6+}$ Clustern (blaue Polyeder in Abbildung 4), welche durch Terephthalsäureliganden miteinander verknüpft sind. Dadurch bildet sich ein kubisches dreidimensionales Netzwerk aus. Durch die Verwendung von unterschiedlichen linearen Carboxylatliganden konnten Yaghi *et al.* anschließend eindrucksvoll zeigen, wie sich die Porengröße abhängig von der räumlichen Ausdehnung des organischen Liganden variieren lässt, während die eigentliche Verknüpfungseinheit von MFU-5 erhalten bleibt.[55] Diese Verbindungen, welche trotz unterschiedlicher organischer Liganden dieselben Verknüpfungseinheiten und gleiche SBUs aufweisen, werden als isoretikuläre MOFs (kurz: IRMOFs) bezeichnet. Yaghi *et al.* synthetisierten und charakterisierten insgesamt 16 Derivate von MOF-5 (bezeichnet als IRMOF-1 bis -16), welche durchgehend stabile, poröse Netzwerke ausbilden. Es ist allerdings nicht möglich die Porengröße beliebig groß einzustellen, irgendwann kommt es zur sogenannten Interpenetration. Hierbei durchdringen sich zwei oder mehrere unabhängige Netzwerke gegenseitig, wodurch die Porosität meist stark abnimmt. Solche interpenetrierten Verbindungen stellen beispielsweise IRMOF-9, IRMOF-11, IRMOF-13 und IRMOF-15 dar.[55]

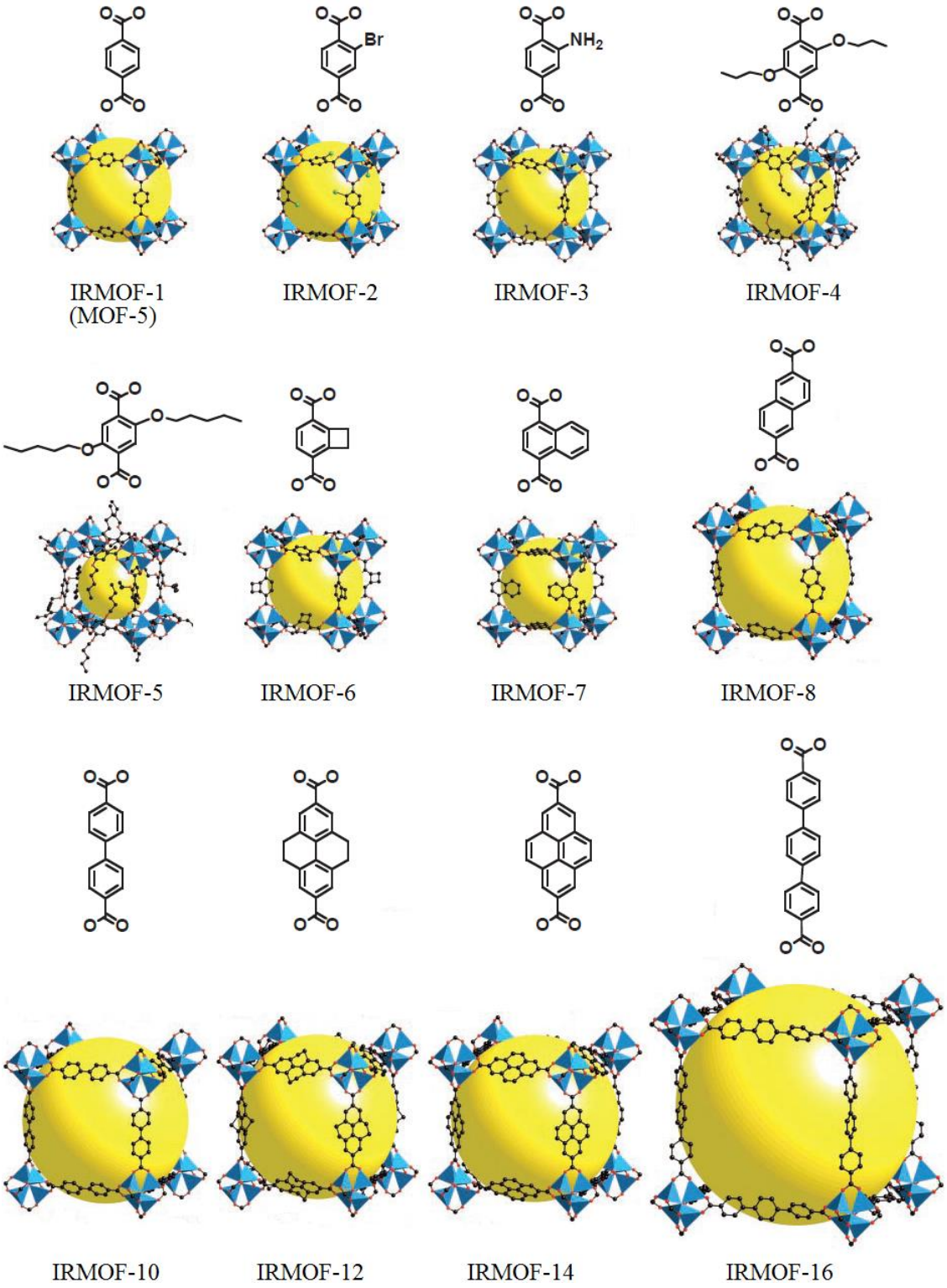


Abbildung 4 Verschiedene IRMOFs von MOF-5 und die dazugehörigen organischen Liganden. Die gelben Kugeln veranschaulichen die maximalen Porendurchmesser. [modifiziert nach [55]]

Nach den verschiedenen Derivaten von MOF-5 konnten Yaghi *et al.* außerdem anhand verschiedener Derivate von Mg-MOF-74 demonstrieren, dass es durch Verlängerung der organischen Liganden möglich ist, systematisch den Porendurchmesser zu vergrö-

ßern. Zunächst wurde Zn-MOF-74 synthetisiert.[87] Bei Zn-MOF-74 handelt es sich um ein zinkhaltiges MOF, aufgebaut aus dem Liganden 2,5-Dihydroxybenzol-1,4-Dicarbonat (Abbildung 5I). Eine isostrukturelle Struktur lässt sich auch mit Magnesium anstelle von Zink synthetisieren.[94,95] Das Netzwerk von MOF-74 weist eindimensionale hexagonale Kanäle auf. Yaghi *et al.* synthetisierten einige IRMOFs von Mg-MOF-74 Derivativen.[96] Hierfür gingen sie zunächst vom Liganden 2,5-Dihydroxybenzol-1,4-Dicarbonat aus und erweiterten die organische Baueinheit pro IRMOF jeweils um einen weiteren Phenylenring. Die entstandenen isoretikulären MOFs werden als IRMOF-74-n (n = I-VII; IX; XI) bezeichnet und die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Es bilden sich stabile Netzwerke mit permanenter Porosität aus. Durch die Koordination der Metallzentren an die Carboxyl- und ortho-positionierten Hydroxylfunktionen des organischen Liganden kommt es innerhalb der isoretikulären Strukturen zur Ausbildung einer kurzen Achse welche in allen Verbindungen beibehalten wird. Schräg zu dieser Achse ordnen sich die verschieden großen organischen Linkeranteile an. Die Kanäle der Gerüstverbindungen verlaufen entlang der Richtung der kurzen Achse. Durch diese räumliche Anordnung kann eine Interpenetration unabhängig von der Länge des organischen Linkers verhindert werden. Anhand dieser beeindruckenden Studie konnte gezeigt werden, dass der Porendurchmesser von anfangs 14 Å (IRMOF-74-I) bis zu einem Durchmesser von 98 Å wächst (IRMOF-74-XI).

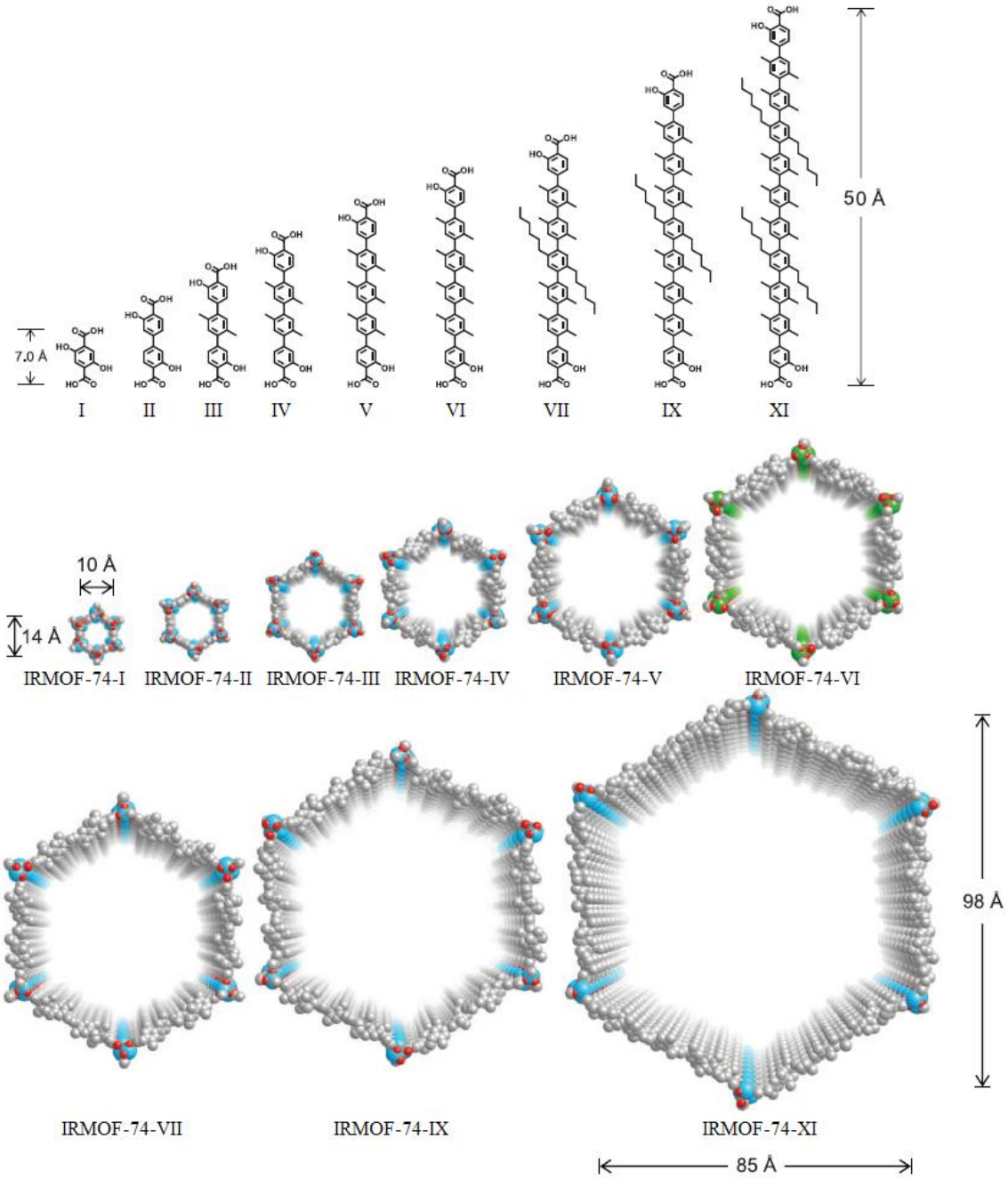


Abbildung 5 Ausschnitte aus Kristallstrukturen verschiedener IRMOFs von MOF-74 und die dazugehörigen organischen Liganden. [modifiziert nach [96]]

Anhand der gezeigten Beispiele wird deutlich, dass sich durch eine Vielzahl an verschiedenen Variationen für organische Linkermoleküle und durch eine große Variabilität an möglichen Metallsalzen und –clustern, eine nahezu unendliche Strukturvielfalt für Metall-organischen Gerüstverbindungen ergibt. Einige sind in den letzten 23 Jahren erfolgreich synthetisiert und charakterisiert worden, trotzdem bietet das Forschungsgebiet weiterhin die Möglichkeit systematisch neue Strukturen zu entwickeln und zu entdecken.

Bei der Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen müssen verschiedene Bedingungen erfüllt werden. Das synthetisierte Produkt muss zur Charakterisierung phasenrein und hoch kristallin vorliegen, zusätzlich sollte die Synthese eine hohe Ausbeute kombiniert mit einer möglichst kurzen Reaktionszeit aufweisen.

Am Häufigsten werden MOFs unter solvothermalen Bedingungen in einem Heizblock hergestellt oder in einer Mikrowelle synthetisiert. Hierfür werden Metallsalz und Ligand in einem geeigneten Lösemittel gelöst, bevor das Reaktionsgefäß verschlossen wird. In der Regel werden meist polare Lösemittel wie Formamide, Alkohole, Wasser oder ein Gemisch davon verwendet. Falls nötig kann eine Hilfsbase wie beispielsweise 2,6-Lutidin oder Triethylamin zur Reaktionslösung gegeben werden. Solvothermalsynthesen im Heizblock finden bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösemittels statt und dauern mehrere Stunden bis hin zu einigen Tagen. Die Menge des verwendeten Lösemittels sowie die Reaktionstemperatur haben Einfluss auf den Druck, der sich im Reaktionsgefäß ausbildet. Bei Synthesen im Heizblock sollte der Druck in der Regel unterhalb von 10 bar liegen, in der Mikrowelle kann ein Maximaldruck von 20 bar erzeugt werden. Falls für spezielle Synthesen ein höherer Druck benötigt wird, kann die Synthese auch in Teflon- oder Stahlautoklaven durchgeführt werden.

Um die hohe spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der MOFs zugänglich zu machen muss nach der Synthese zunächst das Lösemittel aus den Poren entfernt werden. Hierzu werden die Proben im Hochvakuum oder im Gasstrom bei erhöhter Temperatur getrocknet.

Die Struktur neuer, unbekannter MOFs wird meist mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Hierfür werden Kristalle mit einer Kantenlänge von mindestens 35 µm oder größer benötigt, welche unter solvothermalen Bedingungen im Heizblock synthetisiert wurden. In der Mikrowelle hergestellte Kristalle sind in der Regel deutlich kleiner. Oft müssen Produktlösungen aus Mikrowellenansätzen zentrifugiert und anschließend abdekantiert werden, während die Lösungen der Solvothermalsynthesen einfach in Büchnertrichtern abfiltriert werden können. Ein großer Vorteil der Mikrowellensynthese gegenüber der Synthese im Heizblock liegt in der reduzierten Reaktionszeit. Während Heizblocksynthesen oft mehrere Tage dauern, weisen Mikrowellensynthesen eine deutlich kürzere Reaktionszeit von nur wenigen Minuten auf. Mikrowellensynthesen sind also vor allem für bereits bekannte Verbindungen von Vorteil, wenn innerhalb kurzer

Zeit eine gewisse Menge an homogener Substanz benötigt wird, ohne dass eine minimale Kristallgröße eingehalten werden muss.

Neben der Synthese in Heizblock, Autoklav oder Mikrowelle gibt es auch einige speziellere Möglichkeiten zur MOF-Synthese, welche jedoch deutlich weniger verbreitet sind. MOFs können beispielsweise elektrochemisch,[97-99] mit Hilfe von Ultraschall[100,101] oder in einer Kugelmühle[102-105] synthetisiert werden. Diese Synthesebedingungen werden hier nicht weiter erläutert, da alle in dieser Arbeit vorgestellten MOFs unter solvothermalen Bedingungen im Heizblock oder mittels Mikrowellensynthese zugänglich sind.

2.2 Metall-organische Gerüstverbindungen aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen

In der Literatur gibt es eine Vielzahl an Beispielen für MOFs, welche aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut sind. Die Liganden können dabei zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen, meist an ein konjugiertes π-Elektronensystem gebunden. In Abbildung 6 sind verschiedene Carboxylatliganden dargestellt. Aus Terephthalsäure (H_2bdc, Abbildung 6a) lassen sich durch Variation der Reaktionsbedingungen beispielsweise MIL-53[106] oder MOF-5[59] synthetisieren. Das kupferhaltige HKUST-1,[74] eine der bekanntesten MOF-Strukturen, wird aus dem trifunktionellen Liganden 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc, Abbildung 6b) ausgebildet. Eine ausführliche Strukturbeschreibung ist im folgenden Kapitel zu finden. Ein weiteres bekanntes trifunktionelles MOF ist die Verbindung MOF-177.[60] Dieses Netzwerk ist aus dem Liganden 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol (H_3btb), einer Erweiterung des Liganden H_3btc um drei Benzolringe, aufgebaut. Auch die Struktur dieses Netzwerks wird auf den folgenden Seiten beschrieben. In Abbildung 6c ist außerdem der Ligand 5,5´-Anthracen-9,10-diyldibenzol-1,3-diol (H_4adip) dargestellt. Dieser ist beispielsweise Bestandteil des kupferhaltigen MOFs PCN-14.[107]

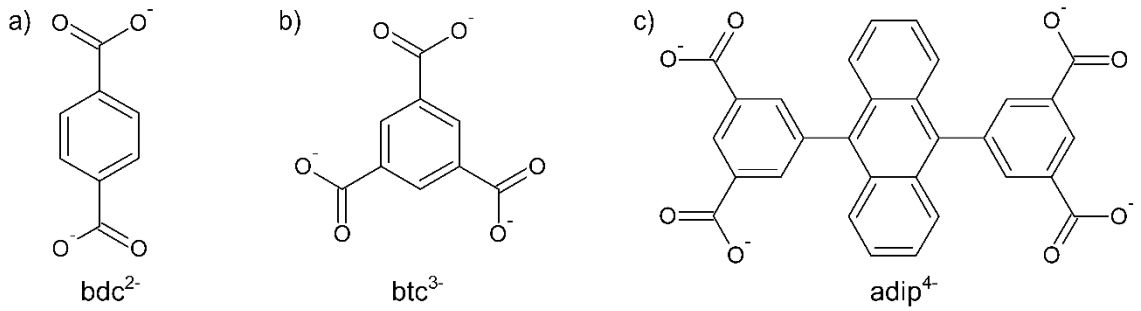


Abbildung 6 Verschiedene Carboxylatliganden: a) Terephthalsäure (H_2bdc); b) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc); c) 5,5´-Anthracen-9,10-diyldibenzol-1,3-diol (H_4adip).

Im Folgenden werden MOF-5, HKUST-1 und PCN-14 als exemplarische Vertreter von MOFs, welche aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut sind, vorgestellt. Neben einer kurzen Beschreibung der jeweiligen Strukturen werden auch Besonderheiten und potentielle Anwendungen für diese Gerüstverbindungen dargestellt.

MOF-5 gilt als Archetyp der Metall-organischen Gerüstverbindungen. Das Netzwerk wird aus Zink(II)nitrat und Terephthalsäure in Diethylformamid (DEF) synthetisiert.[55] Direkt nach der Synthese sind die Hohlräume des MOFs mit Lösemittel gefüllt. Die eingelagerten DEF-Moleküle können durch thermische Behandlung entfernt werden. Das Netzwerk weist dann eine hohe permanente Porosität von 3400 m^2g^{-1} auf.[97] Die getrocknete Probe ist thermisch sehr stabil, erst oberhalb von 300 °C beginnt die thermische Zersetzung des MOFs.[59]

Die Struktur von MOF-5 wurde bereits im Abschnitt über IRMOFs kurz vorgestellt. Die SBU besteht aus tetraedrischen $[Zn_4O]^{6+}$ Clustern (blaue Polyeder in Abbildung 7), welche jeweils durch lineare Terephthalatliganden miteinander verbrückt sind. Somit entsteht insgesamt ein oktaedrischer Knotenpunkt. Jeder Knotenpunkt ist von sechs Terephthalaten umgeben und liegt nun gedanklich auf den Ecken eines Würfels angeordnet. Entlang der Würfelkanten sind die einzelnen Knotenpunkte durch lineare Terephthalatliganden miteinander verknüpft. Dadurch bildet sich ein kubisches dreidimensionales Netzwerk mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ aus.[59] Die Verknüpfung der Knotenpunkte findet dabei weitestgehend statistisch statt und hat aufgrund der freien Drehbarkeit der Carboxylatgruppen um den Benzolring des Linkers keine energetische Präferenz. Dies hat zur Folge, dass das Netzwerk unterschiedlich große Hohlräume aufweist. In MOF-5 liegen sowohl Hohlräume mit einem Durchmesser von 15,1 Å als auch von 11 Å vor, abhängig davon, ob die Phenylringe des Linkers mit ihrer Fläche oder

ihrer Kante in die jeweiligen Poren des MOFs ragen.[59] Die Darstellung in Abbildung 7 stellt somit eine idealisierte Grenzstruktur der MOF-5 Gerüstverbindung dar, die gelben Kugeln symbolisieren dabei die unterschiedlichen Hohlräume. Insgesamt beträgt das freie Porenvolumen in MOF-5 nach Entfernung des Lösemittels fast 80 %.[55] In die Hohlräume des Netzwerks können Gastmoleküle eingelagert werden. Hierbei wird zwischen dem freien Porendurchmesser und dem fixierten Porendurchmesser unterschieden.[55] Der fixierte Durchmesser beschreibt die Größe für Gastmoleküle, welche fest in den Hohlräumen eingeschlossen werden und beträgt in MOF-5 18,5 Å.[55] Der freie Porendurchmesser beschreibt die maximal mögliche Größe eines Gastmoleküls welches durch die Öffnungen des Netzwerks hindurch diffundieren kann und beträgt 11,2 Å.[55]

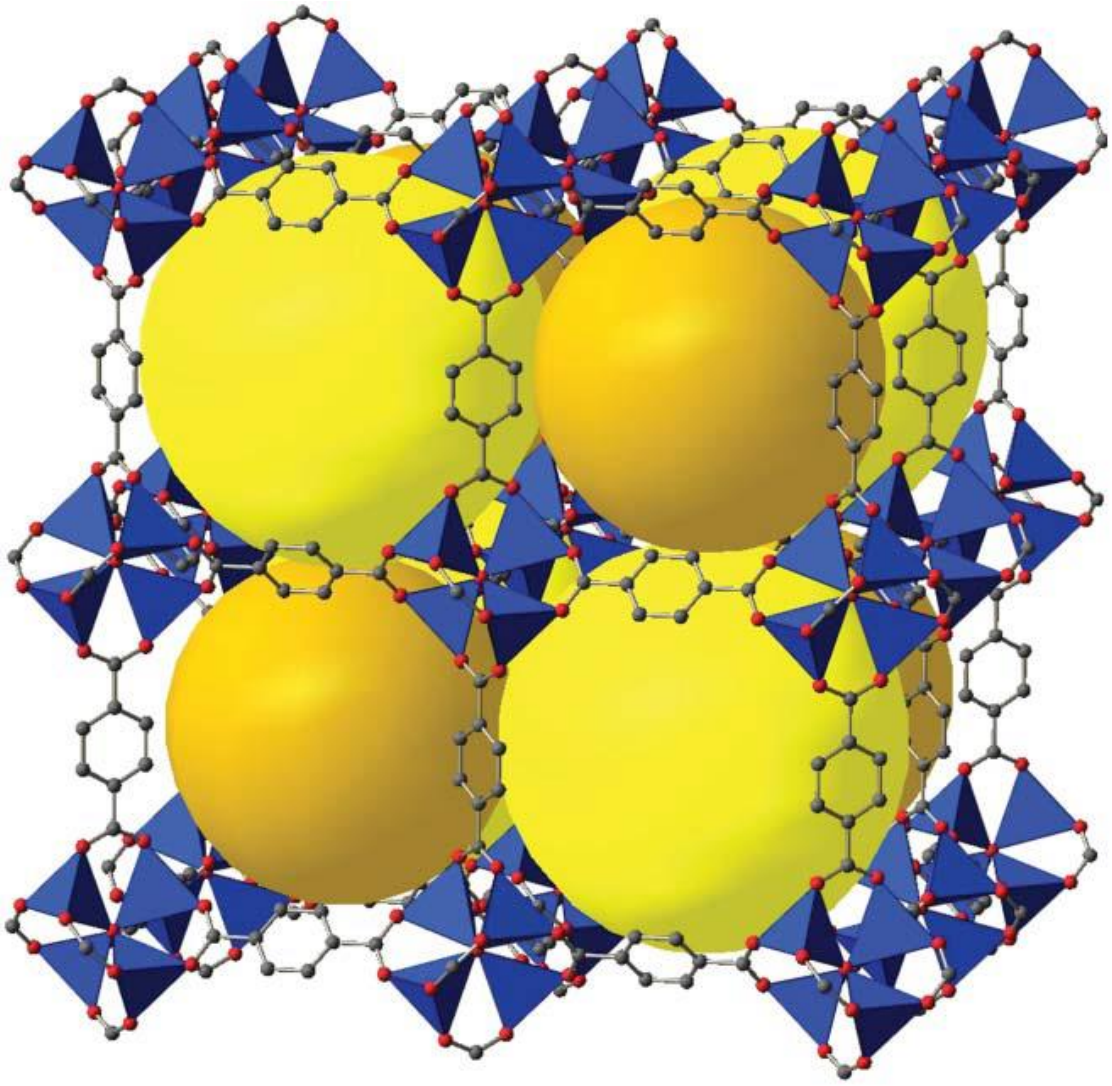


Abbildung 7[108] Dreidimensionale Struktur von MOF-5 mit der Zusammensetzung $Zn_4O(bdc)_3$.

Aufgrund der hohen Porosität und der thermischen Stabilität rückt MOF-5 als potentielles Speichermedium für Gase in den Fokus. Die Speicherkapazität von Methan und Kohlenstoffdioxid in MOF-5 ist höher als in der mesoporösen Kohlenstoffverbindung C_{168} und höher als in dem Silicalit MFI, welches zur Klasse der Zeolithe gehört.[109] Unterhalb von 100 K können etwa 24 Methanmoleküle pro Formeleinheit MOF-5 gespeichert werden, das entspricht einer Speicherkapazität von 50 Gew.-% ($(CH_4)_{24}@C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$).[110]

Im Jahr 2004 untersuchten Yaghi *et al.* eine mögliche Wasserstoffspeicherung in MOF-5.[111] Bei 1 bar und 77 K kann MOF-5 1,3 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen.[111] Die Speicherung des Wasserstoffs im MOF-5 ist bedingt durch physikalische Adsorption. Dies hat den Vorteil, dass es sich um einen komplett reversiblen Prozess handelt. Seitdem wurden viele Untersuchungen zur Wasserstoffspeicherung in MOF-5 durchgeführt, bei denen die Werte für die gespeicherten Gasmengen in Abhängigkeit der verwendeten Kristallgröße und der Messbedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck stark variieren.[112-114] Hierbei haben mehrere Arbeitsgruppen unabhängig voneinander Werte für Speicherkapazitäten von Wasserstoff in MOF-5 zwischen 4,5-5,2 Gew.-% (77 K, ~ 50 bar) gemessen oder berechnet.[115-117] Je größer die spezifische Oberfläche ist, desto höher ist auch die Speicherkapazität von Wasserstoff. Diese Aussage zur maximalen Aufnahmekapazität kann anhand des Beispiels von MOF-177[60] bestärkt werden. Ähnlich wie MOF-5 ist auch MOF-177 aus tetraedrischen $[Zn_4O]^{6+}$ Clustern aufgebaut, verknüpft durch trigonal planare Liganden (H_3btb).[60] Das ausgebildete Netzwerk hat nach der Aktivierung eine Oberfläche von 4500 m^2g^{-1} und einen Porendurchmesser von etwa 11 Å.[60] Bei 77 K und 70 bar adsorbiert MOF-177 11 Gew.-% Wasserstoff (davon Überschusskonzentration an der Oberfläche 7,5 Gew.-%).[118]

Neben MOF-5 zählt das kupferhaltige HKUST-1 (auch Cu-BTC genannt) zu den bekanntesten und am intensivsten untersuchten Vertretern der Metall-organischen Gerüstverbindungen. HKUST-1 war eines der ersten MOFs welches kommerziell erworben werden konnte. Die Struktur von HKUST-1 weist sogenannte „Paddle-Wheel“ (deutsch: Schaufelrad) Einheiten auf.[74] Diese SBUs bilden sich häufig in kupferhaltigen MOFs aus, welche aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut werden und gehören zu den bekanntesten SBUs zum Aufbau von MOFs. In Abbildung 8a ist ein solches Schaufelrad abgebildet, welchem die SBU aufgrund ihrer räumlichen Ähnlichkeit den Namen zu verdanken hat. HKUST-1 kann aus der trifunktionellen 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc) unter einfachen Synthesebedingungen, meist mit Kupfer-

nitrat, auf unterschiedliche Weise hergestellt werden.[74,119,120] Die Paddle-Wheel-Einheit (Abbildung 8b) besteht aus zwei Kupferzentren die durch vier Carboxylatreste miteinander verbrückt sind. Jedes Metallzentrum weist somit eine quadratisch planare Koordination bedingt durch die Ligandenmoleküle auf. Zusätzlich ist an jedes Kupferzentrum nach der Synthese noch ein Wassermolekül axial koordiniert. Insgesamt liegen direkt nach der Synthese also quadratisch pyramidal koordinierte Kupferzentren innerhalb der SBUs vor.[74] Die einzelnen Paddle-Wheel-Einheiten sind durch Carboxylatreste des Liganden miteinander verknüpft wodurch sich ein dreidimensionales, kubisches Netzwerk ausbildet. Ein Ausschnitt dieses Netzwerks ist in Abbildung 8c dargestellt.[74]

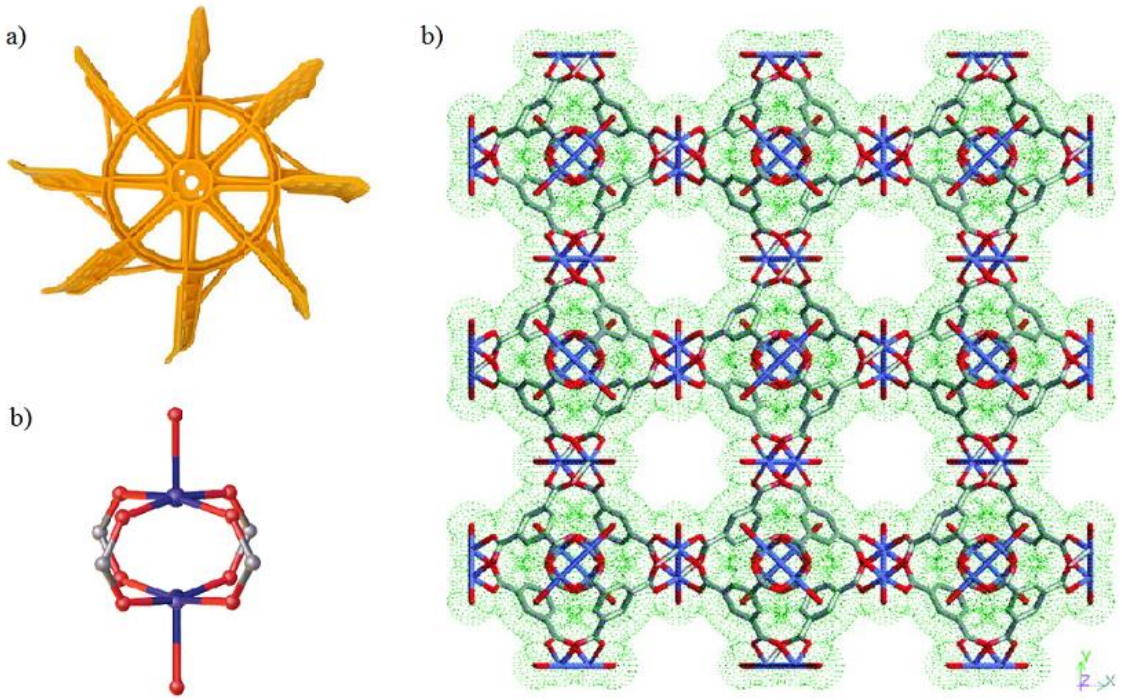


Abbildung 8 a) Schaufelrad; b)[121] SBU von HKUST-1: Blaue Kugeln: Kupfer; rote Kugeln: Sauerstoff; graue Kugeln: Kohlenstoff; c)[74] Strukturausschnitt von HKUST-1. [Schaufelrad: http://www.paddle-aerator.com/product/paddle-aerator-2hp.html]

Die Struktur von HKUST-1 weist zwei verschiedene Porengrößen auf.[122,123] Zum einen existieren quadratische Poren mit einem Durchmesser von 9 Å. Diese Poren sind aus zwölf Cu(COO)-Untereinheiten aufgebaut und weisen, bedingt durch die Metallzentren, einen hydrophilen Charakter auf. Zum anderen existieren in der Struktur auch noch kleinere Poren mit einem Durchmesser von 6 Å. In diesen Hohlräumen sind die Oberflächen durch Benzolringe des Liganden bedeckt weshalb sie einen stärker hydrophoben Charakter aufweisen.[122,123]

Durch thermische Aktivierung bei etwa 100 °C können die axial koordinierten Lösemittelmoleküle aus der Struktur von HKUST-1 entfernt werden.[74] Auf diese Weise können freie Koordinationsstellen generiert werden an welche nun beispielsweise Reaktanden binden könnten. Dies macht HKUST-1 zu einem vielversprechenden Kandidaten für Anwendungen in der Katalyse.[124,125] Aufgrund der relativ hohen thermischen und chemischen Stabilität der Paddle-Wheel-Einheiten findet HKUST-1 jedoch noch ein viel größeres Feld an potentiellen Anwendungen als nur die Katalyse. Neben der Gasaufreinigung[126] und -trennung[127,128] kommt HKUST-1 in der Sensorik,[129,130] Chromatographie[131] und Gasspeicherung[132] zum Einsatz. Auch Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit durch Einlagerung von TCNQ in die Struktur von HKUST-1 haben vielversprechende Ergebnisse generiert.[39] Bei HKUST-1 handelt es sich somit um eine vielseitig einsetzbare Gerüstverbindung, an deren Untersuchung bis heute großes Interesse besteht.

Als letzter Vertreter wird im folgenden Abschnitt die kupferhaltige Gerüstverbindung PCN-14 vorgestellt.[107] Bei PCN-14 handelt es sich um ein kupferhaltiges MOF, welches aus Kupfer(II)nitrat und dem tetrafunktionellen Carbonsäure-Liganden H_4adip synthetisiert wird und eine hohe Porosität aufweist. Das Netzwerk mit der Summenformel $Cu_2(H_2O)_2$(adip)·2DMF kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ und ist aus den zweikernigen Paddle-Wheel-SBUs $Cu_2(COO)_4(H_2O)_2$ aufgebaut.[107] Zwölf $adip^{4-}$ Liganden und sechs Paddle-Wheel Cluster bilden in der Struktur von PCN-14 jeweils nanoskopische kuboktaedrische Käfige aus, dargestellt in Abbildung 9. Jeder dieser Käfige besitzt acht dreieckige und sechs quadratische Fenster, durch welche Gastmoleküle ins Innere des Netzwerks gelangen können.[107]

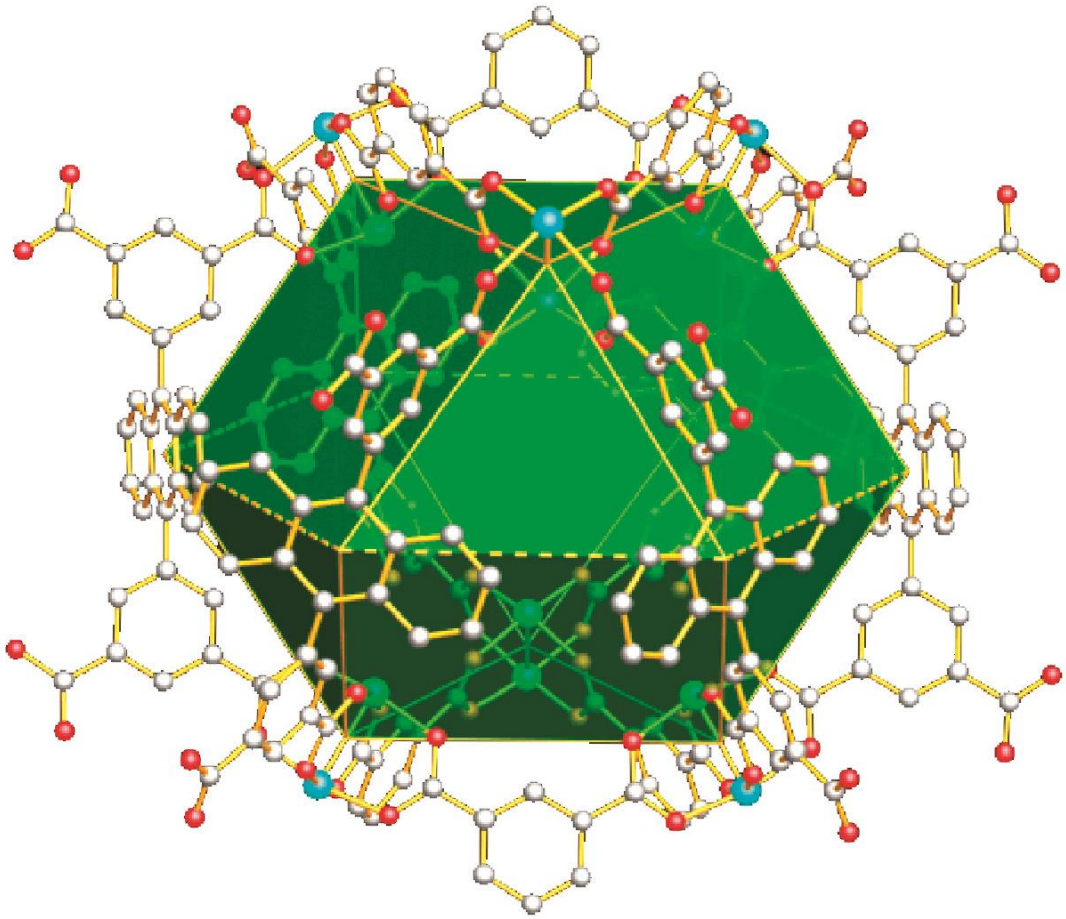


Abbildung 9[107] Strukturausschnitt eines nanoskopischen Käfigs im MOF PCN-14.

Aufgrund der hohen Porosität und den vorhandenen nanoskopischen Käfigen wurde PCN-14 vor allem für Anwendungen in der Gasspeicherung untersucht. Teilweise sind sehr hohe Beladungen des MOFs mit unterschiedlichen Gasen wie beispielsweise Methan oder Wasserstoff möglich. Die ermittelte Sorptionswärme bei der Beladung mit Methan beträgt 30 kJ/mol.[107] Bei 77 K und 760 Torr kann PCN-14 2,7 Gew.-% Wasserstoff speichern, was einer volumetrischen Aufnahme von 36,6 g/l entspricht.[133] In Sättigung sind sogar 4,42 Gew.-% möglich.[133] Die gemessene Sorptionswärme beträgt 8,6 kJ/mol.[133]

Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass MOFs vielversprechende Materialien für die Speicherung von Gasen bei niedrigen Temperaturen sind. Hierbei sind vor allem Wasserstoff und Methan von Interesse. Ein großes Problem von MOFs, welche aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut sind, bei der Verwendung als Speichermedien stellen allerdings ihre geringe thermische Stabilität und ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser dar. Einige sind so empfindlich, dass zur Zersetzung des MOFs bereits die natürliche Luftfeuchtigkeit ausreicht. Auch in Gasen ist in der Regel

ein geringer Anteil Wasser enthalten, was den praktischen Einsatz von solchen MOFs als Gasspeicher stark limitiert. Aus diesem Grund haben Forscher alternativ begonnen MOFs aus Liganden mit N-Donorfunktionen zu synthetisieren und diese auf ihre Verwendung als moderne Speichermedien zu untersuchen. Hierauf wird in Kapitel 2.3 genauer eingegangen.

2.3 Metall-organische Gerüstverbindungen aus Liganden mit N-Donorfunktionen

Wie bereits erwähnt sind MOFs, welche aus Liganden mit N-Donorfunktionen aufgebaut sind chemisch und thermisch meist stabiler als Koordinationsverbindungen aus Carboxylat-Donorfunktionalisierten Liganden.[80] Aus diesem Grund verwendeten Forscher neben den Carboxylatliganden bald auch einige Azolatliganden um daraus MOFs zu synthetisieren. Anders als bei den Carboxylatliganden kommt es bei den Azolatliganden über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zur Ausbildung von koordinativen Bindungen zu Metallionen oder –clustern. Die N-Donoratome sind in der Regel Bestandteil eines konjugiert aromatischen Ringsystems (sogen. Heterozyklus).

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die MFU-4-Familie als Vertreter der Triazolat-MOFs vorgestellt. Der Fokus liegt hierbei vor allem auf dem MOF Cu^{I}-MFU-4*l*, welcher als besonders robuster Vertreter dieser Materialklasse gilt und interessante chemische Eigenschaften aufweist. Im zweiten Teil dieses Abschnitts werden dann verschiedene aus Pyrazolatliganden aufgebaute MOFs gezeigt. Die im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten MOFs wurden ebenfalls aus pyrazolathaltigen Liganden synthetisiert.

Bei MFU-4 handelt es sich um ein kubisches Netzwerk mit der Summenformel $[Zn_5Cl_4(bbta)_3]\cdot 3DMF$, welches aus Zinkchlorid und dem Ligand Benzobistriazolat (H_2-bbta) synthetisiert wird.[46] Die SBUs stellen sogenannte „Kuratowski“-Einheiten dar (siehe Abbildung 10). Hierbei handelt es sich um fünfkernige $[Zn_5Cl_4]^{6+}$ Cluster, welche jeweils durch bbta-Liganden miteinander verknüpft sind. Die Cluster bestehen aus vier tetraedrisch koordinierten Metallkationen (dargestellt als gelbe Polyeder in Abbildung 10), in deren Zentrum sich ein oktaedrisch koordiniertes Zinkion befindet (violetter Polyeder in Abbildung 10). Während das Zinkatom im Zentrum von sechs bbta-Liganden koordiniert ist, sind die tetraedrisch koordinierten Metallzentren jeweils nur von drei bbta-Liganden und zusätzlich von einem Chlorid-Liganden (grüne Kugeln in Abbildung 10) umgeben.[46,47]

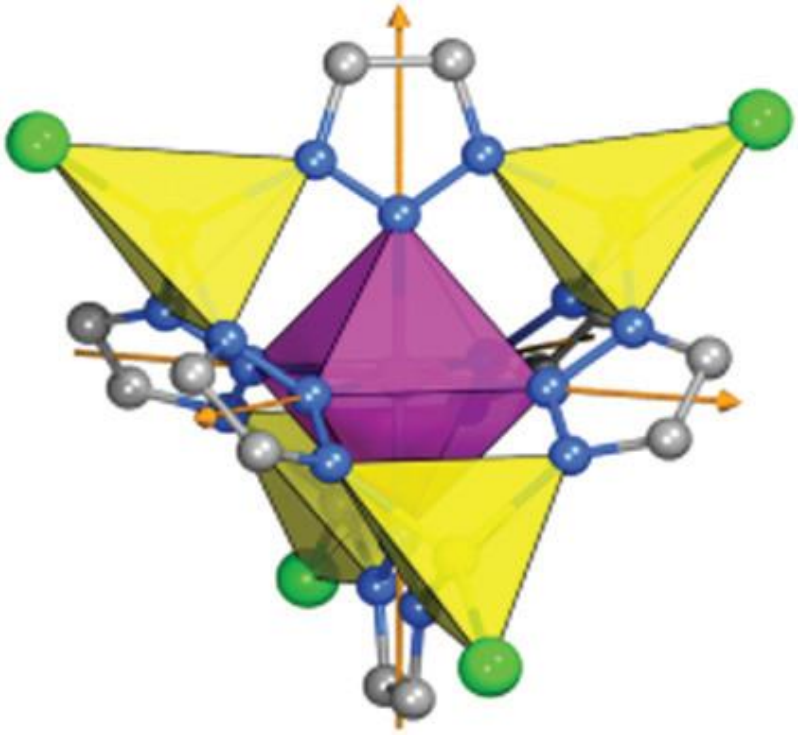


Abbildung 10[134] Kuratowski Einheit: SBU der MFU-4-Familie. Gelbe Tetraeder: periphere Metallkationen.

Insgesamt bildet MFU-4 ein dreidimensionales Netzwerk aus. Ein Strukturausschnitt davon ist als Kugel-Stab-Modell in Abbildung 11 links dargestellt. In dem Netzwerk gibt es zwei unterschiedliche Porengrößen, die alternierend vorliegen (gelbe und weiße Kugeln in Abbildung 11). Die kleinen Poren besitzen einen Durchmesser von 3,88 Å während die großen Poren einen Durchmesser von 11,94 Å aufweisen. Der Zugang zu den Hohlräumen ist allerdings beschränkt durch eine relativ enge Porenöffnung von lediglich 2,5 Å.[46,47] MFU-4 stellt ein robustes Netzwerk dar, welches bis zirka 350 °C stabil ist und eine starke Adsorption von kleinen Molekülen wie Wasserstoff oder Helium zeigt.[46] Dadurch ist es von großem Interesse für Anwendungen als Wasserstoffspeicher oder als Molekularsieb.[46,135,136] Mögliche Anwendungen in der (Redox)katalyse oder bei der Gastrennung größerer Moleküle sind aufgrund der kleinen Porenöffnung und der vollständig gefüllten d-Orbitale von MFU-4 jedoch nicht möglich.

Durch die Synthese von MFU-4*large* (kurz: MFU-4*l*) gelang es Volkmer *et al.* im Jahr 2011 die MFU-4-Familie strukturell zu erweitern.[48] Anstelle des bbta-Liganden wurde nun ein räumlich größerer Dioxin-Ligand (H_2-btdd) zur Synthese eingesetzt. Dadurch bildete sich derselbe Strukturtyp wie in MFU-4 aus, das Netzwerk von MFU-4*l* hat allerdings deutlich größere Poren (11,97 Å und 18,56 Å) und ein dreimal so hohes Ele-

mentarzellenvolumen (MFU-4 ~ 10000 Å^3, MFU-4*l* ~ 30000 Å^3).[47,48] Ein Strukturausschnitt von MFU-4*l* ist als Kugel-Stab-Modell in Abbildung 11 rechts dargestellt.

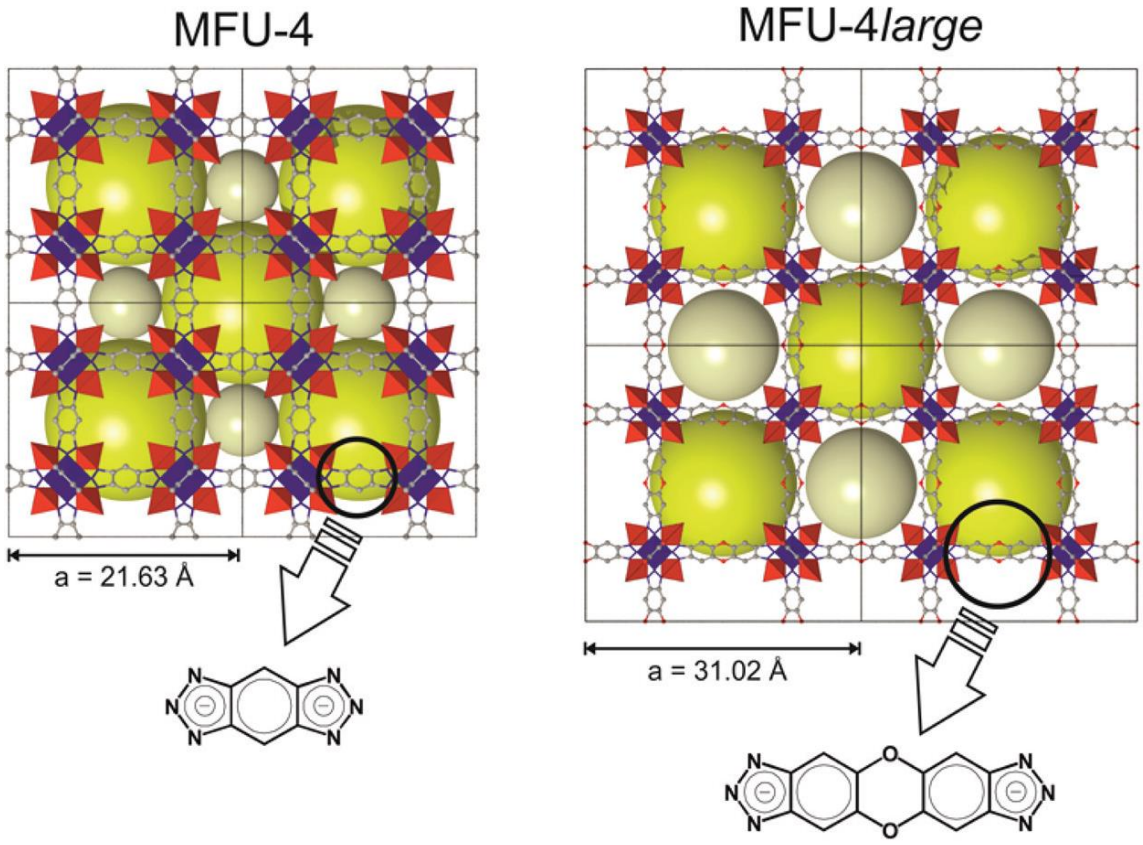


Abbildung 11 Kugel-Stab-Modelle der MOFs MFU-4 (links) und MFU-4*l* (rechts) und die organischen Liganden, aus denen das MOF aufgebaut wird. Die roten und blauen Polyeder bilden zusammen jeweils die Kuratowski SBUs, die gelben und weißen Kugeln repräsentieren die unterschiedlich großen Hohlräume. [modifiziert nach **134**]

Durch die größeren Poren und Porenöffnung ist der Einsatz von MFU-4*l* in einem breiten Anwendungsfeld denkbar. Hierbei eignen sich besonders Anwendungen im Bereich der Katalyse und der Gastrennung.[134,137,138]

Der Durchbruch gelang Volkmer *et. al* im Jahr 2014 mit der Synthese von Cu^I-MFU-4*l*.[49,51] Über eine dreistufige Reaktion gelang es, einen Teil der tetraedrisch koordinierten Zinkzentren durch Cu^I auszutauschen. In Abbildung 12 ist das zugehörige Syntheseschema dargestellt, auf die einzelnen Reaktionsschritte wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Die d-Orbitale in MFU-4 und MFU-4*l* sind komplett gefüllt, zusätzlich sind die Zinkzentren durch die koordinierten Chloridliganden abgeschirmt und nicht frei zugänglich (gut erkennbar in Abbildung 12 links). Cu^I-MFU-4*l* stellt den ersten Vertreter der MFU-4-Familie dar, welcher stark koordinierte, ungesättigte, reak-

tive frei zugängliche Metallzentren aufweist und zusätzlich die hohe Stabilität gegen thermische und hydrolytische Zersetzung der MFU-4-Familie beibehält. [49,51]

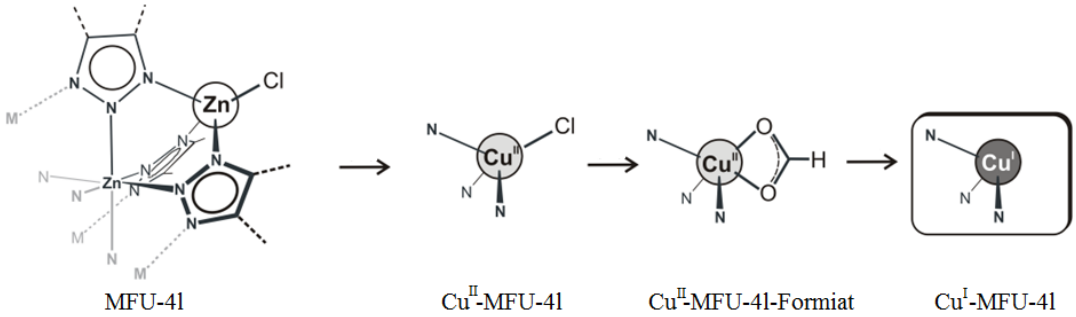


Abbildung 12 Synthese von Cu^{I}-MFU-4*l*. [modifiziert nach [49]]

Das MOF Cu^{I}-MFU-4*l* zeigt komplett reversible Chemisorption von kleinen Gasmolekülen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff. Zusätzlich bildet es stabile Komplexe mit Kohlenstoffmonoxid und Ethen aus, Methan bindet dagegen nicht an das Netzwerk.[49,51] Dadurch ist Cu^{I}-MFU-4*l* interessant für Anwendungen im Bereich der Gasaufreinigung, wie beispielsweise der Trennung von Methan/Stickstoff- oder Ethan/Ethen-Gemischen. Das Hauptaugenmerk liegt allerdings auf der sehr starken und reversiblen Chemisorption von Wasserstoff, wodurch ein Einsatz von Cu^{I}-MFU-4*l* im Bereich der Gasspeicherung, Gastrennung und auch der Sensorik kleiner Gasmoleküle denkbar ist.[49,51]

Am Beispiel von Cu^{I}-MFU-4*l* wird deutlich wie hoch das Potential von MOFs mit frei zugänglichen, reaktiven Cu^{I} Zentren für verschiedenste praktische Anwendungen ist. Dadurch, dass nur ein Teil der Zinkzentren durch Cu^{I} ausgetauscht werden kann befinden sich insgesamt jedoch zu wenig reaktive Cu^{I} Zentren in der Verbindung, weshalb Cu^{I}-MFU-4*l* nur 0,34 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen kann.[49,51] Somit setzte sich die Arbeitsgruppe Volkmer als Ziel, weitere kupferhaltige MOFs zu synthetisieren, die einen hohen Anteil frei zugänglicher, reaktiver Cu^{I}-Zentren besitzen und gleichzeitig thermisch und chemisch stabil sind.

Im Jahr 2016 wurde das MOF CFA-8 (Cu_2[tqpt]) publiziert.[139] Das dreidimensionale, poröse Netzwerk entsteht bei der Synthese des Liganden 6,6,14,14-Tetramethyl-1,6,9,14-tetrahydro-[1,2,3]triazol-[4‘,5‘:6,7]-chinoxalin[2,3-b][1,2,3]triazol[4,5-i]phenazins (H2-tqpt) mit Kupfer(II)chlorid in Dimethylacetamid. Anders als die bisher vorgestellten Triazolat-MOFs gehört CFA-8 nicht zur Familie der MFU-4 Verbindun-

gen, da dieses Netzwerk keine fünfkernigen Kuratowski-Einheiten ausbildet. In Abbildung 13a ist ein Strukturausschnitt dargestellt. In der Struktur von CFA-8 liegen die Kupfer(I)zentren in drei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vor (bezeichnet als Cu1, Cu2 und Cu3). Neben dem tetraedrisch koordinierten Cu2 existiert das trigonal planar koordinierte Cu1 sowie das linear koordinierte Cu3. Das Stab-Modell in Abbildung 13b zeigt einen Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerks von CFA-8. Die grünen Dreiecke symbolisieren trigonal planare Cu1-Atome, während die roten Tetraeder die Koordinationsumgebung der Cu2-Atome darstellen. Das Netzwerk weist lange offene Kanäle entlang der c-Achse auf (dargestellt als gelbe Zylinder in Abbildung 13).[139]

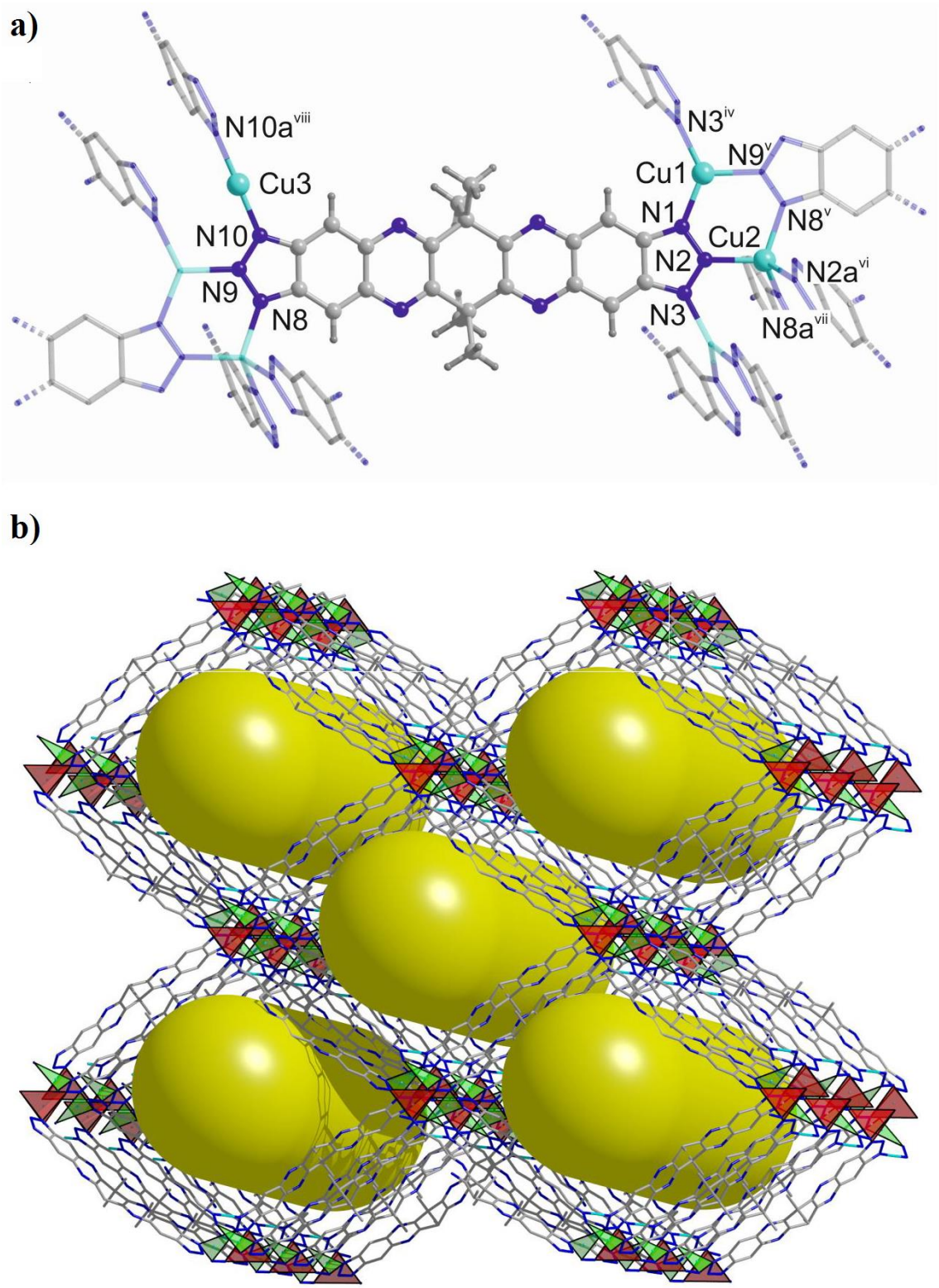


Abbildung 13[140] CFA-8: a) Asymmetrische Einheit von CFA-8 zur Veranschaulichung der verschiedenen Koordinationsumgebungen der Cu^{I}-Zentren; b) Stab-Modell zur Darstellung des porösen Netzwerks (gelbe Zylinder symbolisieren die Kanäle).

Während das tetraedrisch koordinierte Cu2 mit vier Bindungen gesättigt und somit unreaktiv ist, liegen mit Cu1 und Cu3 zwei unterschiedliche aktive Kupfer(I)-Zentren in der Struktur vor. Es ist möglich Kohlenstoffmonoxid an das linear koordinierte Cu3 zu binden. Eine Anwendung von CFA-8 wäre somit beispielsweise in der Gastrennung oder Sensorik denkbar. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von Ethylbenzol zu Acetophenon durch CFA-8 mit einer Umsetzung von 60 % katalysiert wird. Sowohl Cu1 als auch Cu3 stellen vielversprechende katalytische Zentren dar.[139]

Bei der Kombination von pyrazolathaltigen Liganden mit monovalenten Edelmetallionen mit d^{10} Elektronenkonfiguration (kurz: M; M z.B. Cu^I, Ag^I oder Au^I) kommt es oft zur Ausbildung von polynuklearen $[M_n(pz)_n]$-Einheiten als SBUs. Vor allem dreikernige planare $[M_3(pz)_3]$-Einheiten treten häufig als Bausteine in Metallkomplexen und MOFs auf.[141-145] Eine solche Einheit ist in Abbildung 14 links dargestellt.

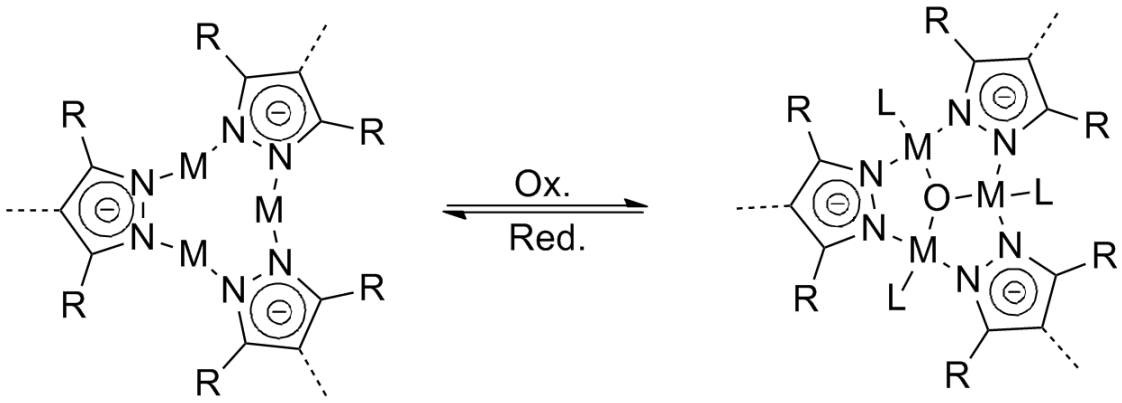


Abbildung 14[47] Schematische Darstellung einer $[M_3^I(pz)_3]$- SBU und die zugehörige Redox-Umwandlung in eine dreikernige M^{II}- Einheit. (M: monovalentes Metallion; pz: Pyrazolat; L: einzähniger anionischer oder neutraler Ligand; R: organischer Rest).

Interessant für Anwendungen in der Redoxkatalyse und zur Aktivierung kleiner Moleküle (z.B. Sauerstoff) sind hierbei vor allem kupferhaltige MOFs mit $[Cu_3(pz)_3]$-Einheiten, da die linear koordinierten Cu^I-Zentren häufig ein spezielles Redoxverhalten zeigen. Ein Grund hierfür ist die strukturelle und funktionelle Ähnlichkeit zu natürlich vorkommenden Enzymen, wie beispielsweise Oxidasen und Oxygenasen.[52,53] Oxygenasen katalysieren Oxidationen, bei denen Sauerstoffatome direkt in das Substratmolekül eingebaut werden, während Oxidasen die direkte Übertragung von Elektronen bzw. Wasserstoff von Substraten auf molekularen Sauerstoff katalysieren.[47,53]

Häufig weisen solche zweifach linear koordinierten Cu(I)-Komplexe keinerlei Reaktivität auf. Trotzdem arbeiten einige Forschungsgruppen weiter intensiv an der Synthese neuer stabiler, kupferhaltiger Verbindungen mit entsprechenden dreikernigen Einheiten mit dem Ziel diese Einheiten durch Redoxreaktionen zu aktivieren. In Abbildung 14 rechts ist eine solche Redox-Umwandlung der $[Cu_3(pz)_3]$-Einheit in eine dreikernige Cu^{II}-Einheit dargestellt. Durch Oxidation soll Sauerstoff im Zentrum der trigonalen Einheiten gebunden werden. Die Kupferzentren binden dabei einzähnige neutrale oder anionische Liganden (dargestellt als L in Abbildung 14) und werden dadurch selbst insgesamt quadratisch planar koordiniert. Strukturell kommt es durch diese Änderungen lediglich zu einer geringfügigen Verzerrung der SBU. Eine große Herausforderung für die Forschungsgruppen liegt darin, dass die einzelnen Cu(I)(pz)-Einheiten in den dreidimensionalen Netzwerken so übereinander angeordnet vorliegen, dass sich zwischen den Trimeren schwache Cu---Cu-Bindungen ausbilden, wodurch die Metallzentren nicht mehr frei zugänglich sind. Durch geeignete Linkerdesigns versuchen die Forschungsgruppen diese Metall-Metall Wechselwirkungen zwischen den einzelnen SBUs zu verhindern.

2008 synthetisierten Kitagawa und Zhang aus Kupfer(I)oxid und dem organischen Ligand 3,3´,5,5´-Tetramethyl-4,4´bipyrazolat (kurz: H_2bpz) das erste MOF, welches die beschriebenen $[Cu_3(pz)_3]$-SBUs enthält.[142] Abhängig von den Reaktionsbedingungen bilden sich zwei unterschiedliche supramolekularen Isomere (α- und β-$[Cu_2(bpz)]$) aus, welche thermisch und chemisch sehr stabil sind. Auch wenn beide Isomere nahezu dieselbe Koordinationsgeometrie aufweisen, bilden sich zwei unterschiedliche dreidimensionale Netzwerke mit verschiedenen Porenstrukturen aus. Die Struktur von α-$[Cu_2(bpz)]$ weist eine Kanalstruktur mit ungesättigten Metallclustern auf, welche für mögliche Gastmoleküle zugänglich ist. Das gesamte Netzwerk des α-Isomers, und somit auch die $Cu_3(pz)_3$-Einheiten, sind stark verzerrt, wodurch es zu einer Reduktion des freien Porenvolumens kommt. Die Struktur von β-$[Cu_2(bpz)]$ weist hingegen lediglich kleine, isolierte Poren auf. Aufgrund der geringeren Interpenetration und des höheren freien Porenvolumens ist das α-Isomer stärker flexibel als das weniger poröse β-Isomer. α-$[Cu_2(bpz)]$ adsorbiert sowohl Stickstoff als auch Kohlenstoffdioxid und kann außerdem größere Gastmoleküle wie Benzol, Toluol oder Mesitylen durch schwache Metall···π-Wechselwirkungen aufnehmen und reversibel wieder abgeben, während β-$[Cu_2(bpz)]$ ausschließlich Sauerstoff adsorbiert.[142]

Beide Isomere weisen eine hohe thermische Stabilität bis etwa 500 °C auf. Diese kommt vermutlich durch die interpenetrierten Strukturen und durch starke koordinative Bindungen zwischen Metall und Pyrazolat (bedingt durch die Kombination der hohen Basizität und des π-Akzeptor-Charakters) zustande. Diese, für kupferhaltige Pyrazolat-MOFs bemerkenswert hohe, thermische Stabilität sowie das Vorhandensein ungesättigter Kupferzentren und die Möglichkeit zur Aufnahme und Abgabe unterschiedlich großer Gasmoleküle machen vor allem α-[Cu_2(bpz)] interessant für Anwendungen in der Sensorik, Katalyse oder der Wasserstoffspeicherung.[47,142]

Ein weiter Meilenstein bei der Entwicklung redox-aktiver MOFs gelang 2017 mit der Synthese der Strukturen FDM 3-7, da es hier erstmalig gelang die Cu(I)(pz)-Trimere zu isolieren.[146] Durch Umsetzung des organischen Liganden 4-Pyrazolcarboxylsäure (H_4-PyC) mit zinkbasierten SBUs und dreikernigen Kupfer-Pyrazolat-Komplexen sowie teilweise weiteren organischen Komponenten, welche in den späteren Netzwerken als organische „Streben“ dienen bilden sich in situ vier verschiedene mesoporöse Strukturen aus, welche [$Cu_3^{I}(PyC)_3$]-Einheiten enthalten (dargestellt in Abbildung 15 links). Alle vier neuen MOFs zeigen eine vollständig reversible Redoxaktivität, wobei die linear koordinierten Cu(I)-Ionen in den [$Cu_3^{I}(PyC)_3$]-Einheiten unter Sauerstoff und Wasser zu Cu(II) oxidiert werden. Die dreikernigen SBUs wandeln sich dabei in [Cu_3^{II}(μ-OH)$(PyC)_3(OH)_3$]-Einheiten um in deren Zentren sich (μ-OH)-Brückenliganden befinden (dargestellt in Abbildung 15 rechts). Für diesen Redoxprozess ist das Vorhandensein von Wasser nötig, allein unter Sauerstoffatmosphäre findet keine Redox-Umwandlung statt. Durchgeführte Einkristallstrukturanalysen beweisen, dass die Koordinationsgeometrien der Einheiten während dem Redox-Prozess unverändert bleiben. Die Autoren zeigen die katalytische Aktivität der Kupferzentren von FDM 3-7 bei der Oxidation von CO zu CO_2. Darüberhinaus katalysieren die MOFs die Zersetzung von H_2O_2 sowie die Oxidation von aromatischen Alkoholen wie beispielsweise Benzylalkohol.

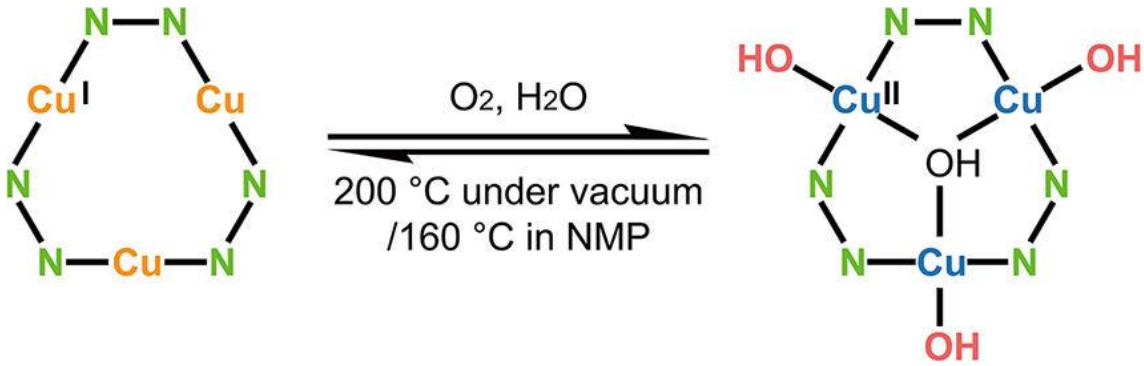


Abbildung 15[146] Schematische Darstellung der $[Cu_3^{I}(PyC)_3]$-Einheiten in den Netzwerken FDM 3-7 und die Redox-Umwandlung in eine dreikernige $[Cu_3^{II}(\mu\text{-}OH)(PyC)_3(OH)_3]$-Einheit.

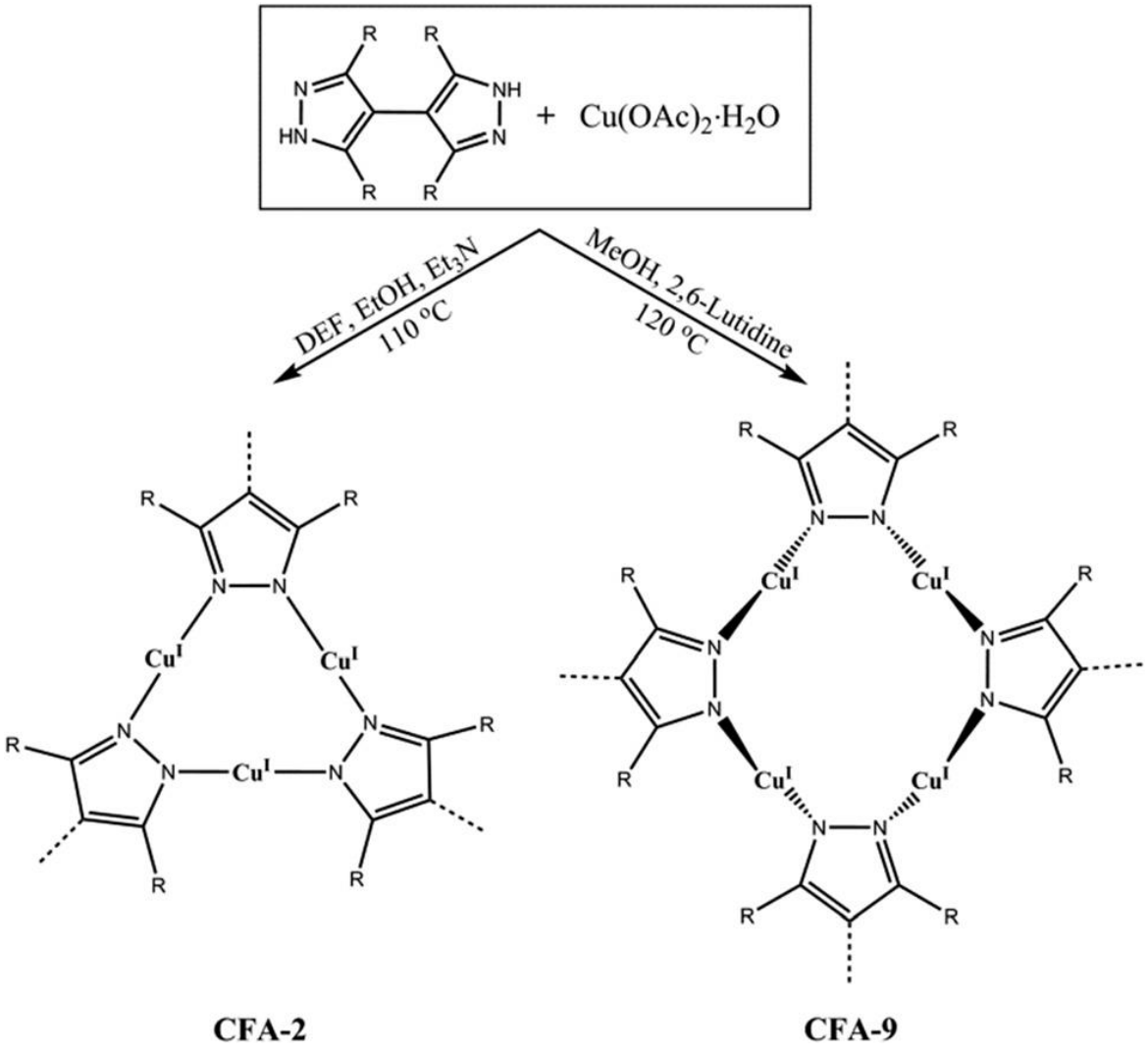
Die Synthese und Untersuchung stabiler MOFs aus pyrazolathaltigen Liganden ist seit einigen Jahren auch Ziel der Arbeitsgruppe Volkmer. In den letzten Jahren wurden vor allem kupfer-, kobalt-, mangan-, zink- und eisenhaltige Pyrazolat-MOFs synthetisiert und untersucht. Vor allem die Entwicklung neuer MOFs mit frei zugänglichen, aktiven Metallzentren steht dabei im Fokus. Neben Anwendungen in der Gasspeicherung werden diese MOFs hauptsächlich zur Aktivierung von Sauerstoff und für den Einsatz in der Redoxkatalyse untersucht. Da sich diese Dissertation mit kupfer- und kobalthaltigen Pyrazolat-MOFs befasst, werden verschiedene relevante Verbindungen dieser Metalle gezeigt.

Im folgenden Abschnitt werden die beiden Netzwerke CFA-2 und CFA-9 vorgestellt.[141,147] Beide MOFs werden aus dem organischen Ligand 3,3´,5,5´-Tetraphenyl-1*H*,1´*H*-4,4´-bipyrazol und Kupfer(II)acetat Monohydrat unter verschiedenen Synthesebedingungen hergestellt (vgl. Schema 1). Bei CFA-2 handelt es sich um ein flexibles, dreidimensionales Netzwerk mit zweidimensionalen hydrophoben Kanälen in [100]- und [010]-Richtung. Die SBU von CFA-2 besteht aus dreikernigen $[Cu_3(pz)_3]$-Einheiten, in denen die Cu^{I}-Ionen nahezu linear von jeweils zwei Stickstoff-Donor-Atomen koordiniert sind (vgl. Schema 1 links). Trotz der sterischen Hinderung des Liganden durch die Phenylreste weist das MOF ein zweifach interpenetriertes Netzwerk auf. Analog zur Struktur von $Cu_2(bpz)$ bilden sich auch in CFA-2 (10,3)-*a* Koordinationsnetzwerke aus. CFA-2 weist Kanäle mit einem Durchmesser von 14,56 Å und einer Porenöffnung von 7 Å auf und ist thermisch sehr stabil (bis zu 500 °C unter Stickstoff; bis 270 °C an Luft).[141]

Das Netzwerk von CFA-2 ist sehr flexibel. Polare Lösemittel wie beispielsweise MeOH, EtOH, DMF oder DEF können in die Poren aufgenommen und anschließend

wieder abgegeben werden. Durch die Aufnahme kommt es zu einer Aufweitung der Poren und dadurch zu einer starken Verzerrung des Netzwerks. Es scheint als würde das MOF „atmen“, wodurch sich auch der Name des beobachteten Effekts ergibt - man spricht hierbei von einem sogenannten Atmungseffekt (englisch: breathing effect). Dieser wird häufig bei mehrkernigen Kupferpyrazolat-MOFs beobachtet. Anders als polare Lösemittel, werden unpolare Lösemittel wie Benzol oder Naphthalene nicht in die Hohlräume aufgenommen.

An CFA-2 wurden außerdem erste Versuche zur Sauerstoffaktivierung durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass das MOF bei Oxidation und anschließenden Reduktion der Kupferionen stabil ist.[141]



Schema 1[147] Syntheseschema und SBUs der MOFs CFA-2 und CFA-9; R: Phenyl.

Bei CFA-9 handelt es sich ebenfalls um ein flexibles, dreidimensionales Netzwerk.[147] Anders als CFA-2 ist CFA-9 nicht interpenetriert und weist lediglich eindimensionale Kanäle in c-Richtung auf. Die SBU von CFA-9 besteht aus vierkernigen $[Cu_4(pz)_4]$-Einheiten, in denen die Cu^I-Ionen, wie auch in CFA-2, nahezu linear von jeweils zwei Stickstoff-Donor-Atomen koordiniert sind (vgl. Schema 1 rechts). Anders als die dreikernigen Einheiten sind die vierkernigen SBUs nicht komplett planar sondern weisen eine Sattelstruktur auf. Hierbei liegen die vier Metallzentren in einer Ebene, während sich jeweils zwei der Liganden ober- beziehungsweise unterhalb der Ebene befinden.

Auch CFA-9 zeigt einen stark ausgeprägten Atmungseffekt. Direkt nach der Synthese sind in den Poren des MOFs Methanol-Moleküle eingelagert wodurch die Kanäle geweitet werden und einen Durchmesser von knapp 6 Å aufweisen. Es liegt ein hexagonales Kristallsystem vor. Werden diese Lösemittelmoleküle entfernt, kommt es zu einer starken Verzerrung des Gitters, so dass sich ein orthorhombisches Kristallsystem mit anderer Raumgruppe ausbildet, bei dem die vorhandenen Kanäle lediglich einen Durchmesser von etwa 4 Å haben. Diese Transformation der Kristallsysteme ist reversibel. Wie auch CFA-2 zeigt CFA-9 diesen Atmungseffekt lediglich mit polaren Lösemitteln (MeOH, EtOH, DMF, DEF, NMP), während unpolare Lösemittel nicht in die Poren eindringen können. Zusätzlich kann gezeigt werden, dass die Kupferzentren sowohl mit Wasserstoffperoxid als auch mit *tert*-Butylhydroperoxid oxidiert werden können. Anschließend kann das System reversibel wieder reduziert werden und ist dabei stabil. Außerdem ist eine schwache Bindung von Kohlenstoffmonoxid an die Cu^I-Zentren möglich, mit Sauerstoff konnte hingegen lediglich Physisorption beobachtet werden.[147]

Sowohl CFA-2 als auch CFA-9 machen ein weiteres Mal deutlich, dass kupferhaltige MOFs für verschiedene katalytische Anwendungen wie beispielsweise Redox- oder auch Flüssigphasenkatalyse interessant sein können. CFA-2 bleibt stabil, während die Kupferionen oxidiert und anschließend reduziert werden. Es wäre also theoretisch auch möglich, dass Sauerstoff im Zentrum der dreikernigen SBUs gebunden und anschließend wieder abgegeben werden könnte, wie es in Abbildung 15 rechts dargestellt ist. Limitierender Faktor ist hierbei der stark ausgeprägte Atmungseffekt bei CFA-2 und CFA-9. Dieser Effekt kann von Vorteil für Anwendungen in der Sensorik oder der Gastrennung sein, stellt aber einen Nachteil für Anwendungen in der heterogenen Katalyse dar, hier sind weniger flexible MOFs von Vorteil. Bis heute ist der genaue Reakti-

onsweg zur Bindung des Sauerstoffs im Zentrum der dreikernigen Cu(I)pz-SBUs kommt nicht vollständig erforscht.

Als letzter Vertreter der kupferhaltigen Pyrazolat-MOFs wird das MOF Cu_2L vorgestellt, welches im Jahr 2014 publiziert wurde.[148] Hierbei handelt es sich um ein zweifach interpenetriertes Netzwerk, welches aus dem Ligand 3,3´,5,5´-Tetraethyl-1*H*,1´*H*-4,4´-bipyrazol synthetisiert wird. Die Struktur von Cu_2L weist sowohl dreikernige $[Cu_3(pz)_3]$- als auch vierkernige $[Cu_4(pz)_4]$-SBUs auf. Besonders ist, dass die Struktur außergewöhnlich stabil ist. Zusätzlich zur hohen thermischen Stabilität bis etwa 450 °C, weist das MOF auch eine hohe chemische Stabilität unter sauren, beziehungsweise basischen Bedingungen sowie eine hohe Wasserstabilität auf. Außerdem ist Cu_2L oxidationsstabil an Luft. Die Struktur und die Topologie von Cu_2L sind in Abbildung 16 dargestellt. Zur Vereinfachung werden die $[Cu_3(pz)_3]$-SBUs als grüne Dreiecke und die $[Cu_4(pz)_4]$-SBUs als magentafarbene Tetraeder dargestellt. In dem Netzwerk bilden sich drei unterschiedlich große Kanäle aus, diese sind in Abbildung 16f dargestellt. Aufgrund der Ethylreste des Liganden sind die Kanäle stark hydrophob. Neben Stickstoff ist es daher auch möglich aromatische Schadstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol in den hydrophoben Kanälen zu adsorbieren. Die Autoren sehen eine mögliche Anwendung von Cu_2L in der Wasseraufreinigung wie beispielsweise der Extraktion von Benzolderivaten aus Abwasser. Aufgrund der hohen Stabilität des MOFs sowie der Tatsache, dass die Struktur offene Koordinationsstellen ausweist, sind auch Untersuchungen zur Aktivierung von Peroxiden und zur Bindung von Sauerstoff oder Stickstoffdioxid an die aktiven Cu^I-Zentren in Cu_2L denkbar.[148]

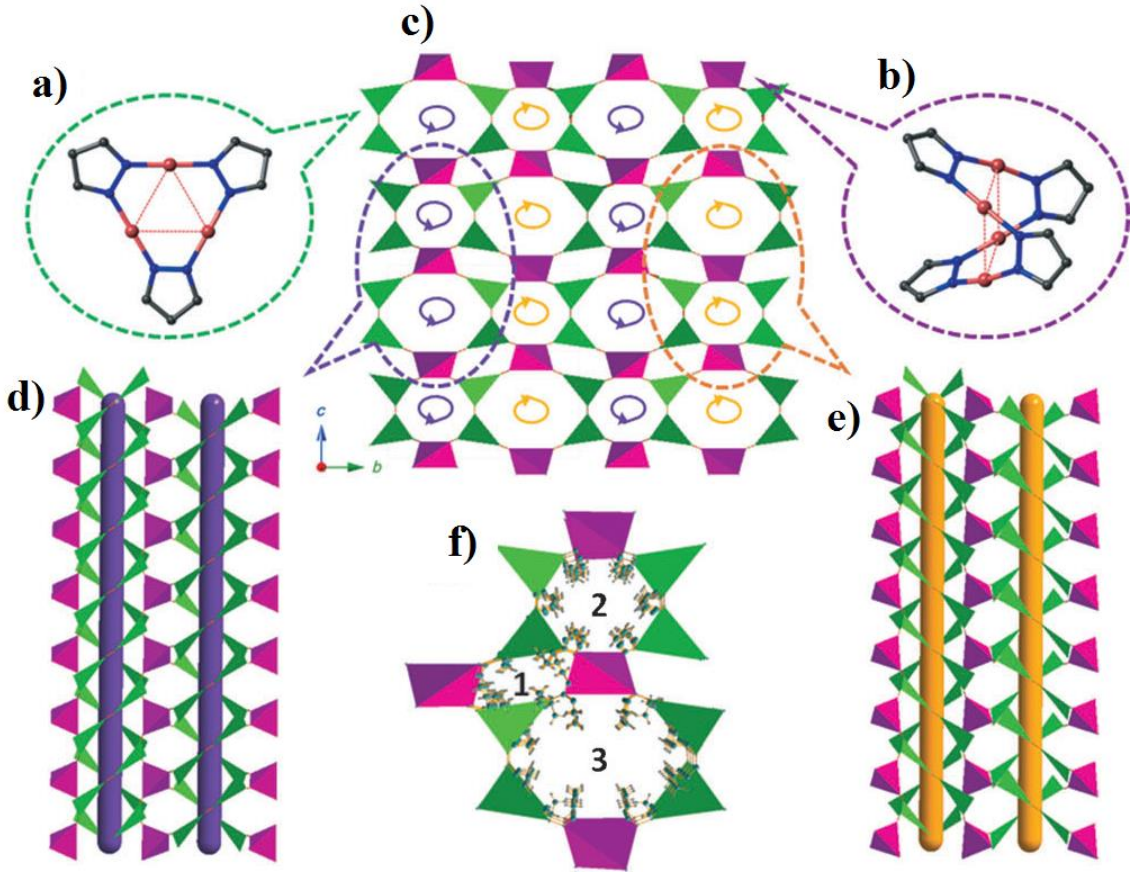


Abbildung 16 Struktur und Topologie von Cu_2L: a) Dreikernige $[Cu_3(pz)_3]$-SBU (dargestellt als grüne Dreiecke in Abbildung 16c); b) Vierkernige $[Cu_4(pz)_4]$-SBU (dargestellt als magentafarbene Tetraeder in Abbildung 16c); c) Vereinfachte topologische Darstellung der Struktur von Cu_2L; d,e) Poröse helikale Kanäle mit entgegengesetzter Händigkeit; f) Darstellung der unterschiedlichen Kanäle in Cu_2L. [modifiziert nach [148]]

Da sich diese Doktorarbeit neben kupferhaltigen auch mit kobalthaltigen Netzwerken beschäftigt, werden im folgenden Abschnitt noch die beiden, im Arbeitskreis Volkmer entwickelten, Gerüstverbindungen MFU-1 und MFU-2 als Vertreter der Kobalt-Pyrazolat-MOFs vorgestellt.[44,45] Die beiden MOFs werden aus dem linearen organischen Ligand 1,4-Bis(3,5-Dimethyl)pyrazol (H_2-dmpz) synthetisiert, sind sehr stabil gegenüber Hydrolyse und enthalten redox-aktive Co(II)-Zentren.

In Abbildung 17 links ist der Kristall-Packungsplot von MFU-1 dargestellt. Zur Veranschaulichung werden die einzelnen $\{CoON_3\}$-Koordinationseinheiten, aus welchen sich letztendlich die SBU zusammensetzt, als blaue Polyeder dargestellt. MFU-1 bildet ein kubisches Netzwerk mit pseudo-oktaedrischen $\{Co_4O(dmpz)_6\}$-Knotenpunkten aus, ähnlich zu den $\{Zn_4O(CO_2)_6\}$-SBUs in MOF-5.[59] Obwohl die beiden MOFs die gleiche Elementarzelle aufweisen, liegt ein großer Unterschied bei der Stabilität der Verbindungen vor. Im Gegensatz zu MOF-5 ist MFU-1 viel stabiler gegenüber protischen Löse-

mitteln wie Wasser oder Ethanol, was durch die höhere Bindungsstabilität begründet wird. Die Struktur von MFU-1 weist dreidimensionale, nahezu kugelförmige Hohlräume mit quadratischen Porenöffnungen (~ 9 Å Durchmesser) auf.[44,45]

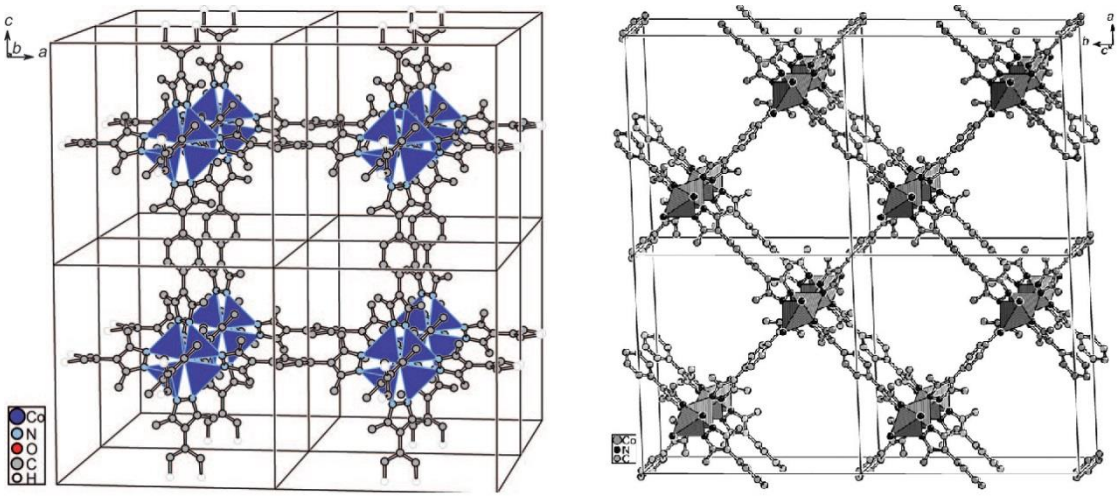


Abbildung 17[44,45] Kristall Packungsplots von MFU-1 (links) und MFU-2 (rechts).

Auf der rechten Seite in Abbildung 17 ist der Packungsplot von MFU-2 dargestellt. MFU-2 kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem, wobei die Struktur aus unendlichen, vernetzten, eindimensionalen Co^{II}-Ketten besteht. Die Co^{II}-Ionen sind durch 1,4-Bis(3,5-Dimethyl)pyrazolatliganden miteinander verbrückt, darstellbar als $\{Co^{II}(dmpz)\}_{\infty}$. Jedes Kobaltzentrum ist dabei tetraedrisch von vier Stickstoff-Donoratomen verschiedener Liganden umgeben wodurch sich eine $\{CoN_4\}$-Koordination ergibt. Entlang der c-Achse besitzt MFU-2 Poren mit einem Durchmesser von 18,6 Å und einer Porenöffnung von 6,4 Å.[45]

Sowohl mit MFU-1 als auch mit MFU-2 wurden katalytische Testreaktionen durchgeführt.[45] Obwohl beide MOFs dieselbe katalytische Aktivität zeigen ist lediglich MFU-1 ein „echter“ heterogener, robuster Katalysator, da es bei MFU-2 zu einem langsamen Metall-Leaching in der Reaktionslösung kommt. Die Autoren konnten zeigen, dass MFU-1 als heterogener Katalysator bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Cyclohexen mit *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidant fungieren kann. In einer weiteren Testreaktion wurde die Flüssigphasenkatalyse von Ethylbenzol untersucht. In dieser Reaktion wurde neben MFU-1 der Co-Katalysator *N*-Hydroxyphthalimid (NHPI) eingesetzt. Im ersten Schritt bildet sich der Komposit-Katalysator NHPI@MFU-1, welcher benötigt wird um anschließend die Aktivierung

von molekularem Sauerstoff aus der Luft zu realisieren und somit heterogene Oxidationsreaktionen wie beispielsweise die Flüssigphasenkatalyse von Ethylbenzol, durchzuführen.[45]

Die Fähigkeit von MFU-1 und MFU-2 molekularen Sauerstoff zu adsorbieren und zu aktivieren wurde zusätzlich mittels Sorptions- und TPO-Messungen untersucht.[45] Aus den TPO-Messungen wird deutlich, dass MFU-1 oberhalb von 120 °C oxidiert werden kann, während MFU-2 inert ist. Sowohl in MFU-1 als auch in MFU-2 sind die Kobaltzentren durch die Methylreste der organischen Liganden sterisch abgeschirmt und dadurch nicht gut zugänglich, wodurch eine mögliche koordinative Bindung gehemmt wird. Während in MFU-2 alle Metallzentren abgeschirmt sind, liegen in MFU-1 teilweise zugängliche Metallzentren vor, wodurch sich die höhere Sauerstoffaffinität von MFU-1 gegenüber MFU-2 erklären lässt. Lediglich bei einem kleinen Teil der Metallzentren konnte unter katalytischen Bedingungen mit *t*-BuOOH als Oxidant eine geringe geometrische Änderung der {Co_4O}- Einheiten beobachtet werden, was vermutlich aufgrund der Änderung des Oxidationszustands von Co^{II} auf Co^{III} zustande kommt. Trotzdem bleibt der Großteil der Kobaltzentren in MFU-1 wegen der sterischen Abschirmung durch die Methylreste der Liganden tetraedrisch koordiniert und zeigt keine Tendenz die Koordinationssphäre zu erweitern.[45]

Die Tatsache, dass die Metallzentren in MFU-1 eher reaktionsträge sind und keine stabilen Kobaltkomplexe mit sauerstoffzentrierten Liganden bilden stellt einen Vorteil bei möglichen Anwendungen von MFU-1 in der heterogenen Katalyse dar, da der Katalysator auf diese Weise länger stabil ist und nicht durch die Bildung von Nebenprodukten abreagiert.

2.4 Metall-organische Gerüstverbindungen mit gemischt funktionellen Liganden

In den vorangehenden Abschnitten wurden verschiedene Netzwerke vorgestellt, welche entweder aus Liganden mit N-Donorfunktionen oder mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut sind. Es ist jedoch auch möglich beide funktionellen Gruppen innerhalb eines organischen Liganden zu kombinieren und somit die Vorteile beider Baueinheiten zu nutzen. Im folgenden Abschnitt wird die Verbindung $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ vorgestellt, welche das Vorhandensein von koordinativ ungesättigten Metallzentren mit

der Plastizität des Netzwerks kombiniert und somit neben einem außergewöhnlichen Strukturschema auch ungewöhnliche Eigenschaften, beispielsweise in der Gasadsorption, zeigt. $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ ist aus dem gemischt-funktionellen Ligand 3,5-Dimethyl-4-carcoxypyrazol (H_2-dmcapz) aufgebaut, welcher strukturell verwandt ist zu dem in dieser Doktorarbeit verwendeten Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc).

In Abbildung 18a ist der bifunktionelle organische Ligand 3,5-Dimethyl-4-carboxypyrazol (H_2-dmcapz) dargestellt. Unter solvothermalen Bedingungen lässt sich daraus mit dem entsprechenden Kupfersalz das Koordinationspolymer $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ herstellen.[149] Die Verbindung weist zweikernige Cu(II)-SBUs auf, in denen die Kupferzentren jeweils über zwei Pyrazolate und zusätzlich über ein Wassermolekül miteinander verbrückt sind (dargestellt in Abbildung 18b). Daraus ergeben sich CuN_2O_3-Koordinationspolyeder mit verzerrter quadratisch-pyramidaler Geometrie. Die Basalebene setzt sich zusammen aus zwei Stickstoff-Donoratomen verschiedener Pyrazolateinheiten und zwei Sauerstoffatomen der gleichen Carboxylateinheit in zweizähnigem Koordinationsmodus. In apikaler Position befindet sich das Sauerstoffatom des verbrückten Wassermoleküls.

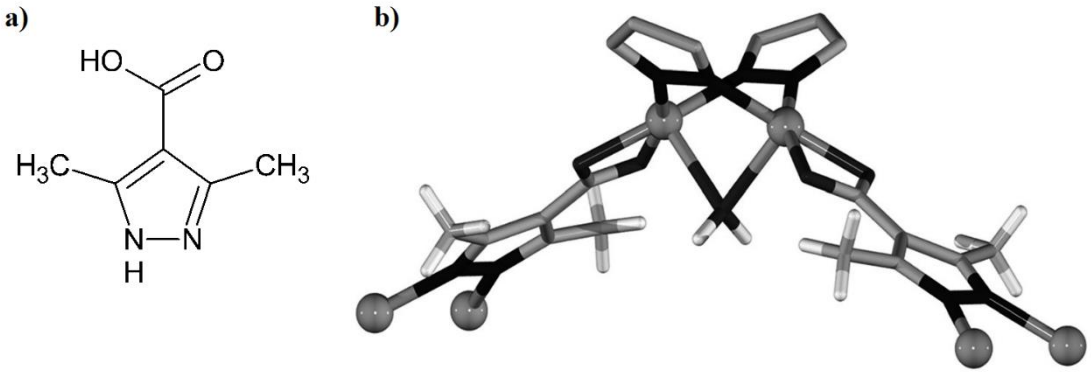


Abbildung 18 a) Organischer Ligand H_2-dmcapz; b)[149] Strukturausschnitt von $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$.

Es ist möglich, das flexible $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ in verschiedenen Prozessen zu aktivieren und dadurch sowohl das koordinierte Wassermolekül als auch eingeschlossene Lösemittelmoleküle zu entfernen und somit frei zugängliche und offene Koordinationsstellen zu generieren die zusammenlaufend (konvergent) angeordnet vorliegen.[149] Direkt nach der Synthese liegt $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ als hellblauer Feststoff vor. Dieser kann reversibel über mehrere Aktivierungsschritte zunächst in eine

dunkelblaue, metastabile Phase umgewandelt werden, welche sich schließlich durch Einfrieren bei Flüssigstickstofftemperatur in das stabile, grüne $[Cu_2(dmcapz)_2]_n$ umwandelt. Dabei ändert sich auch die Koordinationsumgebung der Metallzentren. Innerhalb der Struktur von $[Cu_2(dmcapz)_2]_n$ sind die Kupferzentren nicht länger quadratisch pyramidal, sondern nur noch vierfach in Form von verzerrten Tetraedern koordiniert. Sowohl bei der metastabilen als auch bei der stabilen Phase handelt es sich um hoch selektive, flexible, poröse Netzwerke mit aktiven Adsorptionszentren in Form von ungesättigten, konvergenten Metallzentren. Im Vergleich zur metastabilen Phase weist die stabile Phase eine reduzierte Hydrophilie auf. Zusätzlich ist $[Cu_2(dmcapz)_2]_n$ extrem stabil an Luft, was sehr selten ist bei Materialien mit offenen Metallzentren. Die offenen Metallzentren in der stabilen Phase sind allerdings schlechter zugänglich für Gastmoleküle als in der metastabilen Phase. Dies liegt daran, dass die Methylreste des Liganden nach dem Entfernen des verbrückten Wassermoleküls und aller Lösemittelmoleküle, bedingt durch eine leichte Verdrehung des Liganden, räumlich ausklappen und mehr Platz einnehmen, was die poröse Struktur der stabilen Phase schlechter zugänglich macht. Das Eindringen von Wassermolekülen aus der Luft in die Hohlräume der stabilen Phase wird somit weitestgehend verhindert und ist, im Unterschied zur metastabilen Phase, nur bei hohem Druck möglich. Die metastabile Phase könnte somit eine potentielle Anwendung im Bereich der Gastrennung finden.[149]

Auch wenn die Autoren bisher keine Untersuchungen dazu veröffentlicht haben, ist das Koordinationspolymer $[Cu_2(dmcapz)_2]_n$ aufgrund der hohen Stabilität sowie der Tatsache, dass die Struktur konvergente, frei zugängliche und offene Koordinationsstellen ausweist, sehr interessant. Beispielsweise sind Untersuchungen zur Bindung von Sauerstoff an die aktiven Zentren von $[Cu_2(dmcapz)_2]_n$ denkbar.

2.5 Fluorierte Metall-organische Gerüstverbindungen (FMOFs)

Thema dieser Doktorarbeit sind fluorierte Metall-organische Gerüstverbindungen. Diese Familie der MOFs weist häufig spezielle chemische und physikalische Eigenschaften auf. Im folgenden Kapitel werden zunächst theoretischen Grundlagen von Fluor und einigen bekannten Organofluorverbindungen diskutiert und daran verdeutlicht, wieso eine mögliche Fluorierung auch bei MOFs von hohem Interesse ist. Anschließend werden verschiedene fluorierte MOFs vorgestellt und potentielle Anwendungen dafür präsentiert.

Fluor zählt mit 525 ppm zu den häufigsten in der Erdkruste vorkommenden Halogenen.[150] In der Natur kommt es meist nicht elementar (gasförmig) sondern als Fluorid gebunden in Mineralien wie beispielsweise Fluorit, Fluorapatit oder Kryolith vor.

Im Periodensystem nimmt Fluor eine besondere Position ein und stellt das Element mit der höchsten Elektronegativität dar, weshalb es unter Normalbedingungen das reaktivste aller Elemente ist.

Von hohem Interesse für die Wissenschaft sind Organofluorverbindungen, da sie oft ungewöhnliche Eigenschaften im Vergleich zu ihren nicht-fluorierten Isomeren zeigen. Beispielsweise besitzen fluorierte Organoverbindungen häufig eine hohe thermische und oxidative Stabilität sowie eine niedrige Polarisierbarkeit und weisen oft nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen mit anderen Verbindungen auf.[43,151] Mögliche Erklärungen hierfür sind zum einen das Vorhandensein einer hohen Anzahl ungebundener p-Elektronen, welche das Kohlenstoffgerüst abschirmen. Zum anderen ist bekannt, dass Organofluorverbindungen bevorzugt hochkristalline Phasen ausbilden.[151-153] Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Ausbildung von stark polaren C-F-Bindungen, welche aufgrund der zusätzlichen Ausbildung eines ionischen Bindungsanteils eine höhere Bindungsstärke als vergleichbare C-H-Bindungen aufweisen.[151,154] Fluor besitzt den kleinsten Atomradius der 2. Periode, zusätzlich weist Fluor eine hohe Kernladungszahl auf was die Aufnahme eines weiteren Elektrons begünstigt. Obwohl es sich bei den polaren C-F-Bindungen um die stärksten kovalenten Einfachbindungen handelt die Kohlenstoff ausbilden kann, sind Organofluorverbindungen insgesamt betrachtet relativ unpolar. Die einzelnen Dipolmomente innerhalb der Verbindung ordnen sich so an, dass sie sich gegenseitig ausgleichen und das Molekül letztendlich nur schwache elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit der Umgebung eingeht.[151]

Bereits vor über sechzig Jahren wurde Fludrocortison (vgl. Abbildung 19a) als erster fluorierter Wirkstoff mit einer pharmazeutischen Anwendung veröffentlicht.[155] Fludrocortison zeigt eine elf-fach höhere Wirksamkeit und gleichzeitig eine geringere Toxizität als das nicht fluorierte Steroid Cortison auf. Somit wurde bereits sehr früh die Aufmerksamkeit auf fluorierte Verbindungen gezogen.

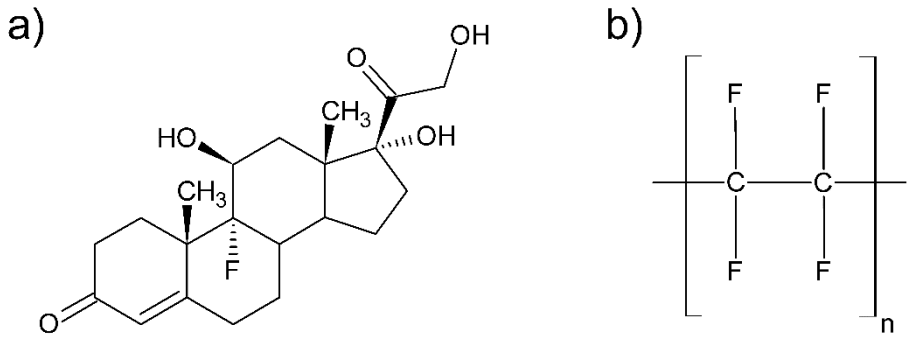


Abbildung 19 Strukturformeln von Fludrocortison (a) und Polytetrafluorethylen (b).

Fluorierte Verbindungen sind mittlerweile ein fester Bestandteil des modernen Lebens und haben ein breites Anwendungsspektrum. Neben dem Einsatz in Kosmetika wie beispielsweise Zahnpasta finden fluorhaltige Moleküle auch Verwendung in LED-Bildschirmen, im pharmazeutischen Bereich und in der Landwirtschaft.[156-158] Sogar im Haushalt und in der Textilindustrie sind fluorierte Verbindungen weitverbreitet. Zu den bekanntesten Vertretern zählen die geschützten Marken Gore-Tex® und Teflon®, welche aus dem Kunststoff Polytetrafluorethylen aufgebaut sind. Polytetrafluorethylen ist ein lineares unverzweigtes Polymer, welches lediglich aus Fluor- und Kohlenstoffatomen aufgebaut ist und unter dem Handelsnamen Teflon® vertrieben wird (vgl. Abbildung 19b). Im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen weist Teflon® aufgrund der in der Struktur enthaltenen Fluoratome spezielle chemische und physikalische Eigenschaften auf.[43] Neben einer hohen thermischen und chemischen Stabilität besitzt Teflon® eine niedrige Dielektrizitätskonstante. Das Material hat eine hohe Isolierfähigkeit und kommt aufgrund seiner hohen Wasser- und Ölabweisung vor allem als Antihaftbeschichtung, beispielsweise in Pfannen, zum Einsatz.[43] Bei Gore-Tex® handelt es sich um eine spezielle mikroporöse Membran aus Polytetrafluorethylen. Gore-Tex® wird vor allem für die Herstellung von Funktionskleidung verwendet, die sowohl wind- als auch wasserdicht und trotzdem atmungsaktiv ist.

Aufgrund ihrer geringen Stabilität sind einige MOFs nicht für industrielle Anwendungen geeignet. Vor allem für Anwendungen im Bereich der Gasaufreinigung oder für katalytische Reaktionen tritt häufig ein Stabilitätsproblem auf, da dort oft eine natürliche Luftfeuchtigkeit herrscht und Wasser meist als Nebenprodukt katalytischer Reaktionen entsteht. Um dieses Problem zu beheben kamen die Forscher auf die Idee die Wasserstabilität der Netzwerke zu erhöhen, indem sie hydrophobe Anteile in die Netzwerke einzubauen. Neben dem Einbau von Alkylresten in die organischen Liganden wurden

auch MOF-Synthesen aus Liganden welche Fluor- oder fluorierte Alkylgruppen enthalten durchgeführt.[159,160]

Obwohl das erste fluorierte MOF bereits 2004 publiziert wurde[41] ist die Anzahl der Publikationen zu diesem Thema bis heute überschaubar. Das Balkendiagramm in Abbildung 20 zeigt die Anzahl neu erschienener Publikationen zum Suchbegriff „fluorous metal-organic framework“ der letzten Jahre. Zusätzlich gibt es lediglich zwei Reviews über diese Verbindungsklasse.[42,43] Dies liegt nicht zuletzt daran, dass die Synthese neuer FMOFs bis heute große Herausforderungen mit sich bringt, da es häufig zur Ausbildung völlig unerwarteter und unvorhergesehener Strukturen kommt, was auf den folgenden Seiten verdeutlicht werden soll.

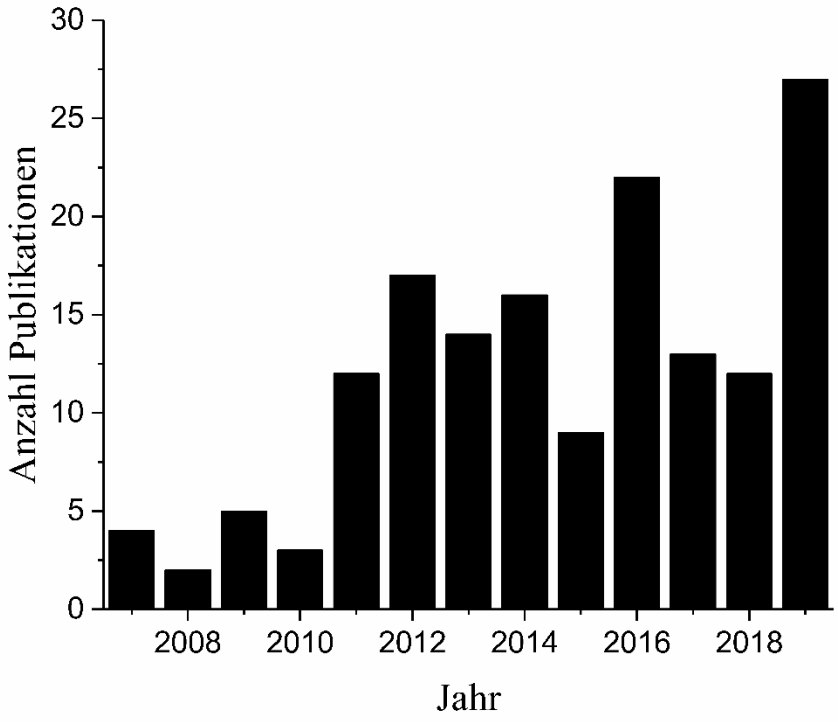


Abbildung 20 Anzahl Publikationen zum Suchbegriff "fluorous metal-organic framework" mit Hilfe von SciFinder (Stand 23.12.2019).[ii]

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Fluor-funktionalisierte MOFs herzustellen.[42,43] Die häufigste Methode ist die MOF-Synthese aus fluorierten organischen Linkern, wie sie auch in dieser Doktorarbeit verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das MOF durch anorganische fluorierte Anionen zu funktionalisieren. Hierbei werden

[ii] https://origin-scifinder.cas.org

bei der eigentlichen MOF-Synthese koordinierende fluorierte anorganische Verbindungen (z.B. SiF_6, BF_4…) zugegeben, welche schließlich im entstehenden Netzwerk an die Metallzentren binden und als verbrückende Ionen fungieren.[161-163] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung fluorierter MOFs ist die Funktionalisierung durch Perfluoralkane. Hierbei werden langkettige Perfluoralkansubstituenten in den Poren des MOFs eingelagert welche mit dem organischen Liganden verbrücken.[164,165] Auch eine Fluor-Funktionalisierung durch plasmaverstärkte chemische Gasphasenabscheidung ist möglich.[166]

Wie bereits erwähnt, wurde das erste partiell fluorierte MOF im Jahr 2004 von Pan *et al.* beschrieben.[41] Die Arbeitsgruppe synthetisierte aus dem Ligand 4,4´-(Hexafluoroisopropyliden)bis(benzoesäure) und Kupfernitrat ein dreidimensionales, interpenetriertes MOF mit offenen, mikroporösen eindimensionalen Kanälen. Zwar zeigt das Netzwerk außergewöhnliche Gassorptionseigenschaften, jedoch wurde von Pan *et al.* zu diesem Zeitpunkt keinerlei Aussage über den Einfluss der Fluoratome auf die Netzwerkeigenschaften getroffen.

Für viele gilt Professor Mohammed A. Omary als einer der Pioniere auf dem Forschungsgebiet der fluorierten MOFs. Seine Arbeitsgruppe war eine der ersten, die sich mit dem Einfluss der Fluor-Funktionalisierung auf die Eigenschaften des MOFs beschäftigt hat. Zu den bekanntesten Verbindungen dieser Arbeitsgruppe gehören die silberhaltigen Netzwerke FMOF-1 und FMOF-2.[167,168]

Professor Rahul Banerjee und seine Arbeitsgruppe waren die ersten die gezielt fluorierte und nicht-fluorierte isostrukturelle Strukturen synthetisierten. Im Jahr 2012 wurden die beiden fluorierten MOFS Co-FINA-1 und Co-FINA-2 publiziert.[169] Die beiden Netzwerke sind isostrukturell zu den MOFs Co-INA-1 und Co-INA-2.[169,170] Banerjee *et al.* haben die isostrukturellen Verbindungen jeweils systematisch miteinander verglichen und den Einfluss der Fluoratome auf die Speicherung verschiedener Gase untersucht.

Mittlerweile werden fluorierte MOFs aus den verschiedensten Metallsalzen synthetisiert und ihre Eigenschaften und potentielle Anwendungen untersucht. So gibt es neben den eben genannten silber- beziehungsweise kobalthaltigen MOFs mittlerweile fluorfunktionalisierte Verbindungen mit den unterschiedlichsten Metallzentren wie beispielsweise Nickel,[171] Zink,[172-174] Kupfer,[175-177] Kalzium,[178] Cadmium[179,180] oder Ruthenium.[181]

Denkbare Anwendungen für fluorierte MOFs sind aufgrund ihrer häufig selektiven Adsorption sowie ihrer meist herausragenden Wasserstabilität beispielsweise in der Aufreinigung von Öl-Wasser-Gemischen oder Gasgemischen, Gasspeicherung, Sensorik, Katalyse, als Korrosionsschutz oder als Wasserabweiser.

Auf den folgenden Seiten dieser Arbeit werden verschiedene fluorierte MOFs vorgestellt. Neben einer kurzen Beschreibung der Strukturen werden Besonderheiten und potentielle Anwendungen für die jeweiligen Gerüstverbindungen dargestellt.

Bei FMOF-1 und FMOF-2 handelt es sich um hochfluorierte, poröse Silberazolat-MOFs. FMOF-1 wird aus dem Natriumsalz des Liganden 3,5-Bis(trifluormethyl)1,2,4-triazolat und Silbernitrat in Methanol synthetisiert.[167] Durch Tempern kann daraus FMOF-2 hergestellt werden.[168] In Abbildung 21 sind die SBUs von FMOF-1 und FMOF-2 dargestellt.[168] FMOF-1 weist ein dreidimensionales, neutrales Netzwerk mit perfluorierten Hohlräumen auf. Die Struktur ist aus sechsfach gebundenen, vierkernigen $[Ag_4Tz_6]$-Einheiten aufgebaut (Abbildung 21a), welche durch dreifach koordinierte Ag^I-Zentren miteinander verbunden sind. Innerhalb der $[Ag_4Tz_6]$-Einheiten ist jedes Ag^I-Ion tetraedrisch koordiniert, somit liegen insgesamt zwei Arten von Ag^I-Atomen vor.

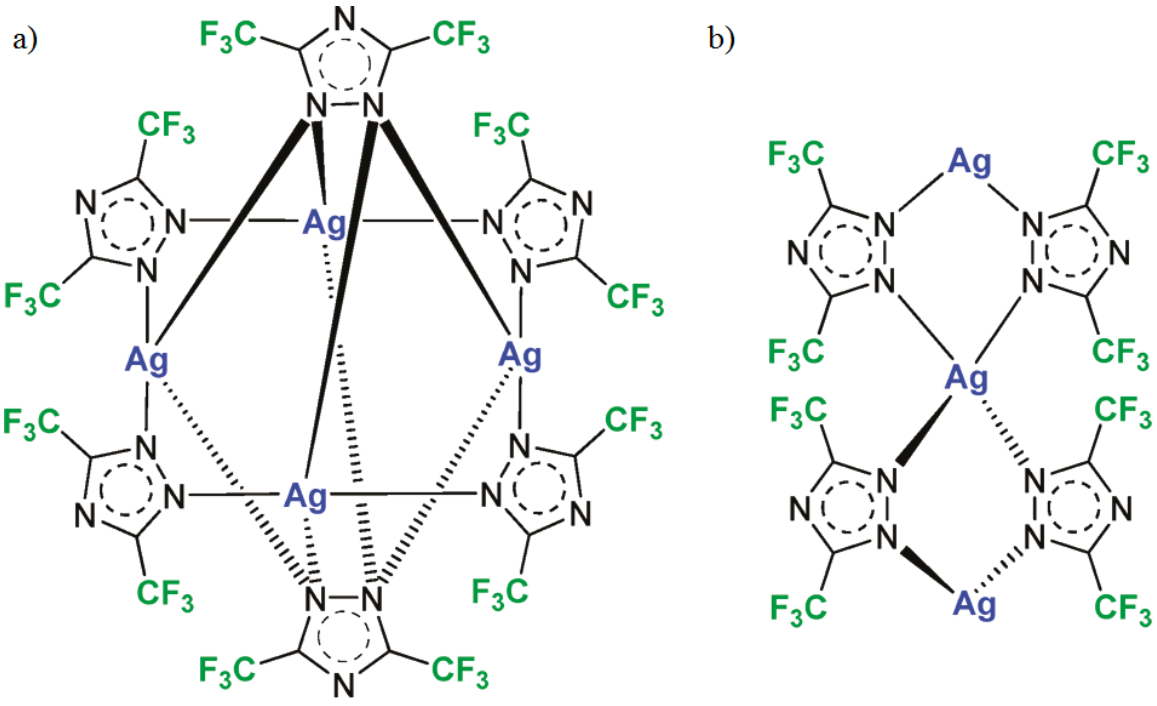


Abbildung 21[168] Strukturelle Baueinheiten von (a) FMOF-1; (b) FMOF-2.

FMOF-1 besitzt hydrophobe Kanäle mit einer Größe von 12,2 Å x 7,3 Å.[167] Die Kanalwände sind dabei komplett mit Perfluorgruppen bedeckt. Eine Besonderheit an FMOF-1 ist die hohe Wasserstabilität.[168] Durch die fluorierten Kanalwände wird der Eintritt von Wassermolekülen in die Poren verhindert, lediglich an der äußeren Partikeloberfläche bildet sich durch schwache Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und MOF-Gerüst ein dünner Wasserfilm aus. Dieser Film blockiert eine weitere Adsorption von Wassermolekülen, wodurch FMOF-1 zu den sogenannten superhydrophoben Materialien gehört (Kontaktwinkel mit Wasser: 158 °).[168,182] Zusätzlich zu den großen Kanälen befinden sich in den Kanalwänden von FMOF-1 zusätzlich kleinere rhomboedrische Seitentaschen mit Porenöffnungen von 6,6 Å x 4,9 Å.[167]

FMOF-2 wird durch Tempern von FMOF-1 hergestellt. Bei 300 °C wird zunächst ein Teil der organischen Liganden aus FMOF-1 entfernt, anschließend wird das verbleibende Netzwerk Toluol/Acetonitril ausgesetzt, wodurch sich das reorganisierte, poröse Netzwerk FMOF-2 ausbildet.[168] Anders als in FMOF-1, liegen in FMOF-2 drei verschiedene Ag^{I}-Zentren vor. Die Struktur (dargestellt in Abbildung 21b) besteht aus dreikernigen $[Ag_3Tz_4]$-Untereinheiten mit zwei planaren, zueinander senkrecht stehenden $[Ag_2Tz_2]$-Ebenen. Die einzelnen Ebenen sind durch vierfach koordinierte Ag^{I}-Zentren miteinander verbunden. FMOF-2 besitzt mikroporöse, hexagonale Kanäle in c-Richtung mit einem Durchmesser von 1,8 nm. Wie bereits bei FMOF-1 liegen auch bei der Struktur von FMOF-2 entlang der Kanalwände zusätzlich kleinere, dreieckige Seitentaschen vor. Diese nanoskopischen Käfige weisen Porenöffnungen von 1 nm auf. Sowohl die großen Kanäle als auch die kleinen Seitentaschen in FMOF-2 sind komplett mit Toluolmolekülen gefüllt.[168]

FMOF-1 und FMOF-2 zählen zu den am meisten untersuchten fluorierten MOFs. Neben der herausragenden Wasserstabilität zeigen beide MOFs eine hohe Sauerstoff- sowie Wasserstoffaufnahme. FMOF-1 kann bei 77 K und 64 bar bis zu 2,3 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen.[167] Die Gassorptions-Isothermen zeigen jeweils zwei klar voneinander getrennte Schritte der Porenfüllung. Zunächst werden die Kanäle gefüllt bis schließlich bei höheren Drücken die Gasmoleküle auch in die flexiblen Seitentaschen eindringen.

FMOF-1 kann außerdem eine große Menge Kohlenstoffdioxid aufnehmen (6,16 mol/kg).[182] Dieses Gas ist allerdings zu groß um in die Seitentaschen einzudringen und wird lediglich in den großen Kanälen adsorbiert.[182] FMOF-1 zeigt keine Wasserad-

sorption bei Raumtemperatur. Weitere Experimente zeigen, dass die Adsorption von CO_2 unabhängig von der herrschenden Luftfeuchtigkeit (bis 80 %) ist.[182] Somit wäre z. B. die Trennung von CO_2 aus Abgasströmen oder heterogene Katalyse unter wässrigen Bedingungen eine potentielle Anwendung für das wasserstabile FMOF-1.[159,160,182]

Neben den oben genannten Gasen untersuchten Omary *et al.* auch die Aufnahme von verschiedenen Modellarenen und –alkanen in FMOF-1 und FMOF-2.[168] Beide MOFs zeigen eine hohe Kapazität zur reversiblen Aufnahme unpolarer Moleküle. Durch die weiteren Poren kann FMOF-2 sogar große Moleküle wie Toluol aufnehmen. Die beiden MOFs sind somit sehr interessant für potentielle Anwendungen, bei denen hydrophobe Substanzen in Wasser getrennt werden sollen wie beispielsweise die Entfernung von Ölverschmutzungen.[168]

Die ersten fluorierten und nicht-fluorierten isostrukturellen MOFs wurden im Jahr 2012 publiziert.[169] Hierbei handelt es sich um die FMOFs Co-FINA-1 und Co-FINA-2 welche isostrukturell zu den Netzwerken Co-INA-1 und Co-INA-2 sind. Banerjee und seine Arbeitsgruppe waren die ersten, die fluorierte und nicht-fluorierte isostrukturelle Verbindungen synthetisiert und systematisch miteinander verglichen haben. Außerdem wurde gezielt der Einfluss der Fluoratome auf die Speicherung verschiedener Gase untersucht. Im folgenden Abschnitt werden die daraus resultierten Ergebnisse vorgestellt.

Co-INA-1 bildet sich bei der solvothermalen Synthese von Isonicotinsäure (Abbildung 22 Mitte, R = H) und Kobaltnitrat in Ethanol.[170] Verwendet man DMF anstelle von Ethanol kommt es zur Ausbildung von Co-INA-2.[169] Unter analogen Synthesebedingungen entstehen bei Verwendung des fluorierten Liganden 3-Fluoroisonicotinsäure (Abbildung 22 Mitte, R = F) die beiden MOFs Co-FINA-1 bzw. Co-FINA-2.[169]

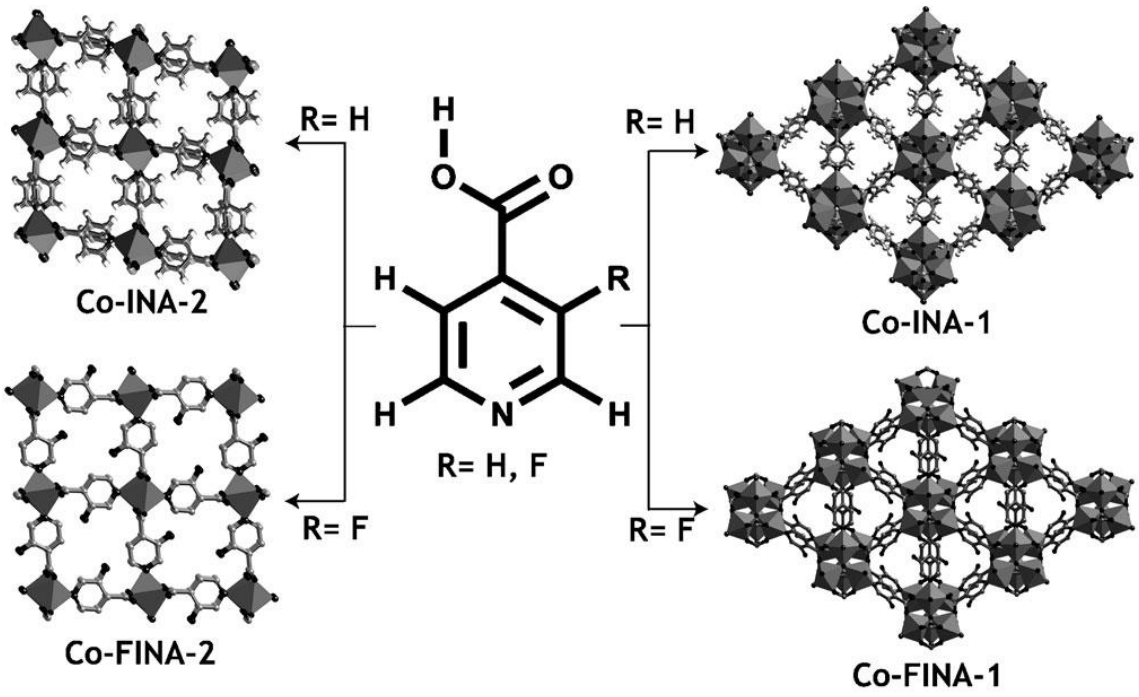


Abbildung 22[169] Strukturformel von Isonicotinsäure (R = H) und 3-Fluoroisonicotinsäure (R = F) und Strukturausschnitte der daraus aufgebauten isostrukturellen MOFs Co-INA-1, Co-FINA-1, Co-INA-2 und Co-FINA-2.

Die beiden Netzwerke Co-INA-1 (Abbildung 22 oben rechts) und Co-FINA-1 (Abbildung 22 unten rechts) sind isostrukturell zueinander. Co-FINA-1 ist aus $[Co_3(OH)]$-Einheiten und sauerstoffzentrierten $[Co_3(O)]$-Metallclustern aufgebaut. Jeder dieser Metallcluster ist mit acht 3-Fluoroisonicotinsäureliganden verbunden, vier davon sind über die μ_2-COO^- Gruppe und die anderen vier über das Stickstoffatom des Pyridinrings miteinander verbrückt. Zusätzlich sind zwei Ethanolmoleküle und ein Wassermolekül an das Netzwerk koordiniert. Innerhalb der Struktur von Co-FINA-1 kommt es zur Ausbildung von zwei verschiedenen Poren. Entlang der a-Achse weist Co-FINA-1 eindimensionale Kanäle mit einem Durchmesser von 4,2 Å auf und entlang der c-Achse verlaufen Kanäle mit einer Größe von 3,2 x 2,8 Å. Innerhalb der $[Co_3(O)]$-Metallcluster liegen zwei unterschiedliche Arten von Co^{II}-Zentren vor. Zwei der Kobaltatome sind jeweils mit drei μ_2-Carboxyl-Sauerstoffatomen, einem Stickstoffatom des Liganden, einem Ethanolmolekül und einem zentralen μ_3-Sauerstoffatom verbunden. Das dritte Co^{II}-Zentrum ist an zwei μ_2-Carboxyl-Sauerstoffatome, zwei Stickstoffatome des Liganden, ein Wassermolekül und ein zentrales μ_3-Sauerstoffion gebunden.

Aufgrund der kleineren Größe von Wasserstoffatomen im Vergleich zu Fluoratomen weist Co-INA-1 eine höhere Porosität als Co-FINA-1 auf, die eindimensionalen Kanäle

haben einen Durchmesser von 5 Å. Das berechnete freie Porenvolumen in Co-INA-1 beträgt 39 %, in Co-FINA-1 beträgt es lediglich 34,5 %.[169]

Auch die beiden Netzwerke Co-INA-2 (Abbildung 22 oben links) und Co-FINA-2 (Abbildung 22 unten links) sind isostrukturell zueinander. Co-FINA-2 ist aus unendlichen, zweifach verbrückten Co^{II}-Carboxylatketten aufgebaut, bei denen die Pyridin Funktionalitäten des Liganden jeweils nach außen gerichtet vorliegen. Die einzelnen Stränge sind durch N-Co-Verknüpfungen quervernetzt, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk aufbaut. Innerhalb einer SBU ist jedes Co^{II}-Zentrum durch ihre μ_2-carboxyl-Sauerstoffatome an vier 3-Fluoroisonicotinsäureliganden und durch ihre Pyridinstickstoffatome an zwei weitere Liganden gebunden. Die einzelnen SBUs sind durch 3-Fluoroisonicotinsäureliganden miteinander verbrückt wodurch sich das dreidimensionale Netzwerk aufbaut.

Die Elementarzelle von Co-FINA-2 ist mit 698,9 $Å^3$ nur etwa halb so groß wie die Elementarzelle von Co-INA-2 (1355,0 $Å^3$). Die Struktur von Co-FINA-2 weist Poren mit einer Größe von 2,4 x 4,1 Å auf. Obwohl die Fluoratome innerhalb der Struktur in die Kanäle hineinragen, sind die Poren von Co-FINA-2 größer als die von Co-INA-2 (2,4 x 3,1 Å). Das berechnete freie Porenvolumen in Co-FINA-2 beträgt 14,5 % und liegt somit ebenfalls über dem berechneten Wert von Co-INA-2, welcher lediglich 8,9 % beträgt.[169]

Zunächst hat die Arbeitsgruppe von Professor Rahul Banerjee die BET- und Langmuir-Oberflächen der Netzwerke aus den N_2-Sorptionsisothermen bestimmt und verglichen.[169] Obwohl Co-FINA-1 kleinere Poren als Co-INA-1 aufweist, besitzt das MOF eine größere Langmuir-Oberfläche. (Co-FINA-1: 841,6 m^2g^{-1}; Co-INA-1: 544 m^2g^{-1}). Die BET-Oberfläche von Co-FINA-1 beträgt 547,3 m^2g^{-1}. Den Grund für die größere Oberfläche von Co-FINA-1 im Vergleich zu Co-INA-1 begründen die Autoren durch das Vorhandensein der Fluoratome in der Struktur, welche ihm eine höhere Stabilität verleihen. Während Co-INA-1 bei der Entfernung der koordinierten Lösemittelmoleküle teilweise kollabiert und sich zusammenkrümmt, bleibt Co-FINA-1 auch nach Entfernen der Lösemittelmoleküle intakt. Auch die Oberflächen von Co-FINA-2 liegen mit 152,8 m^2g^{-1} (BET) und 238,3 m^2g^{-1} (Langmuir) über denen von Co-INA-2 (BET: 92,6 m^2g^{-1}; Langmuir: 157,0 m^2g^{-1}). Bemerkenswert ist, dass die Oberfläche durch die Fluorierung bei beiden Netzwerken ansteigt und sich somit höhere Werte als für die nicht-fluorierten isomeren MOFs ergeben.

In weiteren Experimenten wurde die Speicherung von Wasserstoff untersucht. Auch hier wurden die verschiedenen isostrukturellen MOFs wieder systematisch miteinander verglichen. Co-INA-1 und Co-FINA-1 zeigen sehr ähnliche Ergebnisse bei der Wasserstoffaufnahme (~1,9 Gew.-%) während der Wert des aufgenommenen Gases bei Co-FINA-2 deutlich über dem von Co-INA-2 liegt (0,82 vs 0,52 Gew.-%).[169] Co-FINA-1 stellt den bis dato höchsten literaturbekannten Wert der Wasserstoffaufnahme in fluorierten MOFs.[169]

Mit dieser Studie zeigen die Autoren, dass eine Fluorierung nicht unbedingt zu einer höheren Wasserstoffaufnahme führen muss, sondern dass es sich um ein systemspezifisches Phänomen handelt. Durch die Untersuchung und den direkten Vergleich der MOFs Co-INA-1, Co-FINA-1, Co-INA-2 und Co-FINA-2 konnten die Autoren diese Annahme bestätigen, die bereits in früheren Arbeiten postuliert wurde.[183] Da die Fluoratome innerhalb der Netzwerke selbst nur schwach mit den Gasmolekülen wechselwirken, können auch andere Faktoren entscheidenden Einfluss auf die hohe Gasaufnahme dieser MOFs haben. Denkbar wäre hierbei ein Einfluss der Porengröße und –form oder auch der Art und Anzahl vorhandener offener Metallzentren.

Im Jahr 2014 wurden mit MOFF-1, MOFF-2 und MOFF-3 drei weitere perfluorierte Kupfer-MOFs publiziert.[175] Wie schon bei FMOF-1 und FMOF-2 sind auch in diesen drei Verbindungen die organischen Liganden vollständig fluoriert (dargestellt in Abbildung 23). MOFF-1 und MOFF-2 werden durch Umsetzung des Carboxylatliganden (Abbildung 23a) mit Kupfernitrat unter verschiedenen Synthesebedingungen hergestellt. MOFF-1 bildet dabei ein unendliches zweidimensionales Netzwerk mit $Cu_2(COO)_4$-Paddle Wheel Einheiten aus, bei denen an jedes Kupferzentrum ein Methanol koordiniert ist. Die SBU von MOFF-1 ist in Abbildung 24a dargestellt.

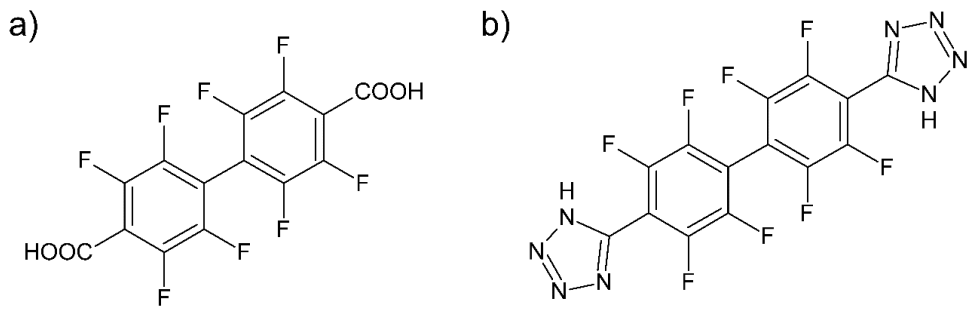


Abbildung 23 Lineare perfluorierte Liganden zur Synthese von MOFF-1, MOFF-2 und MOFF-3.

MOFF-2 bildet sich bei der Umsetzung des Carboxylatliganden (Abbildung 23a) mit Kupfernitrat unter Zugabe von 1,4-Diazabicyclooctan (kurz: DABCO) aus, wobei dieses als bifunktioneller Säulenligand fungiert. Wie in MOFF-1 bilden sich auch in der Struktur von MOFF-2 Schichten aus $Cu_2(COO)_4$-Paddle Wheel Einheiten aus. Diese sind jedoch durch DABCO-Liganden miteinander verknüpft wodurch sich insgesamt ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet. Die SBU von MOFF-2 ist in Abbildung 24b dargestellt. Das Netzwerk von MOFF-2 ist zweifach interpenetriert.[175]

Mit MOFF-3 gelang es der Arbeitsgruppe schließlich das erste dreidimensionale, poröse Netzwerk zu synthetisieren, welches aus einem vollständig fluorierten Tetrazolatliganden (Abbildung 23b) aufgebaut wird. Der Ligand wurde hierbei mit Kupfer(II)chlorid unter DMF bei 70 °C umgesetzt. Nach 4 Tagen kommt es zur Ausbildung von MOFF-3 als blaue Kristalle. Innerhalb der Struktur liegen oktaedrisch koordinierte Kupferatome vor, die jeweils an die peripheren Tetrazolat-Stickstoffe von vier verschieden Linkermolekülen koordiniert sind. Zusätzlich sind zwei Metallzentren jeweils mit einem Wassermolekül verbrückt (SBU dargestellt in Abbildung 24c). Durch thermische Behandlung kann dieses Wassermolekül entfernt werden, wobei das poröse Netzwerk weiterhin stabil bleibt.[175]

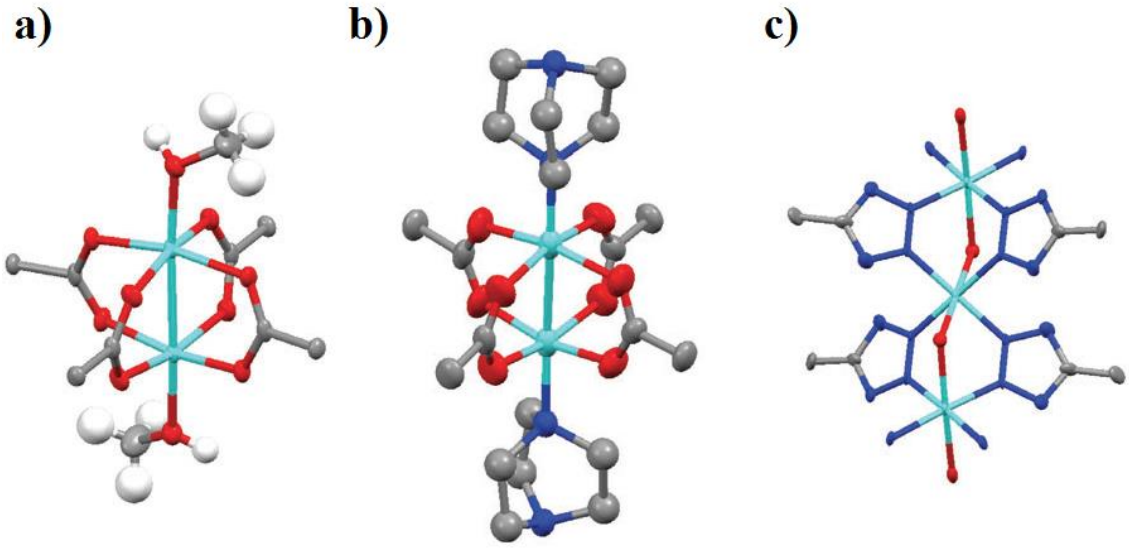


Abbildung 24[175] SBUs von MOFF-1 (a), MOFF-2 (b) und MOFF-3 (c). Cyan: Kupfer; Grau: Kohlenstoff; Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Weiß: Wasserstoff.

In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen einen stark hydrophoben Charakter aufweisen. Zwar konnte MOFF-1 zunächst mit Wasser benetzt werden, jedoch konnte nach Ausheizen im Ofen ein wasserabweisender Charakter gezeigt werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die in der SBU koordinierten Me-

thanolmoleküle selbst hydrophil sind. Diese können durch thermische Behandlung aus dem Netzwerk entfernt werden. Durchgeführte Kontaktwinkelmessungen ergeben schließlich einen Kontaktwinkel von 108 ± 2 ° mit Wasser. Der Kontaktwinkel von ofengetrocknetem MOFF-3 mit Wasser beträgt 134 ± 1 °. Am stärksten hydrophob ist MOFF-2, hier beträgt der Wasserkontaktwinkel sogar 151 ± 1 °. Somit zählt MOFF-3 zu den superhydrophoben Materialien.[175]

Zwei Jahre später publizierte die Arbeitsgruppe von Professor Miljanić zwei weitere fluorierte kupferhaltige MOFs.[184,185] Bei MOFF-4 und MOFF-5 handelt es sich um mesoporöse, dreidimensionale Netzwerke, die aus den in Abbildung 25 dargestellten, vollständig fluorierten Liganden aufgebaut sind.

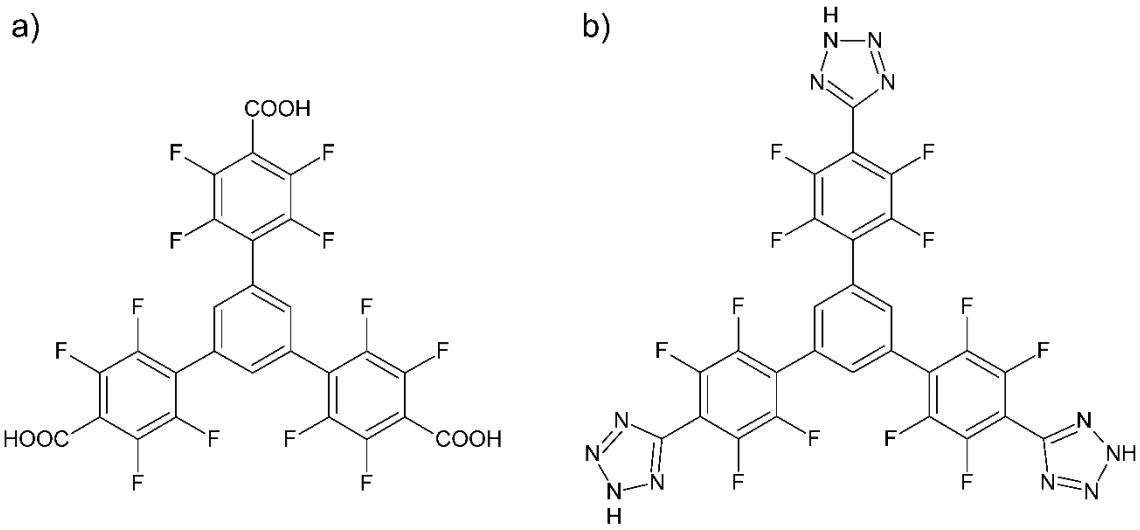


Abbildung 25 Vollständig perfluorierte Liganden zur Synthese von MOFF-4 und MOFF-5.

MOFF-4 bildet sich bei der Umsetzung des Carboxylatliganden (Abbildung 25a) mit Kupfernitrat in einem Gemisch aus DMF und Ethanol bei 60 °C. Nach 4 Tagen kommt es zur Ausbildung grün-blauer Kristalle. Innerhalb der Struktur von MOFF-4 liegen $Cu_2(COO)_4$- Paddle Wheel Einheiten vor. An jedes Kupferzentrum ist zusätzlich ein Wassermolekül koordiniert (vgl. Abbildung 26a). Sechs dieser $Cu_2(COO)_4$- Metallcluster sind durch vier Liganden so miteinander verbunden, dass sich kleine oktaedrische Käfige ausbilden. Acht dieser kleinen Käfige bilden schließlich zusammen eine kubische Elementarzelle (vgl. Abbildung 26b und c). Leider gelang es den Autoren nicht, MOFF-4 zu aktivieren ohne dass das Netzwerk zusammenbricht und die Kristallinität verloren geht.[184,185]

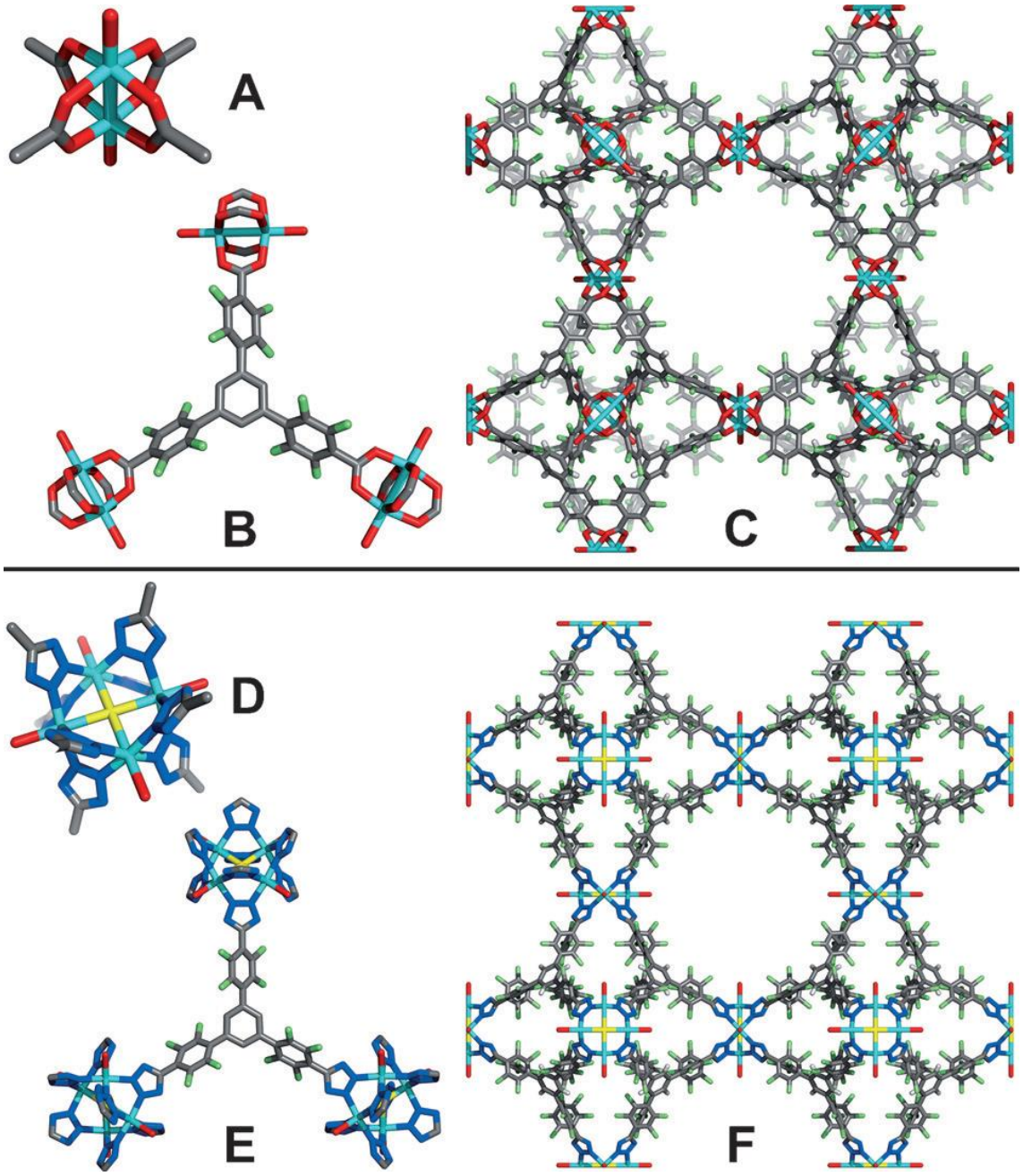


Abbildung 26[184] Ausschnitte der Kristallstrukturen von MOFF-4 (A-C) und MOFF-5 (D-F). (A, D): Darstellung der Metall-Cluster; (B, E): organische Liganden mit Metall-Clustern; (C, F): Ausschnitte des aufgespannten Netzwerks. Fehlgeordnete $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Cyan: Kupfer; Grau: Kohlenstoff; Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Grün: Fluor; Gelb: Chlor.

Im Gegensatz zu MOFF-4 bildet MOFF-5 ein robustes Netzwerk aus, welches auch nach Aktivierung porös und stabil bleibt. Die Umsetzung des in Abbildung 25b dargestellten trigonalen Tetrazolat-Liganden mit Kupfer(II)chlorid in einem Gemisch aus DEF, Methanol und Wasser bei 40 °C führt zur Ausbildung grüner kubischer MOFF-5 Kristalle. Innerhalb der Struktur von MOFF-5 kommt es zur Ausbildung quadratisch planarer $[Cu_4Cl]^{7+}$-Metallcluster, die jeweils durch acht Tetrazolate unterschiedlicher

Liganden koordiniert sind. Zusätzlich ist an jedes Kupferzentrum ein Wassermolekül koordiniert (Abbildung 26d). Sechs dieser $[Cu_4Cl]^{7+}$-Cluster sind durch acht Liganden so miteinander verbunden, dass sich auch hier kleinere Käfige ausbilden. Acht dieser kleinen Käfige bilden schließlich zusammen eine kubische Einheit (vgl. Abbildung 26e und f). Insgesamt ist das Netzwerk von MOFF-5 negativ geladen. Zum Ladungsausgleich befinden sich $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$-Kationen in den Poren. [184,185]

Es ist möglich MOFF-5 zu aktivieren, während die Kristallinität erhalten bleibt. Mittels Sorptionsmessungen wurde eine BET-Oberfläche von 2445 m^2g^{-1} ermittelt.[184] MOFF-5 hat somit die bis dato höchste Porosität aller fluorierter MOFs. MOFF-5 zeigt eine hohe Gasaufnahme von Fluorcarbonaten und Chlorfluorcarbonaten während die Aufnahme sphärischer Moleküle wie beispielsweise CF_4 oder SF_6 sehr gering ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die sphärischen Moleküle selbst nur geringe Polaritäten aufweisen, während im Gegensatz dazu innerhalb der fluorierten Hohlräume des MOFs eine stark polarisierte Umgebung vorliegt. Somit ist eine Verwendung von MOFF-5 beispielsweise bei der Aufreinigung von Treibhausgasen denkbar.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass MOFF-5 stabil gegenüber verschiedenen Verbindungen wie Ethanol, Methanol, DMF, Toluol, Ethylacetat und Aceton ist. Die Verbindung ist jedoch nicht stabil gegenüber Wasser und Luftfeuchtigkeit.[184]

Anhand der vorgestellten Strukturen konnte gezeigt werden, dass die gezielte Fluorierung von MOFs oft Auswirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Verbindung hat. Besonders die hohe Wasserstabilität fluorierter MOFs ist dabei bemerkenswert. Es wird jedoch auch deutlich, dass die Auswirkungen der Fluorierung auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der MOFs nicht allgemein übertragbar sind, sondern dass es sich dabei um ein systemspezifisches Verhalten handelt. Dies hat zur Folge, dass es nach dem aktuellen Stand der Forschung nicht möglich ist, allgemeine Aussagen über den Einfluss der gezielten Fluorierung Metallorganischer Gerüstverbindungen zu treffen. Hierfür gibt es aktuell zu wenig isostrukturelle fluorierte und nicht-fluorierte MOFs, welche direkt miteinander verglichen werden können um somit allgemeingültige Aussagen zu formulieren. Ziel der Forschung sollte daher sein, systematisch neue Isostrukturen herzustellen und zu untersuchen. Dies stellt Forscher jedoch vor eine große Herausforderung, da die Verwendung fluorierter Liganden oft zu völlig neuen, unerwarteten Strukturen führt, was auch in dieser Dissertation deutlich wird. Während bei der Verwendung nicht-fluorierter Liganden selbst bei leich-

ter Variation der Reaktionsbedingungen häufig dasselbe Produkt entsteht, kommt es beim Einsatz fluorierter Liganden schnell zur Ausbildung mehrerer verschiedener Kristallstrukturen.

3 Experimentalteil

In Kapitel 3 werden die experimentellen Arbeiten und analytischen Methoden beschrieben, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt bzw. angewendet wurden. Zunächst werden in Kapitel 3.1 verschiedene Geräte und Verfahren vorgestellt, die zur Charakterisierung der synthetisierten Liganden und MOFs verwendet wurden. Anschließend folgen in den Abschnitten 3.2 und 3.3 die allgemeinen Synthesevorschriften zur Herstellung der organischen Liganden und der porösen, kristallinen Gerüstverbindungen.

3.1 Verwendete Geräte und Verfahren

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Geräte, Messmethoden und Verfahren vorgestellt, die zur Analyse und Charakterisierung der verschiedenen synthetisierten Verbindungen verwendet wurden.

Organische Moleküle, wie die beiden in dieser Arbeit verwendeten Liganden H_2-tfpb und H_2-tfpc oder deren Vorstufen, werden aufgrund ihrer meist guten Löslichkeit üblicherweise durch kernspinresonanzspektroskopische, massenspektrometrische und infrarotspektroskopische Methoden analysiert. Zusätzlich wurden die Strukturen von H_2-tfpb und H_2-tfpc mittels Einkristallstrukturanalyse vollständig aufgeklärt.

Die Metall-organischen Gerüstverbindungen werden aufgrund ihrer hohen Kristallinität und Porosität meist als Feststoffe charakterisiert. Die gängigste Methode hierfür sind Röntgenbeugungsexperimente. In Abhängigkeit der Beschaffenheit der Probe (Einkristall oder polykristalliner Feststoff) können Datensätze aufgenommen werden um daraus Strukturlösungen zu ermitteln. Außerdem kann mittels Pulverdiffraktometrie kontrolliert werden, ob es sich um eine phasenreine Verbindung handelt, oder ob Verunreinigungen oder Fremdphasen enthalten sind.

Optische Analysen zur Bestimmung der Morphologie und Partikelgröße der synthetisierten Proben werden mit Hilfe eines optischen Lichtmikroskops oder eines Rasterelektronenmikroskops durchgeführt.

An phasenreinen Verbindungen kann anhand von Sorptionsmessungen die Porosität, spezifische Oberfläche sowie die Art und Größe der Poren bestimmt werden. Aus auf-

genommenen Sorptionsisothermen mit verschiedenen Gasen können anschließend entsprechende Sorptionswärmen berechnet werden.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Verbindungen werden thermogravimetrische Analysen an Thermowaagen, welche an Massenspektrometer gekoppelt werden können, durchgeführt.

UV/Vis-spektroskopische Messungen und Photolumineszenzmessungen geben Aufschluss über das optische Verhalten der Verbindungen nach Anregung durch Licht einer bestimmten Wellenlänge. Kommt es zu einer beobachteten Lumineszenz nach Ende der Anregung, wird zwischen Fluoreszenz oder Phosphoreszenz unterschieden.

IR-Spektroskopie kann zusätzlich zur Strukturaufklärung der synthetisieren Proben eingesetzt werden. Unterschiedliche funktionelle Gruppen innerhalb der Verbindungen liefern charakteristische Schwingungsbanden. Außerdem kann durch diese Messmethode das Vorhandensein potentieller Gastmoleküle gezeigt werden.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des kobalthaltigen MOFs CFA-14 wurden SQUID-Messungen an den Proben durchgeführt.

3.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalysen dieser Arbeit (ausgenommen CFA-4 und CFA-14) wurden an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer, ausgestattet mit unterschiedlichen Strahlungsquellen (Mikrofokus-Röntgenquellen: Cu und Mo) und einem PHOTON 100 Detektor mit CMOS-Technologie, gemessen. Durch das Oxford Cryostream-System sind dabei Messungen zwischen 80 – 500 K möglich.

Der Datensatz zur Strukturlösung von CFA-4 wurde mittels Synchrotronstrahlung (14 keV; λ = 0,88561 Å) im Joint Berlin-MX Labor (BESSY-II) an der Beamline 14.2 mit einem MX-225 CCD Detektor (Rayonics, Illinois) bei 295 K aufgenommen.

Der Datensatz zur Strukturlösung von CFA-14 wurde mittels Synchrotronstrahlung (λ = 0,78201 Å) am Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) am Spring-8 an einem Rigaku Saturn724 Diffraktometer mit einem Si(111) Channel-Cut Monochromator (RAPID-AUTO Funktion) bei 100 K aufgenommen.

3.1.2 Pulverdiffraktometrie

Zur Messung von Pulverdiffraktogrammen standen drei verschiedene Geräte zur Verfügung:

Seifert 3003 TT Diffraktometer

Die meisten Pulverdiffraktogramme in dieser Arbeit wurden an einem Seifert 3003 TT Diffraktometer gemessen. Dieses Bragg-Brentano Diffraktometer ist mit einem Meteor 1D Detektor und einer Kupferanode mit anschließend eingebautem Nickelfilter ausgestattet und verwendet einen automatischen Probenwechsler mit zwölf Plätzen.

Bruker D8 ADVANCE Diffraktometer

Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme wurden an einem D8 ADVANCE der Firma Bruker mit LynxEye Detektor und Cu-Röntgenröhre aufgenommen. Für Messungen an diesem Gerät müssen die feinkörnigen Proben in Quarzkapillaren der Firma Hilgenberg GmbH (Durchmesser 0,5 mm und Wandstärke 0,01 mm) gepackt werden und rotieren darin anschließend um ihre eigene Achse. Durch die integrierte TCPU1 Reaktionskammer ist es möglich, die Proben während der Messung auf bis zu 1000 °C zu erhitzen.

Empyrean PANalytical Diffraktometer

Dieses Bragg-Brentano Diffraktometer besitzt eine Cu-Röntgenröhre sowie einen programmierbaren Divergenzspalt und einen Bragg-Brentano^{HD} Spiegel. Der Probenwechsler bietet Platz für 15 Proben. Zusätzlich steht eine XRK 900 Reaktionskammer von Anton Paar zur Verfügung. Durch diese Erweiterung können kristalline Pulverproben in unterschiedlicher Atmosphäre, bei Drücken zwischen 1 mbar-10 bar und Temperaturen im Bereich von 20-900 °C gemessen werden.

3.1.3 Sorptionsanalyse

Für Gasadsorptionsuntersuchungen standen verschiedene Geräte zur Verfügung:

QUANTACHROME Autosorb 1

Zur Aufnahme von Ar-Sorptionsisothermen bei 77 K wurde ein Autosorb 1 der Firma Quantachrome verwendet.

QUANTACHROME NOVA 2000

An der NOVA 2000-Sorptionsanlage der Firma Quantachrome wurden BET-Oberflächen mit N_2 bei 77 K und mit CO_2 bei 273 K gemessen.

BEL Belsorp-MAX

Isothermen mit Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wurden an einem Belsorp-MAX von BEL in Kombination mit einem BELCryo-System gemessen.

BEL Belcat-B

Für Puls-Chemisorptionsexperimente stand ein Belcat-B der Firma BEL zur Verfügung. Dieses Gerät wurde mit einem Quadrupol-MS Gasanalysesystem der Firma Pfeiffer gekoppelt.

3.1.4 Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Stabilität der synthetisierten Proben wurde an einer Q500 der Firma TA Instruments untersucht. Die pulverförmigen Proben wurden hierzu in tarierte Platintiegel gefüllt und unter Gasstrom (in der Regel Stickstoff oder synthetische Luft) mit vorher festgelegter Heizrate (meist 5 K/min) in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C erwärmt und vermessen.

3.1.5 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Equinox 55 mit einer Platinum ATR Messeinheit (beides Firma Bruker) aufgenommen. Die Messungen wurden mit 32 Scans pro Probe im Bereich von 4000-180 cm^{-1} und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Zur Messung von temperaturabhängigen Spektren unter Gasatmosphäre konnte das Gerät mit einem passenden Praying-Mantis-Aufbau der Firma Harrick erweitert werden. Dieser ermöglichte Messungen in einem Temperaturbereich von -150 °C bis +600 °C.

3.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV/Vis-Reflexionsspektren zwischen 2000-200 nm stand ein Lambda 750S der Firma Perkin Elmer zur Verfügung.

3.1.7 Optische Mikroskopie

Zur Untersuchung der Morphologie der synthetisieren kristallinen Produkte wurde ein Olympus IX 70 Mikroskop verwendet. Die Kristalle wurden in der Regel als Suspension auf geeignete Objektträger aufgetragen und analysiert.

3.1.8 Fluoreszenz-Spektroskopie

Lumineszenzspektren wurden an einem Spektrofluorimeter FS920 der Firma Edinburgh Instruments, welches mit einem TMS300 Monochromator, einem S900 Einzelphotonen Photomultiplier und einer Xe900 450 W Bogenlampe ausgestattet ist, bei Raumtemperatur gemessen. Die Pulverproben wurden mittels doppelseitigen Klebebandes als dünne Schicht auf einem Objektträger fixiert und anschließend in der dafür vorgesehenen Halterung vermessen. Die aufgenommenen Spektren wurden hinsichtlich der Wellenlängenabhängigkeit der Lampenintensität und des Detektorsignals korrigiert.

Die Daten der Lumineszenzspektren werden nach dem in der Literatur üblichen Verfahren aufgenommen und graphisch dargestellt, welches im Folgenden kurz erklärt wird:[186]

Bei den Emissionsexperimenten wird eine Anregungswellenlänge λ_{Ex} am ersten Monochromator festgelegt. Anschließend wird die Lumineszenz hinter dem zweiten Monochromator am Detektor beobachtet, welcher im 90 °-Winkel zum einfallenden Licht positioniert ist, um so den Einfluss von Streulicht zu minimieren. Zur Erzeugung eines Emissionsspektrums wird die Anregungswellenlänge konstant gehalten und ein Scan der emittierten Strahlung aufgenommen. Das Spektrum zeigt die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge, das Maximum wird als λ_{Em} bezeichnet. Im nächsten Schritt wird die Anregungswellenlänge variiert, während das emittierte Licht nur bei einer bestimmten Wellenlänge (λ_{Em}) gemessen wird. Dadurch erhält man schließlich das Anregungsspektrum der Probe.

3.1.9 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Untersuchung der Kristallmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie stand ein LEO Gemini 982 der Firma Zeiss zur Verfügung. Zur Bestimmung des Metallgehalts in Metall-organischen Gerüstverbindungen wurden energiedispersive Röntgendiffraktometriemessungen an einem Philips XL 30 FEG, welches mit einem EDAX SiLi Detektor ausgestattet ist, durchgeführt.

3.1.10 Kernspinresonanzspektroskopie

Zur Charakterisierung organischer Moleküle wurden ^{1}H-, ^{13}C- und ^{19}F-Kernspin-Resonanz-Spektren (englisch: Nuclear Magnetic Resonance; kurz: NMR) in deuterierten Lösemitteln aufgenommen. Diese Messungen wurden an einem MERCURYplus 400 High Resolution System der Firma Varian durchgeführt.

3.1.11 SQUID Messungen

Die gezeigten SQUID-Messungen (englisch: superconducting quantum interference device; kurz: SQUID) wurden am Lehrstuhl "Experimentalphysik 5" der Universität Augsburg an einem MPMS5 SQUID Magnetometer der Firma Quantum Design mit Heliumkühlung durchgeführt. Die Daten wurden im Bereich von 1,8 bis 400 K mit externen angelegten Magnetfeldern von bis zu 5 T aufgenommen.

3.1.12 Heizblöcke

Für solvothermale MOF-Synthesen standen drei verschiedene Heizblocktypen zur Verfügung:

STUART SBH 200DC

Ansätze in 10 ml Röhrchen bis zu Temperaturen von 200 °C wurden in SBH200DC Heizblöcken der Firma Stuart durchgeführt.

HLC TH23

Die TH23 Heizblöcke der Firma HLC wurden ebenfalls für Ansätze in 10 ml Röhrchen genutzt. In diesen Heizblöcken lag die maximale Temperatur allerdings bei 137,5 °C. Ein Vorteil dieser Heizblöcke gegenüber den Blöcken von Stuart ist, dass individuelle Temperaturverläufe programmiert werden können. Die Aufheizrate betrug typischerweise 0,1 K/min.

BARKEY labotherm mobil s

Der Heizblock labotherm mobil s der Firma Barkey eignete sich sowohl für Ansätze in 10 ml Röhrchen, als auch für größere Ansätze in 40 ml und 120 ml Röhrchen.

3.1.13 Synthesemikrowelle

Für die Mikrowellensynthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen stand eine CEM Discover S (2,45 GHz) mit Explorer-Autosampler-Aufbau zur Verfügung. Hier

konnten sowohl 5 ml als auch 30 ml Röhrchen verwendet werden. Die Temperatur war variabel von Raumtemperatur bis 300 °C bei einem Druck von 0-20 bar und einer Leistung von 0-300 W.

3.1.14 Chromatotron

Anstelle einer meist sehr zeit- und kostenaufwändigen Säulenchromatographie zur Aufreinigung organischer Syntheseprodukte wurde in dieser Doktorarbeit der Ligand H_2-tfpb mittels eines Chromatotron 7924T der Firma T-Squared Technology Inc gereinigt. Es wurde eine 8 mm dicke Kieselgelplatte präpariert. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus $CHCl_3$:EtOAc (15:1) eingesetzt.

3.1.15 Wasseraufreinigung

Das teilweise zur MOF-Synthese verwendete Wasser wurde demineralisiert um potentiell störende Ionen zu vermeiden. Hierfür wurde das verwendete Wasser vor Einsatz in den Synthesen mittels eines SimPak2 Aufbereitungspacks der Firma Merck Millipore gereinigt (18,2 MΩcm).

3.1.16 Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer

Zur Analyse organischer Verbindungen stand ein Gaschromatograph HP GC 6890 der Firma Agilent Technologies zur Verfügung. Dieser verfügte über eine Rtx-5MS Säule und war an ein MSD 5973 Massenspektrometer der Firma Finnigan gekoppelt.

3.1.17 Elektrospray-Massenspektrometrie

Zur Charakterisierung organischer Moleküle wurden mittels Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) hochauflösende Spektren an einem Q-TOF Ultima Massenspektrometer, welches mit einer ESI-Quelle ausgestattet ist, aufgenommen. Die elementare Zusammensetzung von Molekülionen wurde durch Vergleich von experimentellen und theoretisch berechneten Massen und Isotopenverteilungen überprüft.

3.2 Synthese verschiedener fluorhaltiger Pyrazolatliganden

In Kapitel 3.2 werden die organischen Synthesen der beiden Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol und 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-

carboxylat beschrieben. Außerdem werden alle verwendeten Chemikalien, Lösemittel und Gase aufgelistet und deren kommerzielle Anbieter genannt.

Die Synthese von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol wurde in der Masterarbeit von J. Fritzsche mit dem Titel „Neue kupferhaltige Metall-organische Gerüstverbindungen“ entwickelt.[47] Aufgrund der zeitlichen Begrenzung der Masterarbeit konnte die Synthese allerdings nicht optimiert werden hinsichtlich der Aufarbeitung und der dadurch verbundenen erhöhten Ausbeute. Dies ist nun Teil dieser Doktorarbeit.

Die Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat wurde nach der Literaturvorschrift durchgeführt und leicht modifiziert.[187]

3.2.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden, wenn nicht im Experimentalteil anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese eingesetzt. Bei einigen Synthesestufen ist es wichtig unter Ausschluss von Sauerstoff oder inerten Bedingungen zu arbeiten. Hierfür wurden die Synthesen entweder unter Stickstoff- oder unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sind für bestimmte Reaktionsschritte trockene Lösemittel nötig, so wurden diese kommerziell erworben und anschließend nach allgemeinen Literaturvorschriften selbst getrocknet. Dies ist für die entsprechenden Verbindungen jeweils separat vermerkt.

Tabelle 3 Liste verwendeter Feinchemikalien

Chemikalie	Anbieter
1,4-Bis(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (> 98,0 %)	TCI
Cer(IV)-ammoniumnitrat (≥ 98,5 %)	Alfa Aesar
Dihydropyran (≥ 98 %)	Merck
Hexafluoroacetylaceton	Alfa Aesar
Iod (99+ %)	Alfa Aesar
Hydrazin Monohydrat (98+ %)	Alfa Aesar
Kaliumcarbonat	VWR

Magnesiumsulfat, wasserfrei	Sigma Aldrich
Natriumchlorid	AppliChem
N-Butyllithium (2,5 M in Hexan)	Sigma Aldrich
Natriumhydrogensulfitlösung (39 % in Wasser)	Merck
Natriumsulfat, wasserfrei	AppliChem
para-Toluolsulfonsäure Monohydrat (98 %)	Alfa Aesar
Salzsäure (37 %), rauchend	Merck
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (> 97 %)	TCI
Trockeneis	MB Vakuum-Anlagen Bobingen

Tabelle 4 Liste verwendeter Lösemittel

Lösemittel	**Anbieter**
1,2-Dimethoxyethan (> 99 %)	TCI
Acetonitril (99,9 %), extra dry over molecular sieves AcroSeal®	Acros Organics
Chloroform, p. A.	Alfa Aesar
Chloroform, techn.	VWR
Dichlormethan, p. A.	Sigma Aldrich
Dichlormethan, techn.	VWR
Essigsäureethylester (≥ 99,5 %)	Sigma Aldrich
Ethanol, abs.	VWR
Ethanol, techn.	VWR
Methanol, abs.	Merck
Methanol, techn.	VWR

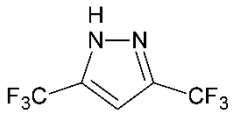
Tetrahydrofuran (≥ 99,5 %)	Acros Organics
Tetrahydrofuran (99,5 %), extra dry over molecular sieves AcroSeal®	Acros Organics

Tabelle 5 Liste verwendeter Gase

Gas	**Anbieter**
Argon (99,999 %)	Linde
Stickstoff (99,999 %)	Linde

3.2.2 Synthese von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (H_2-tfpb)

Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1H-pyrazol [modifiziert nach [188]]



Unter Stickstoffatmosphäre wurde Hexafluoroacetylaceton (50,00 g; 0,240 mol, 1 eq) in Ethanol (370 ml) gelöst. Nach Zugabe von Hydrazinhydrat (12,6 ml; 1,07 eq) wurde das Gemisch für 18 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Gemisch mittels eines Rotationsverdampfers eingeengt. Anschließend wurde der Reaktionskolben so lange mittels Vakuumpumpe unter Unterdruck gesetzt, bis in dem verbliebenen gelben Öl teilweise ein weißer Feststoff ausfiel. Während der Kolben im Eisbad gekühlt wurde, wurde über einen Tropftrichter sehr langsam (starke Reaktion!) konzentrierte Salzsäure (23,8 ml) zugetropft. Im Anschluss wurde das Gemisch für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor es auf 600 g Eis gegeben wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Eiswasser (100 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

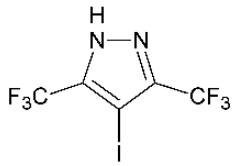
Ausbeute: 39,20 g (80 %).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): 7,46 (s, 1H, CH); 15,21 (s, 1H, NH).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): -59,96 (s, 6F, CF_3).

IR (ν (cm^{-1})): 3115; 2893; 1588; 1507; 1445; 1326; 1255; 1233; 1127; 1071; 992; 974; 833; 758; 737; 727; 603; 540; 467; 427.

Synthese von 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1H-pyrazol[47,189] [modifiziert analog [189]]



3,5-Bis(trifluormethyl)-1H-pyrazol (4,00 g; 19,61 mmol), Iod (2,97 g; 11,76 mmol) und Cer(IV)-ammoniumnitrat (5,37 g; 9,80 mmol) wurden in Acetonitril (160 ml) gelöst, für 30 min bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt und schließlich für 34 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Der verbleibende Niederschlag wurde in 400 ml Ethylacetat gelöst und mit 400 ml eiskalter Natriumhydrogensulfitlösung (5 %) gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase nochmals mit 200 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit NaCl-Lösung (200 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Zum Abschluss wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und die Verbindung im Vakuum getrocknet.

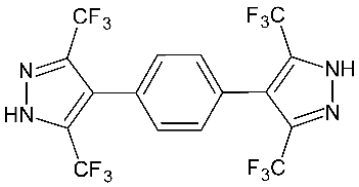
Ausbeute: 5,00 g (78 %).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): 15,56 (s, 1H, NH).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): -60,02 (s, 6F, CF_3).

IR (ν (cm^{-1})): 3151; 3084; 3012; 2942; 2867; 2359; 1563; 1488; 1427; 1314; 1253; 1175; 1132; 1014; 975; 828; 763; 701; 624; 547; 495; 432.

Synthese von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-yl)-benzol[47,190]



4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol (2,85 g; 8,64 mmol; 2,4 eq) und 1,4-Bis(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (1,19 g; 3,60 mmol; 1 eq) wurden unter Argon-Atmosphäre in 120 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Kaliumcarbonat (1,99 g; 14,40 mmol; 4 eq) wurde in 85 ml Wasser gelöst und zugegeben. Die Reaktionsapparatur wurde mittels Freezing-Methode viermal entgast und mit Argon geflutet, bevor der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (416,00 mg; 0,36 mmol; 0,1 eq) zugegeben wurde. Daraufhin wurde das Gemisch weitere drei Male entgast und anschließend für 48 h unter Schutzgas refluxiert. Nach Abkühlen wurde das 1,2-Dimethoxyethan mittels eines

Rotationsverdampfers entfernt und das Produkt mit Ethylacetat (3x100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit NaCl-Lösung (150 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und die Verbindung im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Aufreinigung mittels eines Chromatotrons oder durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform:Ethylacetat (15:1) erhalten. Der saubere Ligand 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol wurde durch abschließende Umkristallisation in Methanol erhalten.

Ausbeute: 660 mg (39 %).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): 7,40 (s, 4H, CH); 15,39 (s, 2H, NH).

^{1}H NMR (400 MHz, Aceton-d_6, δ (ppm)): 7,55 (s, 4H, CH).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): -57,90 (s, 12F, CF_3).

^{19}F NMR (376 MHz, Aceton-d_6, δ (ppm)): -59,68 (s, 12F, CF_3).

^{13}C NMR (100 MHz, Aceton-d_6, δ (ppm)): 130,6 (s); 129,4 (s); 125,3 (s); 122,7; 121,6 (s); 120,0 (s); 117,3 (s).

IR (ν (cm^{-1})): 2915; 1540; 1491; 1435; 1304; 1231; 1197; 1136; 981; 847; 767; 655; 552; 488; 432.

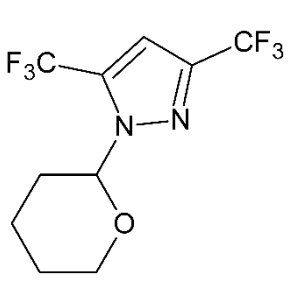
ESI + TOF HRMS MS (m/z): 483,0475 ($[M + H]^+$, berechnet für $C_{16}H_6F_{12}N_4 + H^+$: 483,0475).

3.2.3 Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc)

Synthese von 1-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-3,5-bis(trifluormethyl)-1H-pyrazol[187]

Das für diese Reaktion verwendete Dichlormethan wurde gemäß Literaturvorschrift mit Phosphorpentoxid getrocknet.[191] Dazu wurden 700 ml Dichlormethan und 20 g Phosphorpentoxid für 2 Stunden refluxiert, anschließend destilliert und dann direkt in die nachfolgende Synthese eingesetzt.

Die verwendete p-Toluolsulfonsäure wird vor dem Einsatz in die Synthese für 2 h bei 85 °C unter Vakuum getrocknet.

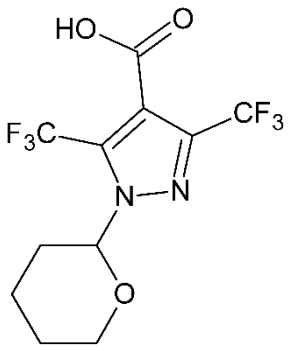


Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,5-Bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol (47,91 g; 0,235 mol, 1 eq) und Dihydropyran (42,5 ml; 2 eq) in Dichlormethan (150 ml) gelöst. p-

Toluolsulfonsäure (1,09 g) wurde in einem separaten Kolben ebenfalls in Dichlormethan (10 ml) gelöst und dem Reaktionsgemisch langsam (starke Reaktion!) zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Lösemittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Durch Vakuumdestillation wurde das saubere 1-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol als farblose Flüssigkeit erhalten (Sdp. 56-57 °C). Das Öl wird im nächsten Reaktionsschritt direkt weiter umgesetzt.

Ausbeute: 33,14 g (49 %).

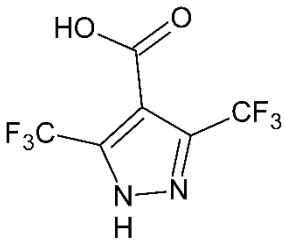
Synthese von 1-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-3,5-bis(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carbonsäure[187]



1-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol (22,64 g; 78,28 mmol) wurde in 230 ml THF gegeben und unter Stickstoff auf -80 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurde n-BuLi (33 ml; 78,28 mmol) zugetropft und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde Trockeneis (18,97 g; 0,428 mol) zugegeben und das Gemisch für eine Stunde bei -80 °C gerührt, bevor es langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals für eine Stunde gerührt wurde. Das Lösemittel wurde zunächst am Rotationsverdampfer und anschließend unter Hochvakuum entfernt. Nach Zugabe von 90 ml Wasser wurde die Lösung unter starkem Rühren mit 12 N HCl angesäuert und über Nacht an Luft gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (2x30 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Diese Verbindung ist nicht stabil und muss deshalb direkt weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 10,00 g (40 %).

Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure[187]



1-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carbonsäure (8,5 g; 25,6 mmol) wurde in MeOH (30 ml) gelöst und nach Zugabe von 12 N HCl (0,32 ml) für 12 h unter Stickstoff refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Lösemittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Anschließende Umkristallisation mit Heißfiltration in Wasser lieferten den sauberen Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure als weißen Feststoff. Die analytischen Daten entsprechen den Angaben der Literatur.

Ausbeute: 5,61 g (89 %).

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): 13,87 (s, 1H, COOH); 15,66 (s, 1H, NH).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO-d_6, δ (ppm)): -59,96 (s, 6F, CF_3).

IR (ν (cm^{-1})): 1704; 1510; 1486; 1425; 1403; 1304; 1235; 1135; 1067; 983; 871; 776; 728; 671; 544; 435.

ESI - TOF HRMS MS (m/z): 246,9947 ($[M - H]^+$, berechnet für $C_6H_2F_6N_2O_2$ - H^+: 246,9942).

3.3 Synthese verschiedener fluorhaltiger Pyrazolat-basierter Metall-organischer Gerüstverbindungen

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen verschiedener neuer fluorhaltiger, pyrazolat-basierter Metall-organischer Gerüstverbindungen beschrieben, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit hergestellt wurden. Abhängig vom jeweils verwendeten organischen Linker, unterschiedlichen Metallsalzen, Lösemitteln und Variationen der Reaktionsbedingungen konnten vier verschiedene neue poröse Netzwerke dargestellt werden. In Kapitel 4 dieser Arbeit werden die Strukturen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen MOFs schließlich analysiert und diskutiert.

3.3.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Die erworbenen Chemikalien wurden, wenn nicht im Experimentalteil anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese eingesetzt. Benötigte trockene Lösemittel wurden kommerziell erworben oder nach allgemeinen Literaturvorschriften selbst getrocknet.

MOF-Synthesen im Heizblock erfolgten in verschlossenen 10 ml Pyrex Glasröhrchen. Diese wurden in der Regel direkt für die Synthese eingesetzt. Um größere Einkristalle zu erhalten wurde die Oberfläche der Pyrex Glasröhrchen teilweise vorab funktionalisiert. Hierfür wurden die Röhrchen mit einer Lösung von Dichlordimethylsilan in Toluol (7 %) gefüllt. Nach einer Stunde wurden die Röhrchen geleert, mit Ethanol ausgespült und im Trockenschrank getrocknet bevor sie schließlich zur MOF-Synthese eingesetzt wurden. Falls für die folgenden beschriebenen Synthesen funktionalisierte Röhrchen verwendet wurden, wird im folgenden Kapitel jeweils explizit darauf hingewiesen.

Tabelle 6 Liste verwendeter Feinchemikalien

Chemikalie	**Anbieter**
Calciumnitrat Tetrahydrat (≥ 99 %)	Fluka
Cäsiumnitrat (99,8 % metals basis)	Alfa Aesar
Kaliumnitrat (≥ 98 %)	VWR
Kobalt(II)nitrat Hexahydrat (98 %)	Sigma Aldrich
Kobalt(II)nitrat Hexahydrat (99,999 % metals basis)	Sigma Aldrich
Kupfer(II)nitrat Trihydrat (99,5 %)	Merck

Tabelle 7 Liste verwendeter Lösemittel

Lösemittel	**Anbieter**
2,6-Lutidin (98 %)	abcr
Aceton (≥ 99,8 %)	Merck
Acetonitril (99,9 %), extra dry over molecular sieves AcroSeal®	Acros Organics
Dichlormethan, p. A.	Sigma Aldrich
Ethanol (99,5 %), extra dry over molecular	Acros Organics

sieves, AcroSeal®	
Ethanol, techn.	VWR
Methanol, abs.	AppliChem.
Methanol (99,8 %), extra dry over molecular sieves, AcroSeal®	Acros Organics
Methanol, techn.	VWR
N,N-Dimethylformamid (99,8 %)	Sigma Aldrich
N,N-Dimethylformamid (99,8 %), extra dry over molecular sieves, AcroSeal®	Acros Organics
Tetrahydrofuran (≥ 99,5 %)	Acros Organics
Tetrahydrofuran (99,5 %), extra dry over molecular sieves AcroSeal®	Acros Organics

Tabelle 8 Liste verwendeter Gase

Gas	**Anbieter**
Argon (99,999 %)	Linde
Kohlenstoffdioxid (99,9 %)	Linde
Kohlenstoffmonoxid (10 % in Argon)	Linde
Sauerstoff (99,999 %)	Linde
Stickstoff (99,999 %)	Linde
Synthetische Luft (20 % Sauerstoff, Rest Stickstoff)	Linde
Wasserstoff (99,9 %)	Linde

3.3.2 Coordination Framework Augsburg University-4 (CFA-4)

Synthese von Cu(I)[CFA-4] im Heizblock:

In einem 10 ml Glasröhrchen wurden Kupfer(II)nitrat Trihydrat (10 mg, 0,04 mmol) und 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (10 mg, 0,02 mmol) in 3 ml DMF (alternativ: 3 ml MeOH und 0,05 ml 2,6-Lutidin) gelöst. Das Röhrchen wurde verschlossen und bei 120 °C für 3 Tage in den Heizblock gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, mit DMF (2 x 2 ml) und MeOH (2 x 2 ml) gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Diese Synthese kann ebenso in einem größeren Maßstab (bis zu 20-fache Menge) durchgeführt werden.[190]

Ausbeute: 16 mg (43 %).

IR (ν (cm^{-1})): 2359, 1665, 1498, 1350, 1314, 1218, 1134, 1028, 995, 854, 739, 722, 671, 622, 553, 432.

Synthese von Cu(I)[CFA-4] in der Mikrowelle:

In einem 10 ml Mikrowellenröhrchen wurden Kupfer(II)nitrat Trihydrat (10 mg, 0,04 mmol) und 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (10 mg, 0,02 mmol) in 3 ml DMF (alternativ: 3 ml MeOH und 0,05 ml 2,6-Lutidin) gelöst. Das Röhrchen wurde verschlossen, in den Autosampler der CEM-Mikrowelle gestellt und für 20 Minuten bei 150 °C und 300 W geheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, mit DMF (2 x 2 ml) und MeOH (2 x 2 ml) gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet.[190]

Ausbeute: 9 mg (25 %).

IR (ν (cm^{-1})): 2359, 1665, 1498, 1350, 1314, 1218, 1134, 1028, 995, 854, 739, 722, 671, 622, 553, 432.

Synthese von Cu(I)[$Cu_5(tfpb)_3$]·2,5CH_3CN·0,5DMF:

Cu(I)[$Cu_5(tfpb)_3$]·2,5CH_3CN·0,5DMF wurde durch Soxhlet-Extraktion von Cu(I)[CFA-4] in Acetonitril (3 x 2 h) unter Argon-Atmosphäre synthetisiert. Anschließend wurde die Probe im Vakuum getrocknet.[190]

Synthese von M[$Cu_5(tfpb)_3$] (M= K, Ca, Ca (0,5)):

Cu(I)[CFA-4] (55 mg, 0,03 mmol) wurde zusammen mit dem jeweiligen Metallnitrat (0,6 mmol für K^+ und Cs^+; 0,3 mmol für Ca^{2+}) in einem Gemisch aus DMF (2,5 ml) und Wasser (0,5 ml) für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit Wasser (2 x 3 ml), DMF (2 x 3 ml) und MeOH (2 x 3 ml) gewaschen. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Das Cu/M-Verhältnis wurde anschließend mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der Analytik hierzu werden im Ergebnisteil in Kapitel 4.2.1 diskutiert.[190]

3.3.3 Coordination Framework Augsburg University-13 (CFA-13)

Synthese von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$ ((Me_2NH_2)[CFA-13](DMF):

In einem 10 ml Glasröhrchen wurden Kupfer(II)nitrat Trihydrat (24 mg, 0,1 mmol) und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure (25 mg, 0,1 mmol) in 3 ml DMF gelöst. Das Röhrchen wurde verschlossen und bei 120 °C für 3 Tage in den Heizblock gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert und mit 3 x 2 ml DMF gewaschen.[192]

Ausbeute: 23 mg (67 %).

IR (ν (cm^{-1})): 2935, 1657, 1624, 1551, 1498, 1437, 1406, 1385, 1250, 1227, 1124, 1100, 1061, 1018, 824, 809, 676, 660, 525, 488, 405.

Synthese von $M[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4]$ ($M = K^+, Cs^+$):

(Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) (30 mg; 0,0175 mmol) wurde zusammen mit dem jeweiligen Metallnitrat (0,35 mmol) in einem Gemisch aus DMF (1,35 ml) und Wasser (0,4 ml) für 1 h bei 50 °C gerührt. Dann wurde das überschüssige Lösemittel abdekantiert, durch frische Metallnitratlösungen ersetzt und erneut für 1 h bei 50 °C gerührt. Dieser Vorgang wurde fünf Mal wiederholt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit Wasser (3 x 2 ml) und DMF (3 x 2 ml) gewaschen. Das Cu/M-Verhältnis wurde anschließend mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Die genaue Analytik hierzu wird im Ergebnisteil in Kapitel 4.2.2 diskutiert.[192]

Allgemeines Verfahren zum Lösemittelaustausch von (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) (LM: CH_2Cl_2, EtOH, MeOH, Aceton, THF):

Der Lösemittelaustausch in (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) erfolgte durch Soxhlet-Extraktion von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) (50 mg, 0,03 mmol) mit dem jeweiligen Lösemittel (60 ml) (LM = *CH_2Cl_2, EtOH, MeOH, Aceton, THF*) unter Stickstoffatmosphäre. Nach 12 h wurde das Lösemittel erneuert und für weitere 12 h refluxiert. Anschließend wurde die Probe im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.[192]

3.3.4 Coordination Framework Augsburg University-14 (CFA-14)

Synthese von CFA-14:

In einem 10 ml Glasröhrchen wurden Kobalt(II)nitrat Hexahydrat (11,6 mg, 0,04 mmol) und 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (10 mg, 0,02 mmol) in einem Gemisch aus 3 ml MeOH und 0,05 ml 2,6-Lutidin gelöst. Das Röhrchen wurde verschlossen und bei 120 °C für 3 Tage in den Heizblock gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 2 x 2 ml MeOH gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet.[193]

Ausbeute: 8 mg (63 %).

IR (ν (cm^{-1})): 3695, 1503, 1348, 1315, 1221, 1133, 1029, 998, 848, 832, 765, 740, 671, 617, 553, 507, 446.

3.3.5 Coordination Framework Augsburg University-15 (CFA-15)

Synthese von CFA-15:

In einem 10 ml Glasröhrchen wurden Kupfer(II)nitrat Trihydrat (30 mg, 0,12 mmol) und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure (25 mg, 0,1 mmol) in einem Gemisch aus DMF (1 ml), EtOH (1 ml) und Wasser (1 ml) gelöst. Das Röhrchen wurde verschlossen und bei 70 °C in den Heizblock gestellt. Nach 24 h wurde die Temperatur des Heizblocks auf 85 °C erhöht und weitere 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, mit DMF (3 x 2 ml), H_2O (3 x 2 ml) und EtOH (3 x 2 ml) gewaschen und anschließend bei 100 °C im Vakuum getrocknet.[194]

Ausbeute: 19 mg (60 %).

IR (ν (cm^{-1})): 3646; 1663; 1589; 1531; 1492; 1439; 1403; 1259; 1216; 1139; 1066; 1024; 947; 830; 809; 729; 696; 672; 573; 554; 466; 445.

3.3.6 Coordination Framework Augsburg University-16 (CFA-16)

Synthese von CFA-16:

In einem 10 ml Glasröhrchen wurden Kobalt(II)nitrat Hexahydrat (29 mg, 0,1 mmol) und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure (25 mg, 0,1 mmol) in einem Gemisch aus DMF (1,65 ml) und MeOH (0,35 ml) gelöst. Das Röhrchen wurde verschlossen und bei 85 °C für 3 Tage in den Heizblock gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, mit DMF (3 x 2 ml) und MeOH (3 x 2 ml) gewaschen und anschließend bei 250 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,7 mg (92 %)

IR (ν (cm^{-1})) CFA-16 frisch: 1652; 1613; 1578; 1550; 1485; 1403; 1255; 1221; 1122; 1061; 1015; 1002; 865; 810; 729; 682; 548; 491.

IR (ν (cm^{-1})) CFA-16 dry: 1578; 1551; 1508; 1417; 1261; 1233; 1133; 1066; 1015; 1027; 826; 709; 573; 532; 492; 413.

4 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 4 werden die verschiedenen synthetisieren Verbindungen charakterisiert und diskutiert. Zunächst werden die Synthesen der in dieser Doktorarbeit verwendeten Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (H_2-tfpb) und 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc) beschrieben. Die Synthese von H_2-tfpb wurde im Rahmen der Masterarbeit von J. Fritzsche mit dem Titel „Neue kupferhaltige Metall-organische Gerüstverbindungen“ entwickelt.[47] Eine Optimierung der Synthese hinsichtlich der Aufarbeitung und einer dadurch verbundenen erhöhten Ausbeute erfolgte im Rahmen dieser Dissertation. Der Ligand H_2-tfpc ist in der Literatur bekannt,[187] die Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings leicht modifiziert. Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich der gemessenen NMR-Daten mit Literaturdaten, zusätzlich wurden ESI-MS Messungen sowie eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. H_2-tfpb wurde durch NMR, IR und ESI-MS charakterisiert. Zusätzlich wurden Einkristalle synthetisiert um die Struktur des Liganden mittels Einkristallstrukturanalyse vollständig aufzuklären.

Im Abschnitt 4.2 werden die Synthesen der Metall-organischen Gerüstverbindungen CFA-4, CFA-13, CFA-14, CFA-15 und CFA-16 (CFA: **C**oordination **F**ramework **A**ugsburg University) beschrieben, die Verbindungen strukturell charakterisiert und physikalische und chemische Eigenschaften untersucht.

4.1 Synthese und Charakterisierung der verschiedenen Liganden

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese der organischen Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol und 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat vorgestellt, gefolgt von einer Charakterisierung und Zusammenfassung der Ergebnisse.

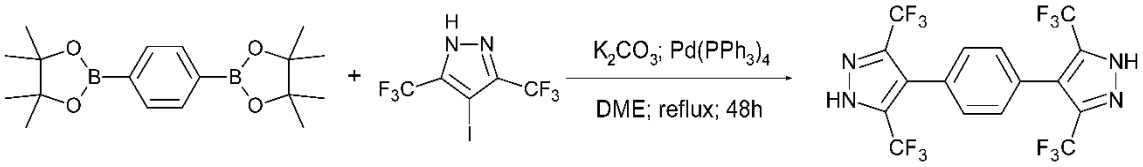
4.1.1 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (H_2-tfpb)

Der hier beschriebene fluorierte Bispyrazolatligand basiert größtenteils auf Ergebnissen der Masterarbeit „Neue kupferhaltige Metall-organische Gerüstverbindungen“.[47] Im Rahmen der Doktorarbeit wurde die Synthese hinsichtlich Reaktionszeiten, Kosten für

Chemikalien und Reaktionsausbeuten optimiert. Auf die beschriebene Syntheseroute mittels Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion folgte eine Charakterisierung durch NMR- und ESI-MS-Spektren. Zusätzlich wurden die Fluoreszenzeigenschaften des Liganden diskutiert. Außerdem wurden Einkristalle von H_2-tfpb synthetisiert um die Struktur des Liganden mittels Einkristallstrukturanalyse vollständig aufzuklären.

4.1.1.1 Synthese von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol

Die Synthese des Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol erfolgte durch eine zweifache Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion in para-Stellung. Die entwickelte Syntheseroute ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2 Syntheseschema von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol.

Obwohl der Ligand in einer einstufigen Synthese hergestellt werden kann ist diese dennoch recht zeitaufwändig. Die beiden Edukte 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol und 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol, die zur Kupplung nötig sind, können beide kommerziell erworben werden. Allerdings liegen die Kosten für das 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol deutlich üben den Kosten für die Edukte, die nötig sind um es selbst herzustellen. Aus diesem Grund wurde nur 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol gekauft, während 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol eigenständig synthetisiert wurde.

Zur Herstellung von 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol wird zunächst kommerziell erhältliches Hexafluoroacetylaceton über einen literaturbekannten[188] Ringschluss durch eine Kondensationsreaktion von Hydrazinhydrat an die Ketoform des Tautomers zu 3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol übergeführt. Hierfür wird Hexafluoroacatylaceton in Ethanol gelöst, mit Hydrazinhydrat versetzt und refluxiert. Da das Produkt gut löslich ist und nicht direkt ausfällt, wird nach Abkühlen zunächst das Lösemittel entfernt und anschließend mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und mittels ^{1}H- und ^{19}F-NMR analysiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale bei 7,46 ppm und 15,21 ppm (in DMSO-d_6) und im ^{19}F-NMR-

Spektrum ist ein Signal der CF_3-Gruppen bei -59,96 ppm (DMSO) ersichtlich. Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol wird im nächsten Reaktionsschritt analog zur in der Literatur[189] beschriebenen Halogenierung verschiedener Pyrazolderivate erfolgreich iodiert und mittels ^{1}H- und ^{19}F -NMR-Spektren charakterisiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt lediglich das erwarteten NH-Signal bei 15,56 ppm, im ^{19}F-NMR verschiebt sich das Signal der CF_3-Gruppen hin zu -60,02 ppm. Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

Die Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion wird schließlich orientiert an der literaturbekannten Kupplungsreaktion eines Pyrazolderivats an ein aromatisches System mit leichten Modifikationen durchgeführt.[195] Zunächst werden 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol und 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in 1,2-Dimethoxyethan gelöst und mit Kaliumcarbonatlösung versetzt. Bevor der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) zugegeben wird ist es wichtig die Reaktionslösung vollständig von Sauerstoff zu befreien. Hierfür wird die aufwändige, aber effiziente Freezing-Methode gewählt: Mit Hilfe von flüssigem Stickstoff wird das Reaktionsgemisch eingefroren und anschließend unter Hochvakuum langsam aufgetaut. Anschließend wird die Apparatur mit Argon geflutet bevor das Gemisch erneut eingefroren und unter Hochvakuum wieder aufgetaut wird. Dieser Freezing-Prozess wird vier Mal wiederholt, danach folgt die Zugabe des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) bevor abschließend noch dreimal entgast wird. Danach wird das Gemisch für 2 Tage refluxiert bevor das Rohprodukt extrahiert und getrocknet werden kann. Den sauberen Liganden H_2-tfpb erhält man entweder durch Säulenchromatographie oder durch Aufreinigung mittels eines Chromatotrons und anschließender Umkristallisation in Methanol.

4.1.1.2 Charakterisierung von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol

Der Ligand wurde über NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von H_2-tfpb zeigt die erwarteten Signale bei 7,40 ppm und 15,39 ppm (in DMSO-d_6) und im ^{19}F-NMR-Spektrum ist ein Signal der CF_3-Gruppen bei -57,90 ppm (DMSO) ersichtlich. Obwohl die starke Abschirmung der Fluoratome eine Messung des ^{13}C-NMRs erschwert, war es möglich auch hiervon ein Spektrum aufzunehmen. Die

Signale der einzelnen Kohlenstoffatome liegen bei 130,6 ppm, 129,4 ppm, 125,3 ppm, 122,7 ppm, 121,6 ppm, 120,0 ppm und 117,3 ppm. Die NMR-Spektren finden sich im Anhang dieser Arbeit.

In Abbildung 27 ist ein Ausschnitt des IR-Spektrums des Liganden H_2-tfpb im Bereich von 1900 – 400 cm^{-1} dargestellt. Das vollständige IR- Spektrum befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Neben dem Ligand H_2-tfpb zeigt Abbildung 27 auch die gemessenen IR-Spektren des zur Synthese verwendeten Edukts 4-Iod-3,5-bis(trifluormethly)-1*H*-pyrazol sowie der beiden strukturell ähnlichen, nichtfluorierten organischen Liganden 1,4-Bis(3,5-diemthyl-1*H*-pyrazol-4-yl)benzol und 1,4-Di(1*H*-pyrazol-4-yl)benzol. Auffallend in Abbildung 27 ist die ausgeprägte Bande bei einer Wellenzahl von etwa 1130 cm^{-1}, welche sowohl beim Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol als auch beim Edukt 4-Iod-3,5-bis(trifluormethly)-1*H*-pyrazol vorhanden ist, nicht jedoch bei 1,4-Bis(3,5-diemthyl-1*H*-pyrazol-4-yl)benzol und 1,4-Di(1*H*-pyrazol-4-yl)benzol. Dieses Signal resultiert von Schwingungen der CF_3-Reste. Die Lage der Bande im Wellenlängenbereich um etwa 1130 cm^{-1} ist charakteristisch und stimmt gut mit anderen Halogen-Kohlenstoff-Verbindungen aus der Literatur überein.[196]

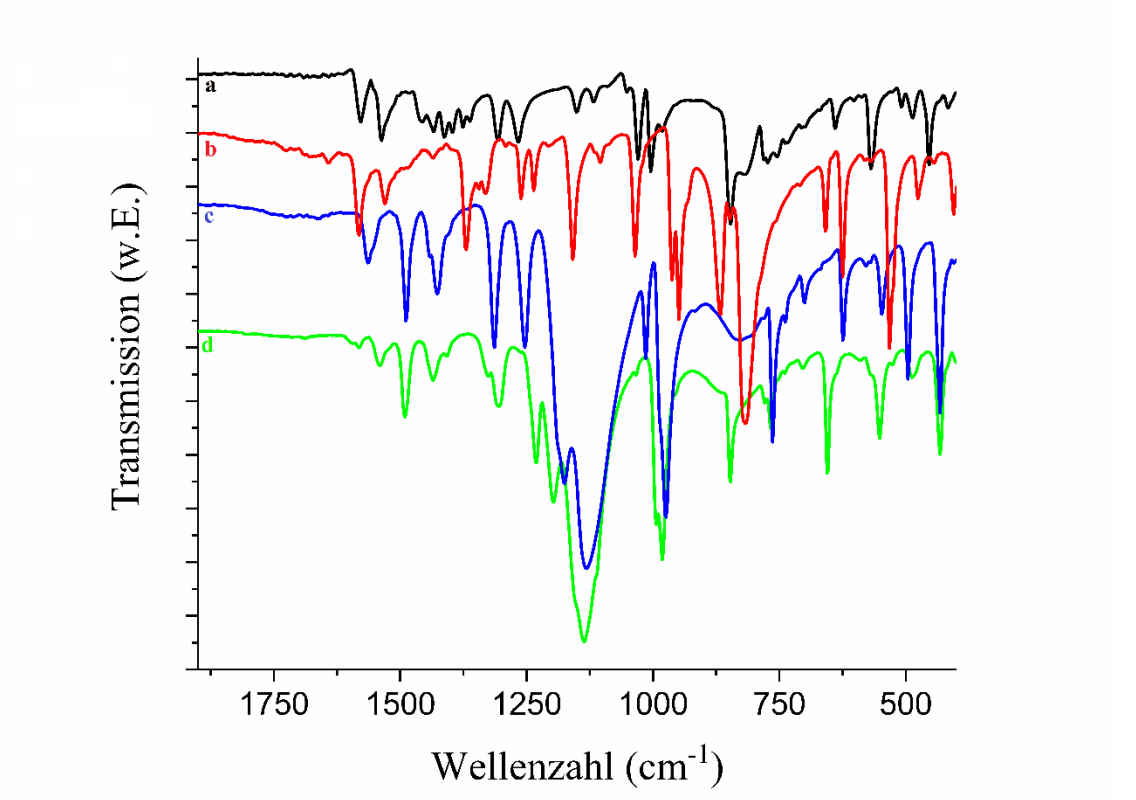


Abbildung 27 IR-Spektren verschiedener organischer Moleküle im Bereich von 1900 – 400 cm^{-1}: a) 1,4-Bis(3,5-dimethyl-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol; b) 1,4-Di(*1H*-

pyrazol-4-yl)benzol; c) 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol; d) 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol.

Zur vollständigen Charakterisierung des Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol wurde mittels Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) ein hochauflösendes Spektrum im ESI+-Modus aufgenommen, welches die Zusammensetzung sowie die Isotopenverteilung zeigt. Das Massensprektrum von H_2-tfpb befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Die experimentell ermittelte elementare Zusammensetzung von H_2-tfpb beträgt m/z = 483,0475. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der theoretisch berechneten Masse des Liganden überein (berechnet: $C_{16}H_6F_{12}N_4 + H^+$: m/z = 483,0474).

Die Ausbeute an Rohprodukt liegt zunächst bei knapp 55 %. Nach Umkristallisation in Methanol beträgt die Gesamtausbeute nur noch 39 %, allerdings liegt der Ligand H_2-tfpb erst dann komplett sauber als weißer Feststoff vor. Zur anschließenden MOF-Synthese ist es nötig absolut reinen Linker einzusetzen. Aus diesem Grund ist die Umkristallisation unverzichtbar.

Durch den Einsatz des Chromatotrons wird nur ein Bruchteil der Menge an Lösemitteln verwendet, die zur Säulenchromatographie nötig sind. Dadurch können enorme Kosten eingespart werden. Zusätzlich dauert die Aufreinigung mittels Chromatotron etwa 40 Minuten, während eine konventionelle Aufreinigung der gleichen Menge Rohprodukt mittels einer Säule bis zu 6 Stunden in Anspruch nimmt.

Die Kupplungsreaktion kann in verhältnismäßig großen Ansätzen leicht durchgeführt werden, allerdings muss bei einer Maßstab-Vergrößerung beachtet werden, dass die aufgetragene Menge Rohprodukt sowohl bei der Säulenchromatographie als auch beim Einsatz des Chromatotrons limitiert ist. Das Rohprodukt ist stabil, man kann dieses Problem also leicht lösen, indem man die Aufreinigung mittels Chromatotron wählt und dieses mehrmals nacheinander belädt.

Bevor für die Suzuki-Kupplung 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol eingesetzt wurde, wurde die Synthese zunächst mit 4-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol versucht. Hiermit gelang jedoch lediglich eine Einfachkupplung. In der Literatur werden Iodide oftmals als bessere Abgangsgruppe im Vergleich zu Bromiden beschrieben, weshalb letztendlich das 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol erfolgreich eingesetzt wurde.

Anstelle von 1,2-Dimethoxyethan kann die Kupplung auch mit 1-Butanol erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings ist, bedingt durch den höheren Siedepunkt von 1-Butanol im Vergleich zu 1,2-Dimethoxyethan, die Entfernung des Lösemittels deutlich umständlicher.

Da fluorierte Verbindungen oft interessante Photolumineszenzeigenschaften zeigen, wurden die optischen Eigenschaften des Liganden H_2-tfpb mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Bei einer Anregung mit 248 nm Wellenlänge zeigt der Ligand eine breite Emissionsbande (Abbildung 28, durchgezogene Linie). Das Maximum liegt bei 340 - 350 nm mit einer kleineren Schulter bei 312 nm. Das Anregungsspektrum von H_2-tfpb ist in Abbildung 28 als gestrichelte Linie dargestellt. Aus einer Anregung des Liganden mit einer Emissionswellenlänge von 340 nm resultiert ein breites Anregungsspektrum mit einem Hauptmaximum bei 245 nm und einer Schulter bei etwa 285 nm.

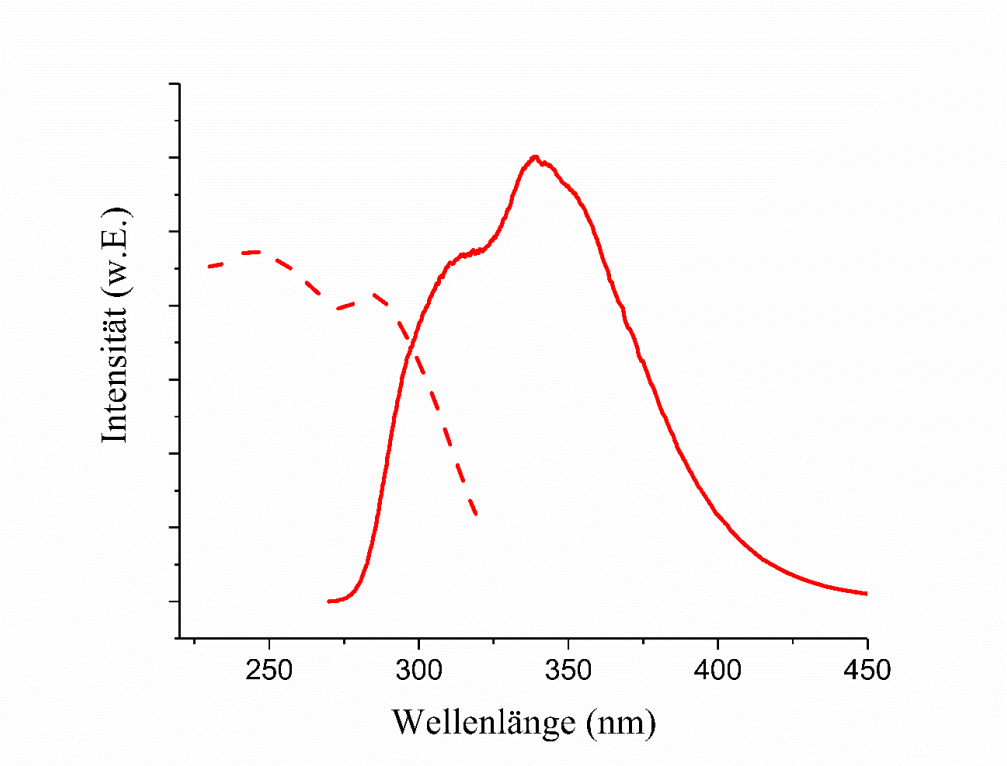


Abbildung 28 Festkörper Photolumineszenzspektrum von H_2-tfpb bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 248 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 340 nm).

Regt man den Liganden mit der höheren Wellenlänge von 288 nm an verschwindet die Schulter bei 312 nm im Emissionsspektrum, es bleibt nur das Emissionsmaximum bei 350-355 nm existent. Die zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 29 dargestellt.

Regt man den Liganden mit der Emissionswellenlänge der in Abbildung 28 dargestellten Schulter bei 312 nm an, so resultiert daraus ein breites Anregungsspektrum mit einem Maximum bei 248 nm während die Schulter bei 285 nm komplett verschwindet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt.

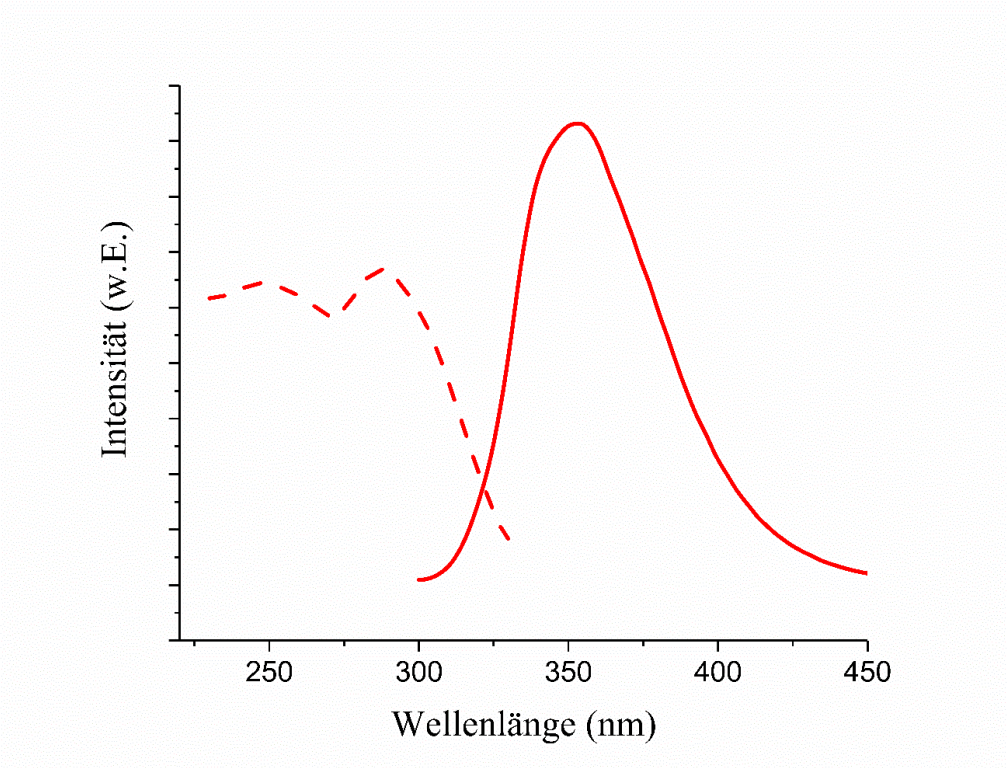


Abbildung 29 Festkörper Photolumineszenzspektum von H_2-tfpb bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 288 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 352 nm).

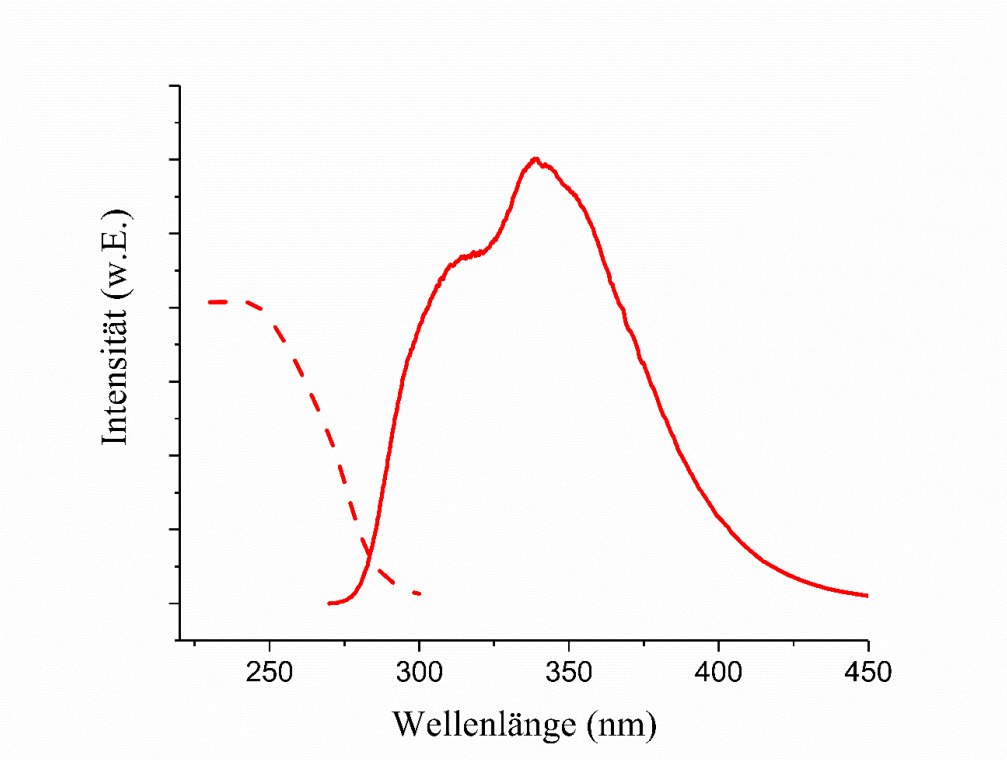


Abbildung 30 Festkörper Photolumineszenzspektrum von H_2-tfpb bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 248 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 312 nm).

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist mit dem räumlichen Aufbau des Liganden zu begründen. Die Anregung von H_2-tfpb könnte $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen des aromatischen Systems zugeordnet werden. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der CF_3-Reste liegt der Ligand gesamthaft nicht flach in einer Ebene, da die Pyrazolatreste gegen den Benzolring verdreht sind. Es liegt also kein vollständig durchkonjugiertes flaches π-System vor, womit zwei $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge möglich sind. Eine weiterführende Diskussion zum räumlichen Bau des Liganden ist im Anschluss an die Fluoreszenzeigenschaften in diesem Kapitel zu finden.

Bei genügend hoher Energie (248 nm) kann sowohl ein Übergang im Benzolring, als auch in den Pyrazolatringen angeregt werden. Reduziert sich die Anregungsenergie (290 nm), so ist sie nur noch zur Anregung einer der beiden Prozesse ausreichend. Die CF_3-Gruppen an den beiden Pyrazolatringen des Liganden weisen einen starken elektronenziehenden Effekt auf. Dies hat zur Folge, dass hier zur Anregung eine höhere Energie benötigt wird. Aufgrund dessen wird vermutet, dass die kleinere Emissionsbande bei 312 nm aufgrund der CF_3-substituierten Pyrazolatringe des Liganden zustande kommt, während die Hauptbande bei 340 nm der Benzoleinheit des H_2-tfpb-Liganden zuzuordnen ist.

Zur vollständigen Strukturaufklärung konnten durch langsames Auskristallisieren von H_2-tfpb in Methanol Einkristalle synthetisiert werden (dargestellt in Abbildung 31), an denen schließlich eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt erläutert.

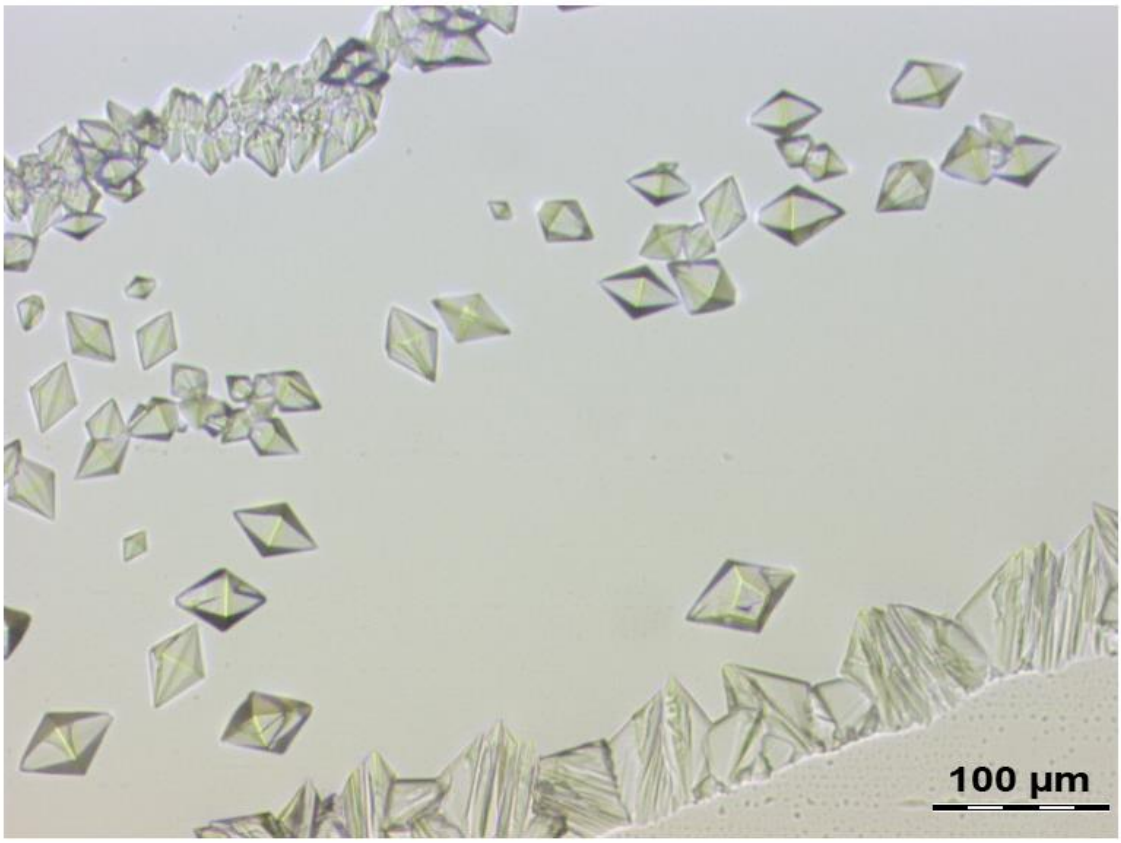


Abbildung 31 Lichtmikroskopische Aufnahmen von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)benzol.

Einkristallstrukturanalyse von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-yl)-benzol·2MeOH ($C_{16}H_6F_{12}N_4 \cdot 2CH_3OH$):

Der Ligand kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/m$ (Nummer 12). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Stickstoff-, sechs Kohlenstoff-, drei Fluor-, einem Sauerstoff- und sechs Wasserstoff-Atomen und stellt somit 1/3 des Liganden H_2-tfpb und ein Methanolmolekül dar (Abbildung 32). Bei Betrachtung der räumlichen Ausrichtung des Liganden fällt auf, dass die $(CF_3)_2$-Pyrazolringe nicht in einer gemeinsamen Ebene mit dem Phenylring liegen. Die beiden $(CF_3)_2$-Pyrazolringe sind nahezu parallel zur (100)-Ebene ausgerichtet, während der Phenylring in einer anderen Ebene liegt, die mit einem Winkel von 57,44(5) ° verkippt ist. Das O1 und C6 Atom des Methanolmoleküls liegen in einer Spiegelebene (4i nach Wyckoff-Notation).

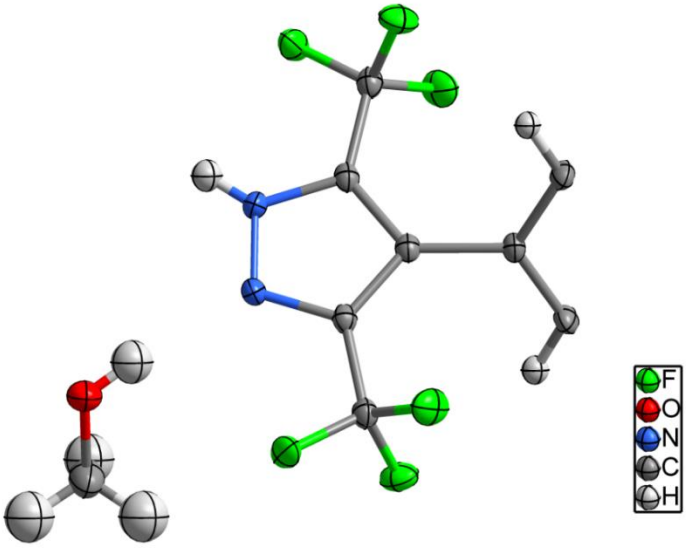


Abbildung 32 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von H_2-tfpb·2MeOH. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Zur Verdeutlichung der Struktur wurde zusätzlich ein Packungsplot mit Sicht in a-Richtung erstellt, welcher in Abbildung 33 dargestellt ist. Die einzelnen H_2-tfpb-Moleküle bilden eine schichtartige Struktur aus. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die einzelnen Schichten durch Methanol-Moleküle voneinander getrennt werden. Zwischen den Stickstoffatomen der Liganden und den Methanolmolekülen existierende Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren die Struktur zusätzlich. Zur Veranschaulichung wurden diese Wasserstoffbrückenbindungen in Abbildung 33 als rot gestrichelte Linien dargestellt. Die Wasserstoffatome der Liganden sind mit 50 % Besetzungswahrscheinlichkeit dargestellt. Aufgrund von Gittersymmetrien werden die Stickstoffatome der Pyrazolringe und die Sauerstoffatome der Methanolmoleküle jeweils mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % protoniert dargestellt. Das Wasserstoffatom, welches am Stickstoff des Pyrazolatringes gebunden ist, wurde auf eine berechnete Position (d(NH) = 0.88 Å) gesetzt. Die vollständigen Positionen und Winkel aller Wasserstoffatome in H_2-tfpb·2MeOH sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Tabelle 10 zeigt sämtliche kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von H_2-tfpb·2MeOH.

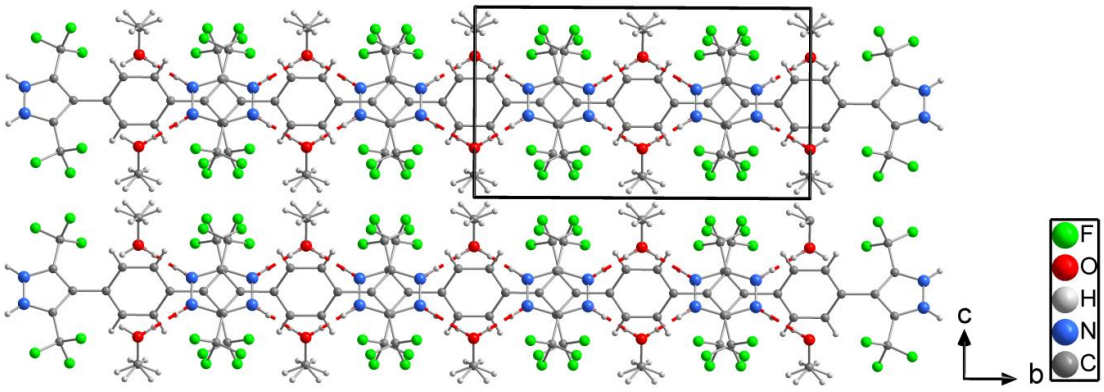


Abbildung 33 Kristall-Packungsplot von H_2-tfpb·2MeOH. Die Wasserstoffatome des H_2-tfpb-Moleküls sind mit 50 % Besetzungswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 9 Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffatome in H_2-tfpb·2MeOH.

Donor---Hydrogen...Akzeptor	**Don--Hyd [Å]**	**Hyd--Akz [Å]**	**Don--Akz [Å]**	**D--H-----A**
O1---H1...N1»1	0,84	1,95	2,782	173,7°
N1---H1A...O1	0,88	1,92	2,782	165,1°
O1---H1»1...N1	0,84	1,95	2,782	173,7°
N1»1---H1A»1...O1	0,88	1,92	2,782	165,1°
O1»2---H1»2...N1»4	0,84	1,95	2,782	173,7°
N1»2---H1A»2...O1»2	0,88	1,92	2,782	165,1°
O1»3---H1»3...N1»7	0,84	1,95	2,782	173,7°
N1»3---H1A»3...O1»3	0,88	1,92	2,782	165,1°
O1»2---H1»4...N1»2	0,84	1,95	2,782	173,7°
N1»4---H1A»4...O1»2	0,88	1,92	2,782	165,1°
N1»5---H1A»5...O1»5	0,88	1,92	2,782	165,1°
N1»6---H1A»6...O1»6	0,88	1,92	2,782	165,1°
O1»3---H1»7...N1»3	0,84	1,95	2,782	173,7°
N1»7---H1A»7...O1»3	0,88	1,92	2,782	165,1°

Verwendete Symmetrieoperatoren:

»1: +x, 1-y, +z »2: 1-x, +y, 1-z »3: +x, -y, +z »4: -1/2+x, 1/2+y, +z

»5: 3/2-x, 1/2+y, 1-z »6: 3/2-x, 1/2-y, 1-z »7: -1/2+x, 1/2-y, +z

Tabelle 10 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von H_2-tfpb·2MeOH.

	H_2-tfpb·2MeOH
Empirische Formel	$C_{18}\ H_{14}\ F_{12}\ N_4\ O_2$
Formelgewicht	546,33
Temperatur	100(2) K
Strahlung, Wellenlänge	$Mo_{K\alpha}$, 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$, Nr. 12
Zellparameter	a = 8,8990(5) Å
	b = 14,7907(7) Å
	c = 8,9987(8) Å
	α = 90 °
	β = 111,494(2) °
	γ = 90 °
Volumen	1102,06(13) $Å^3$
Z	2
Berechnete Dichte	1,646 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	0,177 mm^{-1}
F(000)	548
Kristallgröße	0,05 × 0,04 × 0,04 mm
Messbereich θ	2,43 ° bis 25,08 °
h,k,l-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$,
	$-17 \leq k \leq 17$,
	$-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	12273
Unabhängige Reflexe	1026 [R(int) = 0.0491]
Vollständigkeit bis θ_{max}	99,7 %
Absorptionskorrektur	Multi Scan Methode
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	1026 / 0 / 88
Goodness-of-fit gegen F^2	0,945
Finale R Indizes [I > 2σ (I)]	R_1 = 0,0286

R Indizes (aller Reflexe)	wR_2 = 0,0720
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,334 und -0,221 e A^{-3}

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

4.1.1.3 Zusammenfassung

1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)benzol (H_2-tfpb) stellt den ersten fluorierten Bispyrazolat-Liganden der Arbeitsgruppe Volkmer dar. Die Syntheseroute dazu wurde in der Masterarbeit von Julia Fritzsche erfolgreich entwickelt.[47] Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Synthese weiter optimiert und die Analyse des Liganden fortgeführt, sodass nun eine vollständige Charakterisierung vorliegt, welche mittlerweile auch publiziert wurde.[190]

H_2-tfpb stellt einen interessanten Liganden zur Synthese neuer MOFs dar. Aufgrund seiner räumlichen Größe ist es denkbar daraus MOFs mit großen Poren zu synthetisieren. Durch die CF_3-Reste des Liganden kommt es häufig zur Ausbildung hydrophober Kanäle, in denen die Porenwände vollständig fluoriert vorliegen. Große Poren in Kombination mit „inerten“ Kanalwänden sind vor allem für MOFs mit Anwendungen in der Katalyse von großem Interesse. Durch die einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die die Netzwerke aufgrund der Fluorierung häufig aufweisen, ist auch eine Entwicklung neuer MOFs für den Einsatz in der Sensorik oder für Arbeiten zum Thema leitfähige MOFs denkbar.

Durch die einstufige Suzuki-Kupplungsreaktion kann eine verhältnismäßig große Menge stabiles Rohprodukt synthetisiert werden. Die Aufreinigung des Rohprodukts ist mengenmäßig zwar limitiert, durch die Verwendung des Chromatotrons geht die Aufreinigung jedoch deutlich schneller als mittels Säulenchromatographie und kann deshalb täglich an mehreren Chargen durchgeführt werden.

Aufgrund des zeitlichen Rahmens wurden in dieser Doktorarbeit lediglich solvothermale Synthesen mit verschiedenen Kupfer- und Kobaltsalzen durchgeführt. So konnten die beiden fluorierten MOFs CFA-4 und CFA-14 entwickelt werden, welche in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.3 vorgestellt werden. Eine Übersicht aller durchgeführter Testreaktionen und den jeweiligen Reaktionsbedingungen befinden sich im Anhang dieser Dissertation. Die amorphen Niederschläge in den Reaktionsröhrchen wurden nach dem Betrachten unter dem Lichtmikroskop nicht weiter analysiert und verworfen.

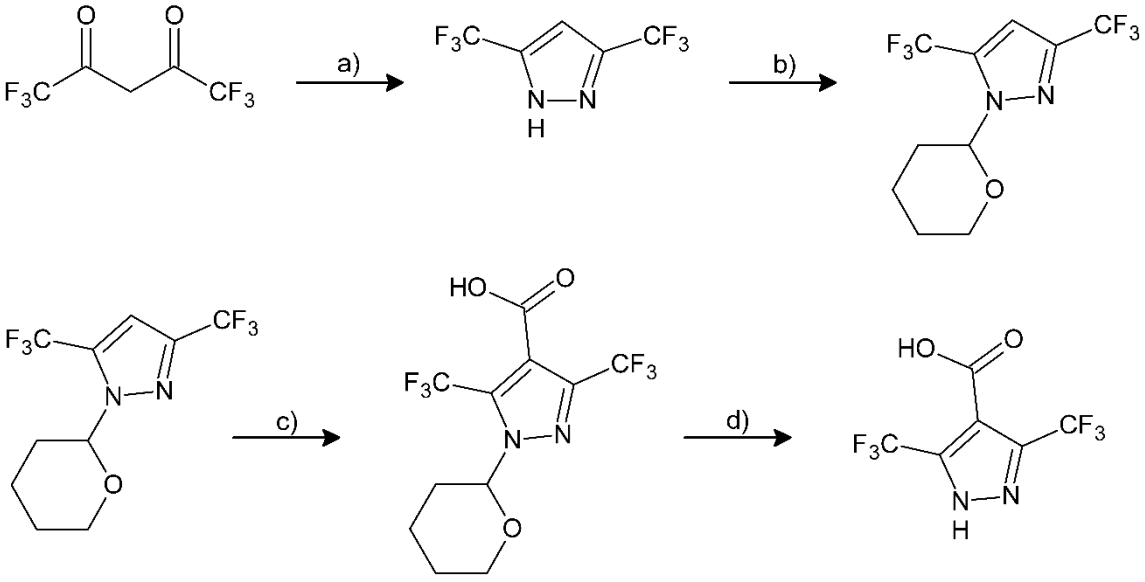
Aufgrund der guten Löslichkeit des Liganden H_2-tfpb ist es denkbar diesen Liganden mit weiteren unterschiedlichen Metallsalzen in verschiedensten Lösemitteln und Lösemittelgemischen umzusetzen, um so weitere Koordinationspolymere, die durch diesen Liganden aufgespannt werden zu synthetisieren und in zukünftigen Arbeiten weiter zu untersuchen.

4.1.2 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc)

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese des Liganden 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc) beschrieben. Diese erfolgt über vier Reaktionsstufen ausgehend vom Hexafluoroacetylaceton. Die Synthese des Liganden H_2-tfpc ist in der Literatur bekannt,[187] wurde aber im Rahmen dieser Doktorarbeit leicht modifiziert. In den Unterpunkten 4.1.2.2 und 4.1.2.3 folgen die Charakterisierung des Liganden und eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

4.1.2.1 Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat

Die organische Synthese des Liganden H_2-tfpc erfolgt über eine vierstufige Synthese welche literaturbekannt ist.[187] Diese Vorschrift wurde im Rahmen der Doktorarbeit an einigen Stellen leicht modifiziert. Das Syntheseschema ist in Schema 3 dargestellt.



Schema 3 Syntheseschema des Liganden H_2-tfpc über vier Stufen; a) $N_2H_4 \cdot H_2O$, EtOH, reflux, 15 h, 100 %; b) DHP, TsOH, CH_2Cl_2, reflux, 5 h, 51 %; c) n-BuLi, Trockeneis, 1 h -78 °C, 1h RT, THF, 71 %; d) HCl, MeOH, 2 h, reflux, 73 %.

Ausgehend vom Hexafluoroacetylaceton wird der Ringschluss zu 3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol durch eine Kondensationsreaktion von Hydrazinhydrat mit der Ketoform des Tautomers durchgeführt. Dieser Reaktionsschritt wurde in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben.

Vor der Carboxylierung des 3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazols muss zunächst das Stickstoffatom des Pyrazolatringes geschützt werden. Hierfür wird eine Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe gewählt. Durch ihren elektronenschiebenden Effekt soll zusätzlich der anschließende Lithiierungsschritt erleichtert werden. Zur Substitution der Schutzgruppe wird 3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol zusammen mit Dihydropyran und einer katalytischen Menge Para-Toluolsulfonsäure in Dichlormethan refluxiert. Das saubere Produkt 1-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol wird als farblose Flüssigkeit durch eine anschließende Vakuumdestillation erhalten.

Im nächsten Syntheseschritt wird das geschützte Pyrazol mit n-BuLi lithiiert, wodurch sich das Anion bildet, welches anschließend mit Trockeneis versetzt wird. Nach Entfernen des Lösemittels wird der resultierende Niederschlag in Wasser gelöst und mit 12 N HCl angesäuert worauf 1-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carbonsäure als weißer Feststoff ausfällt und abfiltriert werden kann. Das Produkt ist nicht stabil und muss direkt weiter umgesetzt werden.

Im letzten Syntheseschritt wird die Schutzgruppe mit Hilfe von 12 N Salzsäure abgespalten. Anschließende Umkristallisation in Wasser liefert den sauberen Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure als weißen Feststoff. Dieser ist bei Raumtemperatur an Luft stabil und kann in getrocknetem Zustand gelagert und zur MOF-Synthese eingesetzt werden.

4.1.2.2 Charakterisierung von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat

Bei 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung. Wird ein organischer Linker bei der MOF-Synthese eingesetzt, muss dieser hochrein vorliegen, da es sonst häufig zur Ausbildung von Fremdphasen oder sonstigen Verunreinigungen im eigentlichen MOF-Produkt kommt. Aus diesem Grund wurde H_2-tfpc sowohl mittels NMR-, als auch mittels IR-Spektren charakterisiert, zusätzlich wurde die genaue Zusammensetzung mittels ESI-MS untersucht. Da bisher keine Einkristallstrukturanalyse von H_2-tfpc vorlag, wurden außerdem Einkristalle des Liganden synthetisiert, gemessen und die Struktur vollständig aufgeklärt.

Das ^{1}H-NMR Spektrum des sauberen Liganden H_2-tfpc in DMSO-d_6 zeigt die erwarteten Signale bei 13,87 ppm (s, 1H, COOH) und 15,66 ppm (s, 1H, NH). Im ^{19}F-NMR sieht man ein Signal der CF_3-Gruppen bei -59,96 ppm (DMSO-d_6). Aufgrund der starken Abschwächung der Signale durch die Fluoratome war die Messung eines ^{13}C-NMR-Spektrums nicht möglich. Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

Wie schon bei 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol und 4-Iod-3,5-bis(trifluormethly)-1*H*-pyrazol beobachtet, zeigt auch das IR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure eine ausgeprägte Bande bei einer Wellenzahl von etwa 1130 cm^{-1}. Auch hier resultiert das Signal aus den Schwingungen der CF_3-Reste. Das vollständige IR-Spektrum des Liganden H_2-tfpc ist im Anhang dieser Arbeit abgebildet.

Zur vollständigen Charakterisierung des Liganden 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure wurde mittels Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) ein hochauflösendes Spektrum im ESI^--Modus aufgenommen. Die experimentell ermittelte elementare Zusammensetzung von H_2-tfpc beträgt m/z = 246,9947. Dieser Wert stimmt gut mit der theoretisch berechneten Masse des Liganden überein (berechnet: $C_6H_2F_6N_2O_2$ - H^+: m/z = 246,9942).

Die Gesamtausbeute über alle Schritte beträgt lediglich 26 %. Der limitierende Reaktionsschritt ist hierbei das Anbringen der Schutzgruppe an das Stickstoffatom des Pyrazolringes. Dieser Reaktionsschritt ist unverzichtbar, da sich die Verbindung ohne Schutzgruppe nicht lithiieren lässt. Dies wurde bereits in der Referenz von Mykhailiuk *et al.* beschrieben.[187]

Die experimentell erzielten Ausbeuten lagen teilweise deutlich unter den in der Literatur angegebenen Ausbeuten. Deshalb wurden die einzelnen Syntheseschritte teilweise modifiziert, Reaktionszeiten verlängert und Lösemittel vor dem Verwenden getrocknet um dadurch höhere Ausbeuten zu erzielen.

Wie schon der Ligand H_2-tfpb wird auch H_2-tfpc mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. Bei einer Anregung mit 360 nm Wellenlänge zeigt der Ligand eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 440 nm. Die Anregung von H_2-tfpc könnte $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen des aromatischen Systems zugeordnet werden.

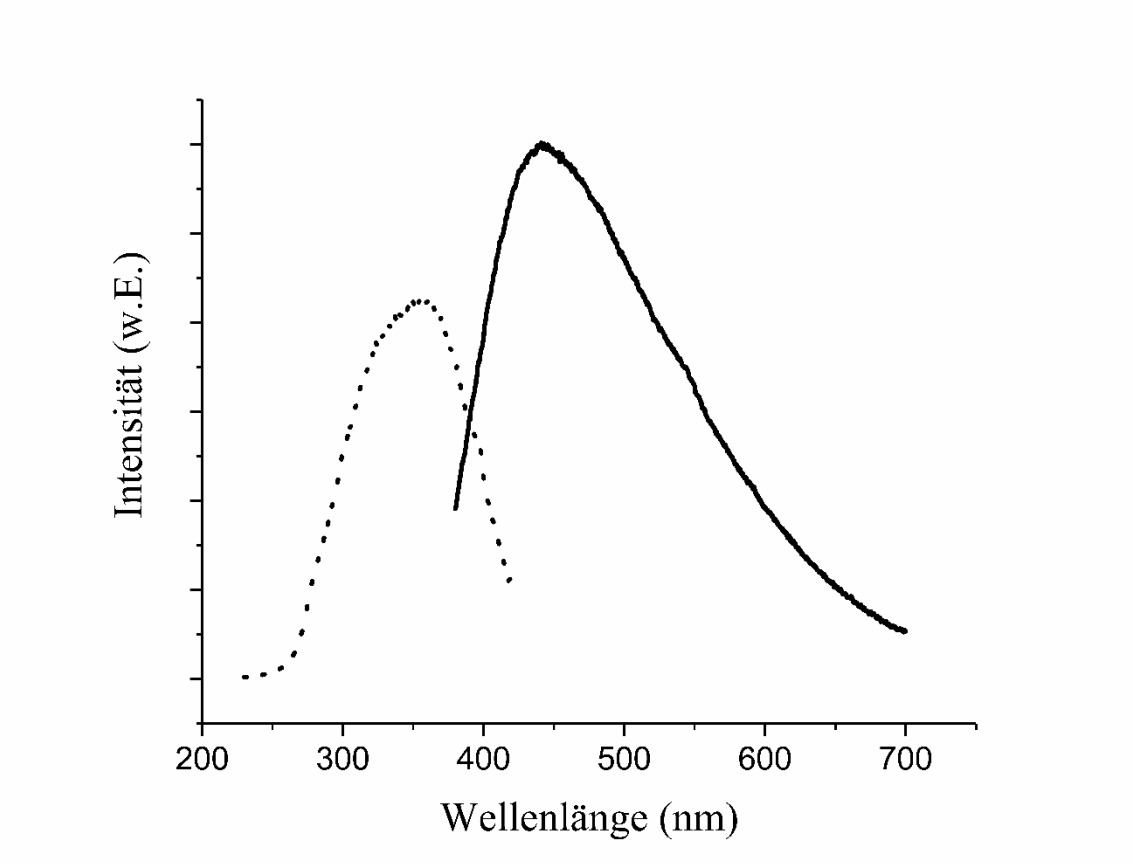


Abbildung 34 Festkörper Photolumineszenzspektrum von H_2-tfpc bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 360 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 440 nm).

Obwohl die Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure bereits 2012 publiziert wurde, liegt bisher keine Einkristallstrukturanalyse in der Datenbank vor. Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten durch langsames Auskristallisieren in Wasser blockförmige Einkristalle synthetisiert werden (Abbildung 35), an denen eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt präsentiert.

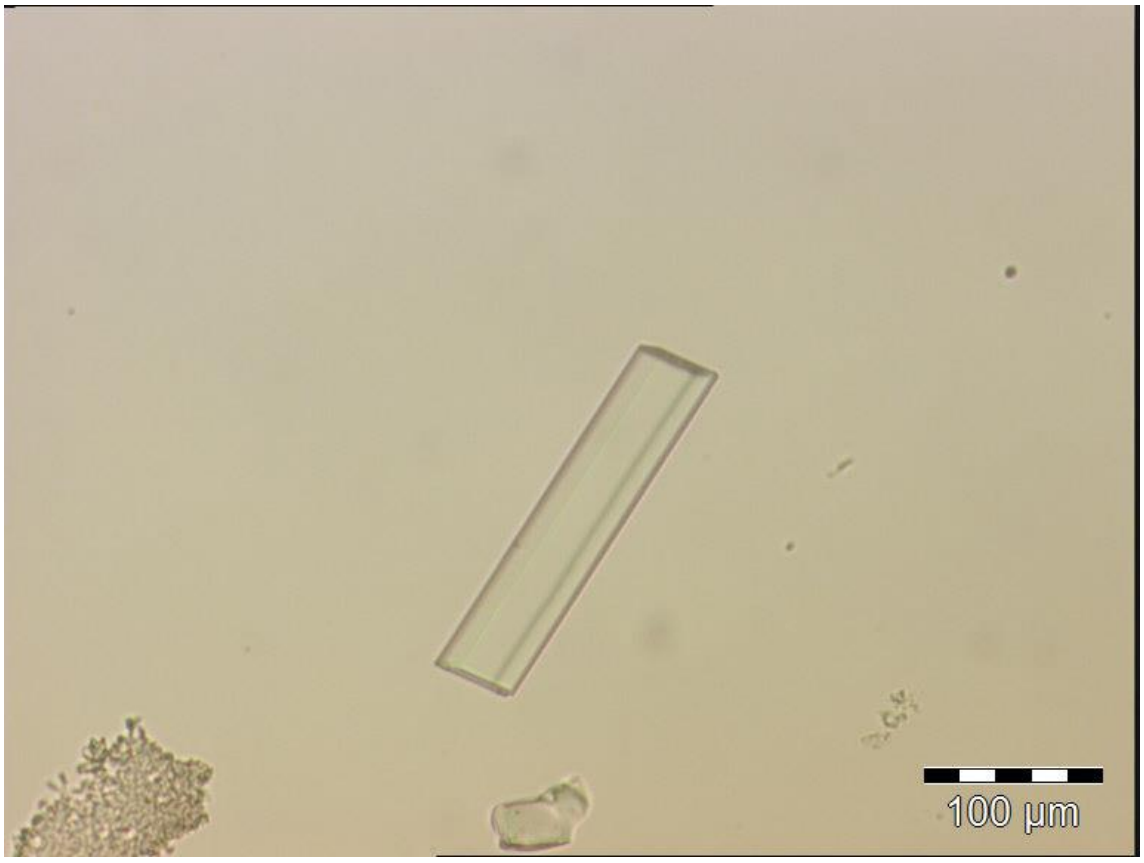


Abbildung 35 Lichtmikroskopische Aufnahme von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure.

Einkristallstrukturanalyse von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure ($C_6H_2F_6N_2O_2$):

Zur Lösung der Kristallstruktur von H_2-tfpc wurde ein Einkristall aus der Probe entnommen und am Lichtmikroskop gepickt. Anschließend wurde daran eine Röntgen-Strukturanalyse an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer bei 200 K durchgeführt.

Der Ligand H_2-tfpc kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nummer 36). In Abbildung 36 ist der Ligand als ORTEP-Plot dargestellt. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Stickstoff-, sechs Kohlenstoff-, sechs Fluor-, zwei Sauerstoff- und zwei Wasserstoff-Atomen.

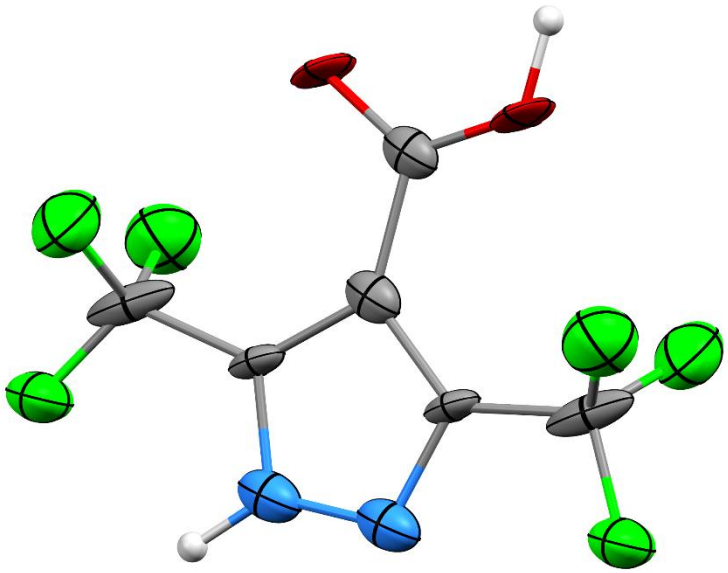


Abbildung 36 ORTEP-Darstellung von H_2-tfpc. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Zur Verdeutlichung der Struktur von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure wurden zusätzlich Kristall-Packungsplots mit Sicht entlang der verschiedenen Raumrichtungen erstellt, diese sind in Abbildung 37 dargestellt. Die einzelnen H_2-tfpc-Moleküle bilden Schichten aus, welche senkrecht zur a-Achse ausgerichtet sind. Einzig die beiden Fluoratome F32 und F52 liegen außerhalb der *bc*-Spiegelebene. Zwischen den COOH- und NNH-Gruppen kommt es zur Ausbildung schwacher Wasserstoffbrücken. Tabelle 11 zeigt sämtliche kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von H_2-tfpc. Im Anhang dieser Arbeit befinden sich Tabellen mit den Bindungslängen und Winkeln, Wasserstoffbrücken sowie den Atomkoordinaten und den anisotropen Verschiebungsparametern von H_2-tfpc.

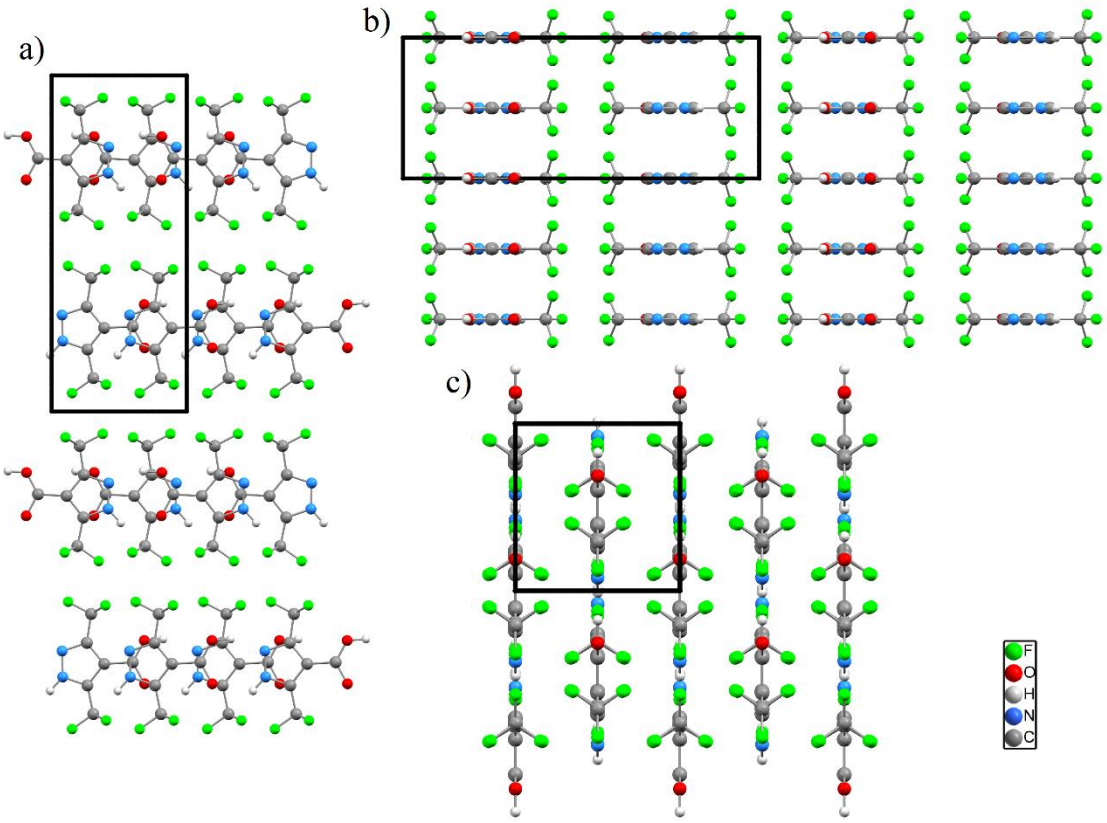


Abbildung 37 Kristall-Packungsplots von H_2-tfpc: a) Sicht entlang der a-Achse; b) Sicht entlang der b-Achse; c) Sicht entlang der c-Achse.

Tabelle 11 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von H_2-tfpc.

	H_2-tfpc
Empirische Formel	$C_6 H_2 F_6 N_2 O_2$
Formelgewicht	248,10
Temperatur	200(2) K
Strahlung, Wellenlänge	$Mo_{K\alpha}$, 0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$, Nr. 36
Zellparameter	a = 6,7891(4) Å
	b = 6,9057(3) Å
	c = 17,1652(9) Å
	α = 90 °
	β = 90 °

	$\gamma = 90$ °
Volumen	804,76(7) Å^3
Z	4
Berechnete Dichte	2,048 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	0,240 mm^{-1}
F(000)	488
Kristallgröße	0,250 × 0,150 × 0,140 mm
Messbereich θ	2,373 ° bis 19,942 °
h,k,l-Bereich	$-6 \leq h \leq 6$,
	$-6 \leq k \leq 6$,
	$-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	418
Unabhängige Reflexe	414 [*R*(int) = 0,0491]
Vollständigkeit bis θ_{max}	97,8 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	418 / 24 / 68
Goodness-of-fit gegen F^2	1,208
Finale R Indizes [I > 2σ (I)]	R_1 = 0,0668
R Indizes (aller Reflexe)	wR_2 = 0,1447
Absoluter Strukturparameter	0,000
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,338 und -0,406 A^{-3}

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

4.1.2.3 Zusammenfassung

Der fluorierte Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure war literaturbekannt.[187] Diese Vorschrift wurde im Rahmen der Doktorarbeit an einigen Stellen leicht modifiziert. Da bisher keine kristallographischen Daten von H_2-tfpc vorliegen, wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit Einkristalle des Liganden synthetisiert, vermessen und eine Strukturlösung erstellt.

Bisher wurden in der Literatur keine MOFs gefunden, die mit Hilfe des Liganden 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure hergestellt worden sind. Der fluorierte Ligand kommt somit im Rahmen dieser Arbeit erstmals zur MOF-Synthese zum Einsatz. Aufgrund der kleinen Größe wird erwartet, dass sich aus diesem Liganden eher Netz-

werke mit kleiner Porengröße aufbauen lassen. Aufgrund der Kombination von zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen innerhalb eines organischen Moleküls ist die Ausbildung verschiedener SBUs innerhalb eines MOFs denkbar.

Der bifunktionelle organische Ligand 3,5-Dimethyl-4-carboxypyrazol (H_2-dmcapz), welcher im Theorieteil im Abschnitt 2.4 vorgestellt wurde, weist eine ähnliche Struktur wie H_2-tfpc auf, anstelle der CF_3-Reste besitzt dieser Ligand jedoch Methylgruppen. Unter solvothermalen Bedingungen lässt sich aus H_2-dmcapz mit dem passenden Kupfersalz das Koordinationspolymer $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ herstellen, welches ebenfalls im Theorieteil im Abschnitt 2.4 beschrieben wurde.[149] Anders als zunächst angenommen bildet H_2-tfpc unter analogen Reaktionsbedingungen nicht das isostrukturelle fluorierte Koordinationspolymer aus. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen war es bisher nicht möglich, diese Verbindung herzustellen.

Obwohl es nicht gelang mit dem Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure und einem Kupfersalz ein zu $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ isostrukturelles, fluoriertes Koordinationspolymer herzustellen, lieferten die unter verschiedensten Reaktionsbedingungen durchgeführten Solvothermalsynthesen einige kristalline Produkte die im Rahmen dieser Doktorarbeit charakterisiert wurden. So konnten die beiden kupferhaltigen fluorierten MOFs CFA-13 und CFA-15 und das kobalthaltige CFA-16 entwickelt werden, welche in den Abschnitten 4.2.2, 4.2.4 und 4.2.5 vorgestellt werden.

Bei der Synthese von CFA-13 und CFA-15 wird der Ligand H_2-tfpc jeweils mit Kupfernitrat umgesetzt. Durch Variation des Salz-zu-Linker-Verhältnisses sowie der Reaktionstemperatur und durch Beimischen von Ethanol und Wasser zur DMF-Lösung bilden sich zwei völlig unterschiedliche Netzwerke aus. Da auch dieser Ligand relativ gut in organischen Lösemitteln löslich ist, sind auch hier zukünftige Arbeiten denkbar, bei denen der Ligand mit den unterschiedlichsten Metallsalzen und den verschiedensten Lösemitteln und Lösemittelgemischen umgesetzt werden kann um weitere neue, vielleicht völlig unerwartete MOF-Strukturen zu synthetisieren.

4.2 Synthese und Charakterisierung verschiedener Metallorganischer Gerüstverbindungen

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen der Netzwerke CFA-4, CFA-13, CFA-14, CFA-15 und CFA-16 beschrieben, die Verbindungen strukturell charakterisiert und

physikalische und chemische Eigenschaften untersucht. Die Abkürzung CFA steht hierbei für **C**oordination **F**ramework **A**ugsburg University, eine Klasse an porösen Verbindungen die durch die Arbeitsgruppe Volkmer an der Universität Augsburg synthetisiert wurden.

4.2.1 Coordination Framework Augsburg University-4 (CFA-4)

CFA-4 wird aus dem organischen Bispyrazolat-Ligand H_2-tfpb und Kupfernitrat hergestellt. Im Folgenden wird die Synthese des Netzwerks beschrieben, anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung der Struktur und eine Charakterisierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die folgenden Daten resultieren zum Teil aus Ergebnissen der Masterarbeit von Julia Fritzsche und zum Teil aus einem veröffentlichten Manuskript über CFA-4.[47,190]

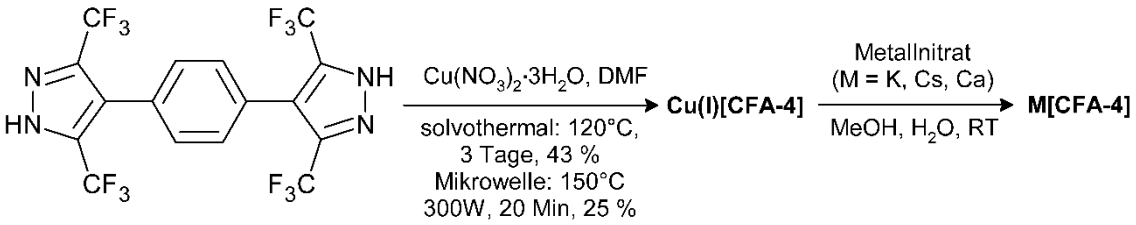
4.2.1.1 Synthese von CFA-4

Die Synthese des Netzwerks CFA-4 ist sowohl unter solvothermalen Bedingungen als auch in der Mikrowelle möglich (vgl. Schema 4). Für die solvothermale Synthese im Heizblock wird ein Gemisch aus H_2-tfpb und Kupfernitrat Trihydrat in DMF gelöst und nach kurzem Rühren für drei Tage bei 120 °C in einem verschlossenen Röhrchen in einen Heizblock gestellt. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit DMF und Methanol gewaschen und anschließend bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 43 %.

Alternativ zu DMF kann ein Gemisch aus Methanol und 2,6-Lutidin verwendet werden. Die Variation des Lösemittels hat Einfluss auf die Morphologie und Größe der Kristalle, was beispielsweise zur Synthese von ausreichend großen Kristallen für eine Einkristallstrukturanalyse relevant sein kann. Das verwendete Lösemittel hat keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der synthetisierten CFA-4 Proben, nach dem Trocknen ist diese identisch.

Der größte Vorteil der Synthese von CFA-4 in der Mikrowelle ist die enorme Reduzierung der Reaktionszeit und eine damit verbundene Energieeinsparung. Während die Reaktionszeit der solvothermalen Synthese im Heizblock drei Tagen beträgt, dauert die Synthese in der Mikrowelle gerade einmal 20 Minuten. Allerdings sinkt die Ausbeute bei Verwendung der Mikrowelle auf nur noch 25 %.

Direkt nach der Synthese liegt das Produkt als Cu(I)[CFA-4] vor, im Netzwerk befinden sich frei bewegliche Cu(I)-Ionen. Es ist möglich diese Cu(I)-Ionen durch andere Metall-Ionen wie Kalium, Cäsium oder Kalzium auszutauschen. Hierfür wird Cu(I)[CFA-4] in einer Lösung des jeweiligen Metallnitrats in einem Gemisch aus Methanol und Wasser für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, anschließend wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet (vgl. Schema 4). Eine detaillierte Charakterisierung der Produkte M[CFA-4] (M = Cu, K, Cs, Ca) ist im Abschnitt 4.2.1.2 aufgeführt.



Schema 4 Syntheseschema von Cu(I)[CFA-4] und M[CFA-4].

4.2.1.2 Charakterisierung von CFA-4

Die Reaktion von Kupfernitrat Trihydrat und dem Ligand H_2-tfpb führt zur Ausbildung eines farblosen Niederschlags. Je nach verwendetem Lösemittel bilden sich Kristalle unterschiedlicher Morphologie aus. Eine Synthese in DMF liefert sehr kleine farblose hexagonale Prismen mit einem Durchmesser von 5-10 µm (vgl. Abbildung 38a,b). Bei der Synthese in einem Gemisch aus Methanol und 2,6-Lutidin bilden sich farblose hexagonal-biprismatische Kristalle mit einer Größe von bis zu 20 µm aus (vgl. Abbildung 38c,d). Aufnahmen unter dem Elektronenmikroskop zeigen, dass das Netzwerk auch nach dem Entfernen des Lösemittels weiterhin intakt ist (Abbildung 38b,d).

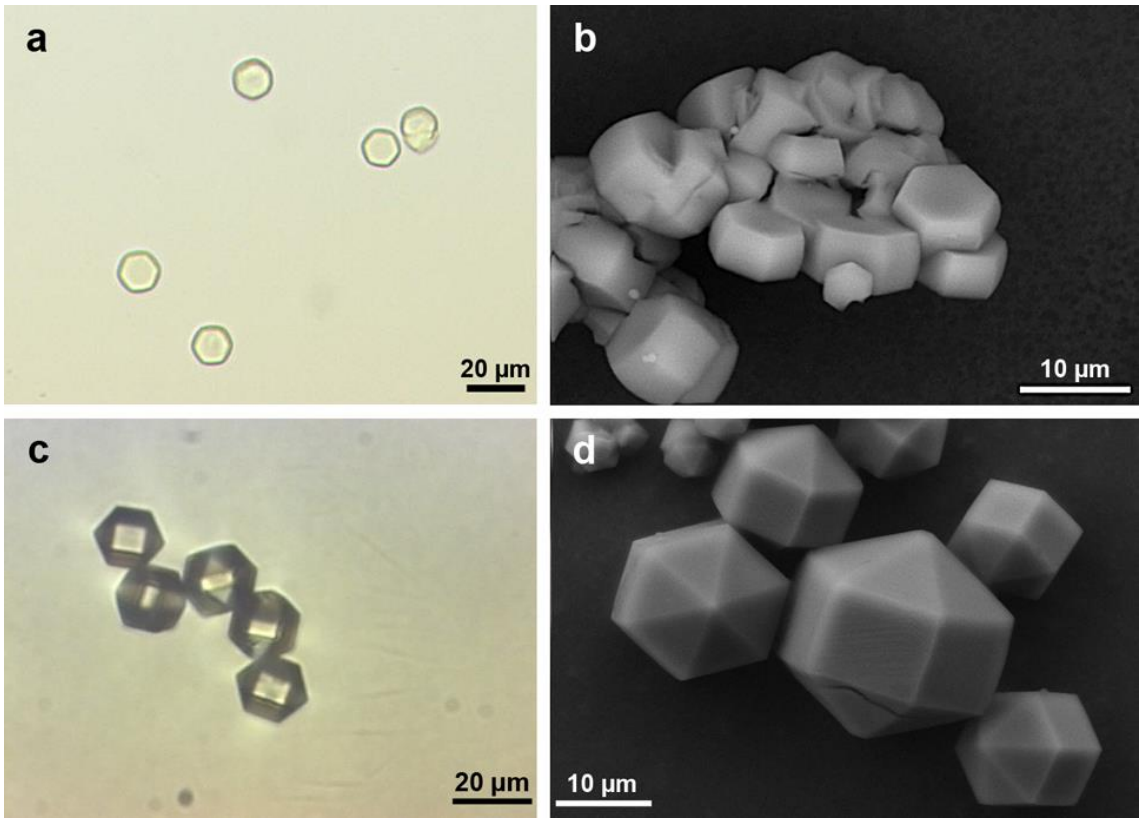


Abbildung 38 Cu(I)[CFA-4]: (a) Lichtmikroskopieaufnahme des Syntheseprodukts aus DMF; (b) Elektronenmikroskopaufnahme des Syntheseprodukts aus DMF; (c) Lichtmikroskopieaufnahme nach der Synthese in Methanol und 2,6-Lutidin; (d) Elektronenmikroskopaufnahme nach der Synthese in Methanol und 2,6-Lutidin.

Sämtliche synthetisierte Einkristalle des Netzwerks CFA-4 waren maximal 20 µm oder kleiner, weshalb eine Vermessung mittels Röntgenstrahlung am Einkristalldiffraktometer der Universität Augsburg nicht möglich war. Zur Aufklärung der Struktur wurde deshalb ein Datensatz eines CFA-4 Kristalls am Synchrotron BESSY MX BL14.2 am Helmholtz Zentrum für Materialien und Energie in Berlin aufgenommen.

Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse zeigt, das Cu(I)[CFA-4] im hexagonalen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $P6_322$ (Nr. 182) auskristallisiert und die Zusammensetzung Cu(I)[Cu_5(tfpb)$_3$]·4,75DMF aufweist. Die asymmetrische Einheit besteht aus fünf Kupferatomen und eineinhalb $tfpb^{2-}$ Molekülen. Zur Verdeutlichung wurde ein ORTEP-Plot der Verbindung in Abbildung 39 dargestellt. Fehlgeordnete Fluoratome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit entfernt.

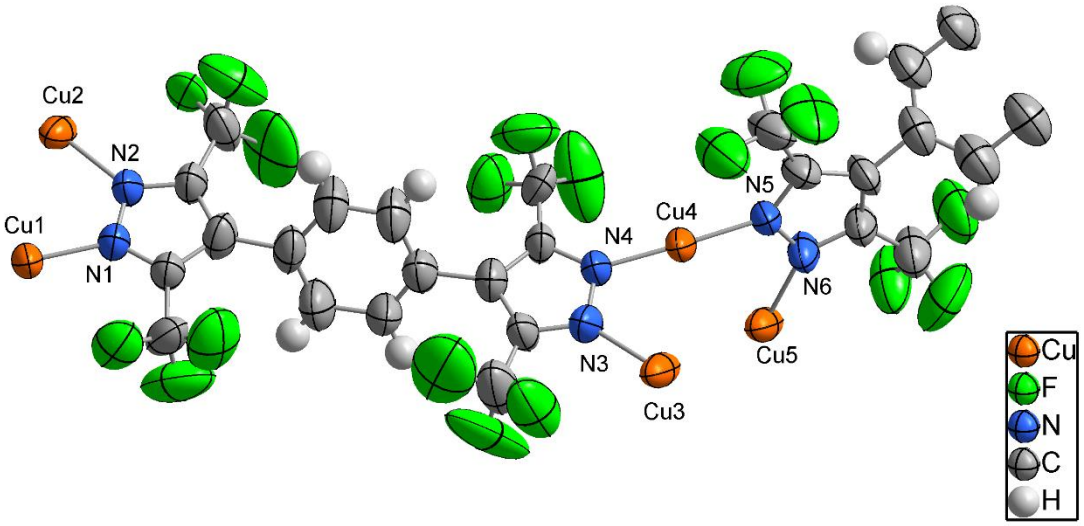


Abbildung 39 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von Cu(I)[$Cu_5(tfpb)_3$]·4,75DMF. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Abbildung 40 zeigt Strukturausschnitte von Cu(I)[CFA-4]. Das dreidimensionale Netzwerk ist aus fünfkernigen negativ geladenen $\{Cu^I_5(pz)_6\}^-$-Koordinationseinheiten als strukturelle Baueinheiten (SBUs) aufgebaut. Ein fehlgeordnetes Cu(I)-Ion, welches in den Poren sitzt, kompensiert die negative Ladung des Gitters. Im Anschluss an die Strukturbeschreibung werden die frei beweglichen Kationen innerhalb des CFA-4-Netzwerks genauer diskutiert.

Innerhalb der $\{Cu^I_5(pz)_6\}^-$-SBUs sind fünf Cu(I) Ionen durch zwölf Stickstoffatome der Pyrazolateinheiten des Liganden miteinander verknüpft. Dies hat zur Folge, dass zwei der Kupfer Zentren (Cu3 und Cu5) verzerrt trigonal planar koordiniert sind, während die anderen drei zweifach linear koordiniert vorliegen. Die Abstände der Cu-N-Bindungen liegen bei den zweifach koordinierten Atomen zwischen 1,860(2)-1,891(2) Å und bei den trigonal-planar koordinierten Atomen zwischen 1,948(2)-1,979(2) Å. Die N-Cu-N-Winkel der zweifach koordinierten Kupferatome liegen zwischen 177,84(11)-179,87(13) °. Eine ähnliches Verknüpfungsschema zeigt die Koordinationsverbindung $[Et_3NH]^+\{Cu_5[3\text{-}(C_2F_5)IndF_4]_6\}^-$.[197] Der kupferhaltige Komplex $[Et_3NH]^+\{Cu_5[3\text{-}(C_2F_5)IndF_4]_6\}^-$ wird aus dem fluorierten Liganden 3-Pentafluoroethyl-4,5,6,7-tetrafluoro-1-*H*-indazol und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)tetrafluoroborat synthetisiert und weist ebenfalls fünfkernige $\{Cu^I_5N_{12}\}^-$-Koordinationseinheiten mit gleichen Cu-N Bindungslängen auf. [197]

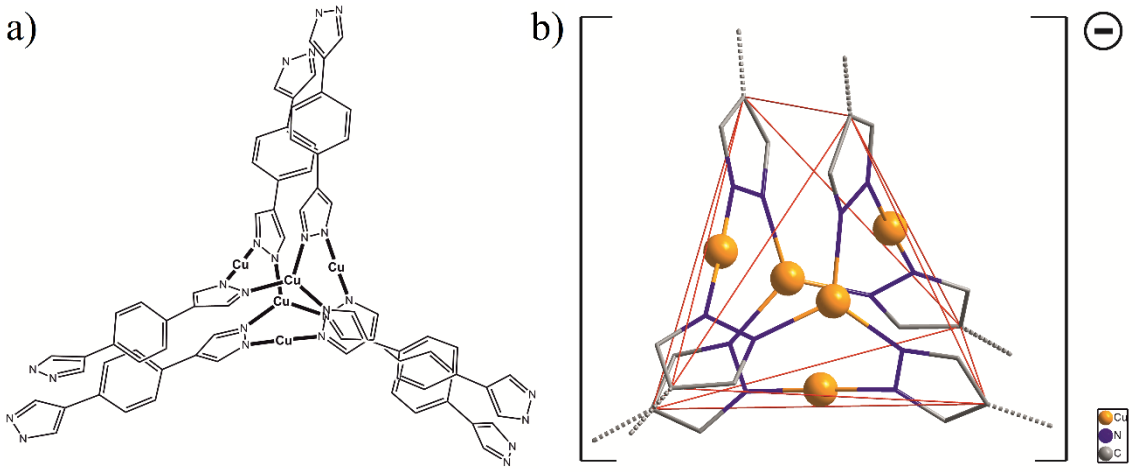


Abbildung 40 Struktur von M[CFA-4], die CF_3-Gruppen wurden zur Übersichtlichkeit entfernt: (a) Pentanukleare Cu(I)- Koordinationseinheit; (b) Secondary Building Unit.

Die $\{Cu^{I}_{5}(pz)_6\}^{-}$-SBUs innerhalb von Cu(I)[CFA-4] (SBUs in Abbildung 41a als rote Polyeder dargestellt) sind durch Benzolringe des Liganden miteinander verbunden und bauen dadurch ein dreidimensionales Netzwerk auf, welches entlang der c-Richtung eindimensionale hydrophobe Kanäle aufweist. Zur Veranschaulichung der Struktur werden in Abbildung 41 der Packungsplot und ein Stab-Modell dargestellt. Der größte berechnete Porendurchmesser beträgt 14,3 Å. Dies ist der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Fluoratomen von unterschiedlichen CF_3-Resten, abzüglich der van der Waals Radien für Fluoratome (1,35 Å).

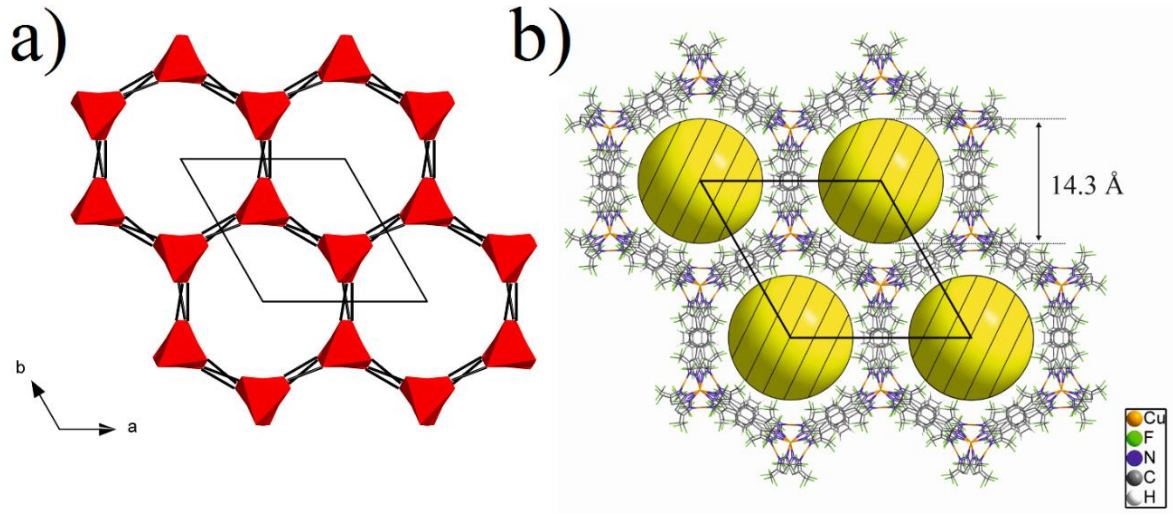


Abbildung 41 Kristallstruktur von M[CFA-4]: (a) Packungsplot; (b) Stab-Modell zur Veranschaulichung der Kanäle (gelb dargestellt) in c-Richtung.

Die Kanäle in Cu(I)[CFA-4] sind mit fehlgeordneten DMF-Molekülen und fehlgeordneten Cu^+-Ionen gefüllt, welche sich aus den gemessenen Kristalldaten nicht weiter verfeinern lassen. Mit Hilfe des Programmes SQUEEZE[198] wurde ein zugängliches Volumen von 11724,2 $Å^3$ berechnet, was 58,6 % des Elementarzellenvolumens von Cu(I)[CFA-4] darstellt. Die Restelektronendichte von 1312 pro Elementarzelle entspricht 6 Cu^+ und 28,5 DMF-Molekülen. Daraus resultiert $(Cu)^+[Cu_5(tfpb)_3]^- \cdot 4{,}75$ DMF als genaue Zusammensetzung der Verbindung mit Lösemittel. Die kristallographischen Daten zur Strukturverfeinerung von $(Cu)^+[Cu_5(tfpb)_3]^- \cdot 4{,}75$ DMF sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $(Cu)^+[Cu_5(tfpb)_3]^- \cdot 4{,}75$ DMF.

	Cu(I)[CFA-4]
Empirische Formel	$C_{62,25}\ H_{45,25}\ Cu_6\ F_{36}\ N_{16,75}\ O_{4,75}$
Formelgewicht	2169,14
Temperatur	295(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Synchrotron, 0.88561 Å
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_322$, Nr. 182
Zellparameter	a = 23,630(5) Å
	b = 23,630(5) Å
	c = 41,390(5) Å
Volumen	20015(6) $Å^3$
Z	6
Berechnete Dichte	1,080 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1,856 mm^{-1}
F(000)	6432
Kristallgröße	0,03 × 0,03 × 0,02 mm
Messbereich θ	2,23 ° bis 36,16 °
h,k,l-Bereich	$-15 \leq h \leq 30$,
	$-30 \leq k \leq 23$,
	$-50 \leq l \leq 53$

Gemessene Reflexe	81573
Unabhängige Reflexe	15739 [*R*(int) = 0,0833]
Vollständigkeit bis θ_{max}	96,1 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	15739 / 42 / 528
Goodness-of-fit gegen F^2	0,983
Finale R Indizes [I > 2σ (I)]	R_1 = 0,0506
R Indizes (aller Reflexe)	wR_2 = 0,1656
Absoluter Strukturparameter	0,490(13)
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,549 und -0,515 e A^{-3}

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

Wie bereits erwähnt befinden sich in den Poren des Netzwerks Cu(I)-Ion, welche die negative Ladung des Gitters kompensieren. Es wird angenommen, dass es sich ausschließlich um Cu^+-Ionen handelt, da im UV-Vis-Spektrum keine charakteristische Bande von Cu^{2+} sichtbar ist. Durch einen postsynthetischen Kationenaustausch ist es möglich diese Cu^+-Ionen durch andere (Erd)-Alkaliionen auszutauschen und somit die verwandten Netzwerke M[CFA-4] (M = K^+, Cs^+, Ca^{2+}) herzustellen. Die genaue Vorgehensweise wird in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die Pulverdiffraktogramme der verschiedenen M[CFA-4]-Proben zeigen identische Reflexlagen (Abbildung 42). Die molaren Cu/Metall- Verhältnisse wurden mittels EDX-Messungen bestimmt. In Tabelle 13 sind die gemessenen Werte zusammengefasst. Sie stimmen gut mit den theoretisch errechneten Werten (5:1 für K^+ und Cs^+ und 10:1 für Ca^{2+}) überein. Die detaillierten Daten der EDX-Messungen befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Der Austausch mit Cäsium funktioniert nicht ganz vollständig, was vermutlich daran liegt, dass Cäsium einen größeren Durchmesser als Kalium aufweist. Für weitere Untersuchungen wurde die Verbindung K[CFA-4] verwendet.

Tabelle 13 Molare Cu/Metall- Verhältnisse für die verschiedenen M[CFA-4]-Proben.

Probe	Kupfer/Metall-Verhältnis
K[CFA-4]	5,12/1
Ca(0,5)[CFA-4]	10,76/1
Cs[CFA-4]	6,45/1

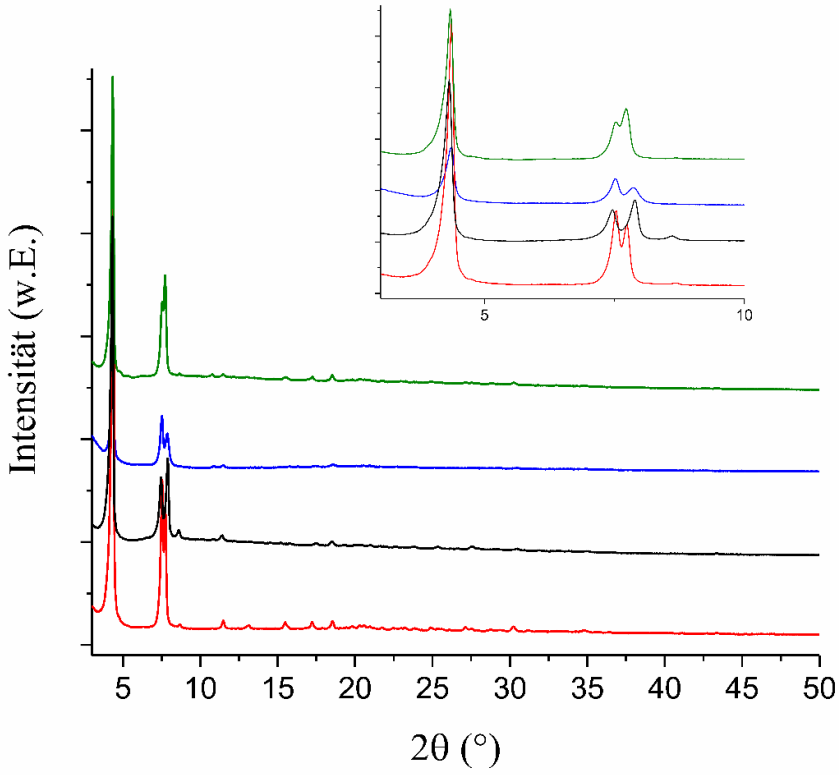


Abbildung 42 Pulverdiffraktogramme von Cu(I)[CFA-4] (blaue Kurve), K[CFA-4] (rote Kurve), Ca(0,5)[CFA-4] (grüne Kurve) und Cs[CFA-4] (schwarze Kurve). Eingebettetes Diagramm: Vergrößerung der abgebildeten Pulverdiffraktogramme von 0-10 2Θ.

Um Aussagen zur thermischen und strukturellen Stabilität der CFA-4-Familie treffen zu können wurden an den Verbindungen temperaturabhängige XRD-Messungen und thermogravimetrische Analysen durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Vor der Durchführung der TGA-Messungen wurden die synthetisierten Proben abfiltriert, mit DMF und MeOH gewaschen und bei 100 °C für 4 h im Vakuum getrocknet. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass sich keine frei beweglichen Lösemittelmoleküle mehr in den Poren befinden.

In Abbildung 43 sind die gemessenen TGA-Kurven für Cu(I)[CFA-4] (rote Kurve) und K[CFA-4] (schwarze Kurve) unter Stickstoffstrom dargestellt. Zunächst ist die Masse von Cu(I)[CFA-4] bis etwa 180 °C konstant, oberhalb davon bilden sich zwei Massenverluststufen aus. Der Massenverlust zwischen 200-300 °C ist bedingt durch das Austreten von DMF Molekülen, die an die freien Cu^+-Ionen innerhalb der Kanäle koordiniert waren. Pro Kupferion sind theoretisch zwei DMF-Moleküle gebunden. Der daraus berechnete Massenverlust beträgt 7,4 %. Dieser Wert ist identisch mit dem experimentell ermittelten Massenverlust. Die zweite Massenverluststufe zwischen 450-800 °C kommt aufgrund der Zersetzung des Netzwerks (bedingt durch die thermische Zerstörung der organischen Bestandteile) zustande. Im Gegensatz zu Cu(I)[CFA-4] zeigt K[CFA-4] bis etwa 300 °C keinen Massenverlust. Anders als bei Cu^+-Ionen sind die koordinierenden Eigenschaften von K^+ sehr gering, somit sind in K[CFA-4] keine DMF-Moleküle an die K^+-Ionen koordiniert. Oberhalb von 300 °C beginnt langsam die Zersetzung des Netzwerks.

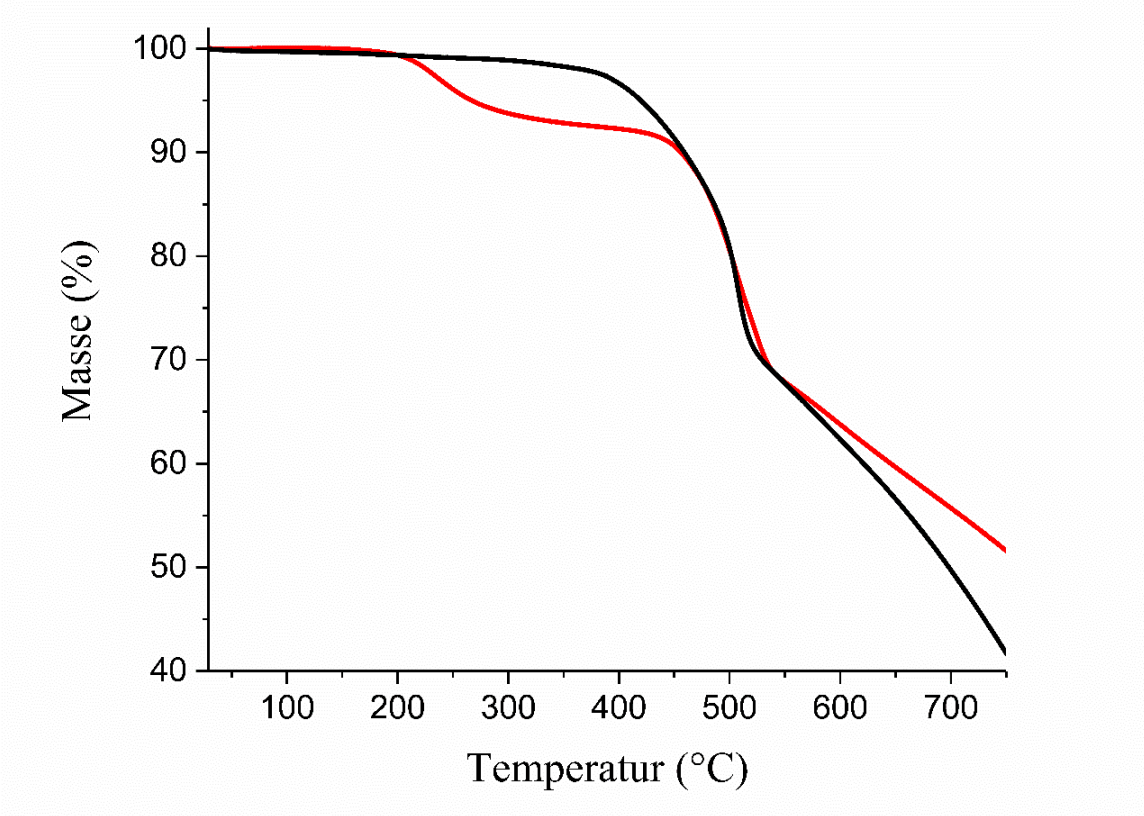


Abbildung 43 Thermogravimetrische Analyse von Cu(I)[CFA-4] (rote Kurve) und K[CFA-4] (schwarze Kurve) unter N_2-Atmosphäre.

In einem weiteren Versuch wurde K[CFA-4] in synthetischer Luft erwärmt (vgl. Abbildung 44). Die Masse ist auch unter diesen Messbedingungen bis etwa 300 °C stabil. Ab 400 °C kommt es zu einem schlagartigen Massenverlust von beinahe 70 % des Probengewichts. Während des Ausheizvorgangs kommt es hier zu einer stark exothermen Reaktion bei der ein Teil der Verbindung schlagartig oxidiert wird.

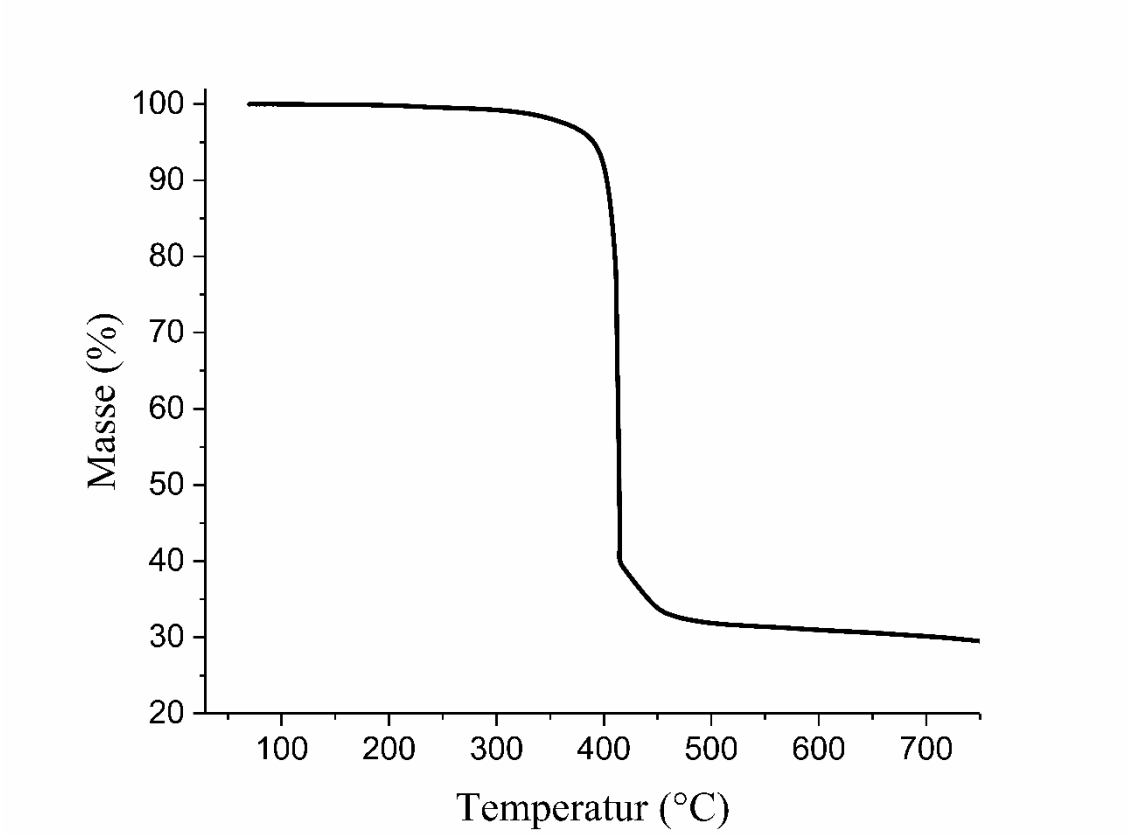


Abbildung 44 Thermogravimetrische Analyse von K[CFA-4] unter synthetischer Luft Atmosphäre.

Die gemessenen temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme von Cu(I)[CFA-4] und K[CFA-4] sind in Abbildung 45 und Abbildung 46 dargestellt. Zusätzlich zu den gemessenen Diffraktogrammen von Cu(I)[CFA-4] wurde ein auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse simuliertes XRD geplottet. Beide Diffraktogramme sind identisch, womit sich eine Phasenreinheit der Probe bestätigt. Die temperaturabhängigen XRD-Messungen unterstreichen die Ergebnisse aus der TGA-Messung. Cu(I)[CFA-4] ist bis 150 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität des ersten Reflexes stark ab bevor dieser bei 250 °C komplett verschwunden ist. Es kommt zur Ausbildung einer neuen, von 250-400 °C stabilen, kristallinen Phase. Leider war es bisher nicht möglich, diese Hochtemperaturphase vollständig zu charakterisieren. Es

war jedoch möglich, die bei 300 °C gemessenen Daten zu indizieren und daraus mit Hilfe der DICVOL- und TREOR 90-Software Zellparameter zu bestimmen. Beide Programme schlagen ein ähnliches orthorhombisches Kristallsystem mit folgenden Zellparametern vor: a = 16,690 Å, b = 15,997 Å, c = 8,331 Å, α = β = γ = 90 °, V = 2224,4 Å^3 (DICVOL, M_{20} = 151, F_{20} = 30,7 (0,0059, 111)) und a = 16,739 Å, b = 16,029 Å, c = 8,344 Å, α = β = γ = 90 °, V = 2238,8 Å^3 (TREOR, M_{20} = 12, F_{20} = 23 (0,012035, 73)). Oberhalb von 400 °C zersetzt sich das Netzwerk und es bildet sich elementares Kupfer (Reflexlagen bei 43 ° und 51 ° 2Θ, PDF Nr. 4-836).

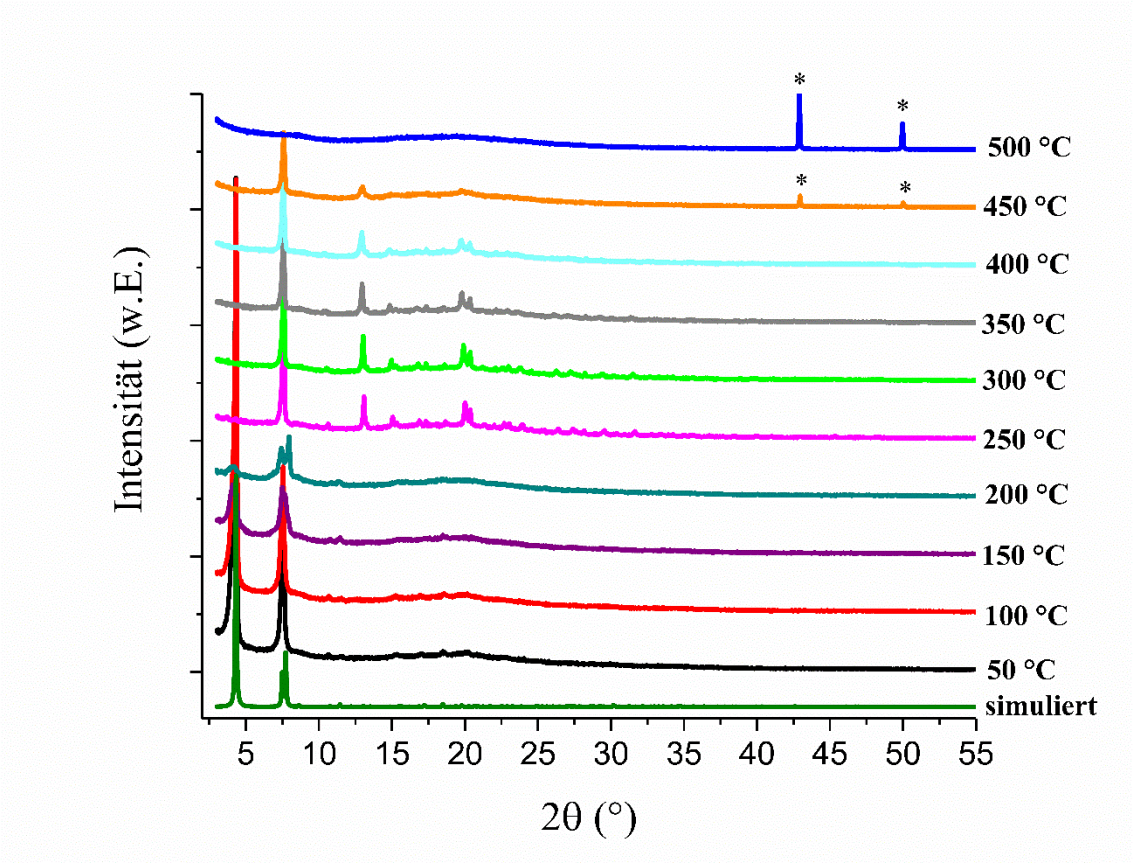


Abbildung 45 VTXRPDs von Cu(I)[CFA4] von 50-500 °C. Das olivgrüne Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836).

Im Gegensatz zu Cu(I)[CFA-4] zeigt das temperaturabhängige XRD von K[CFA-4] keine Hochtemperaturphase (Abbildung 46). Die gemessenen Daten stimmen auch hier gut mit den Ergebnissen aus der TGA-Messung überein. K[CFA-4] ist bis 250 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Zersetzung des Netzwerks und es bildet sich auch hier elementares Kupfer als neue kristalline Phase aus (Reflexlagen bei 43 ° und 51 ° 2Θ, PDF Nr. 4-836).

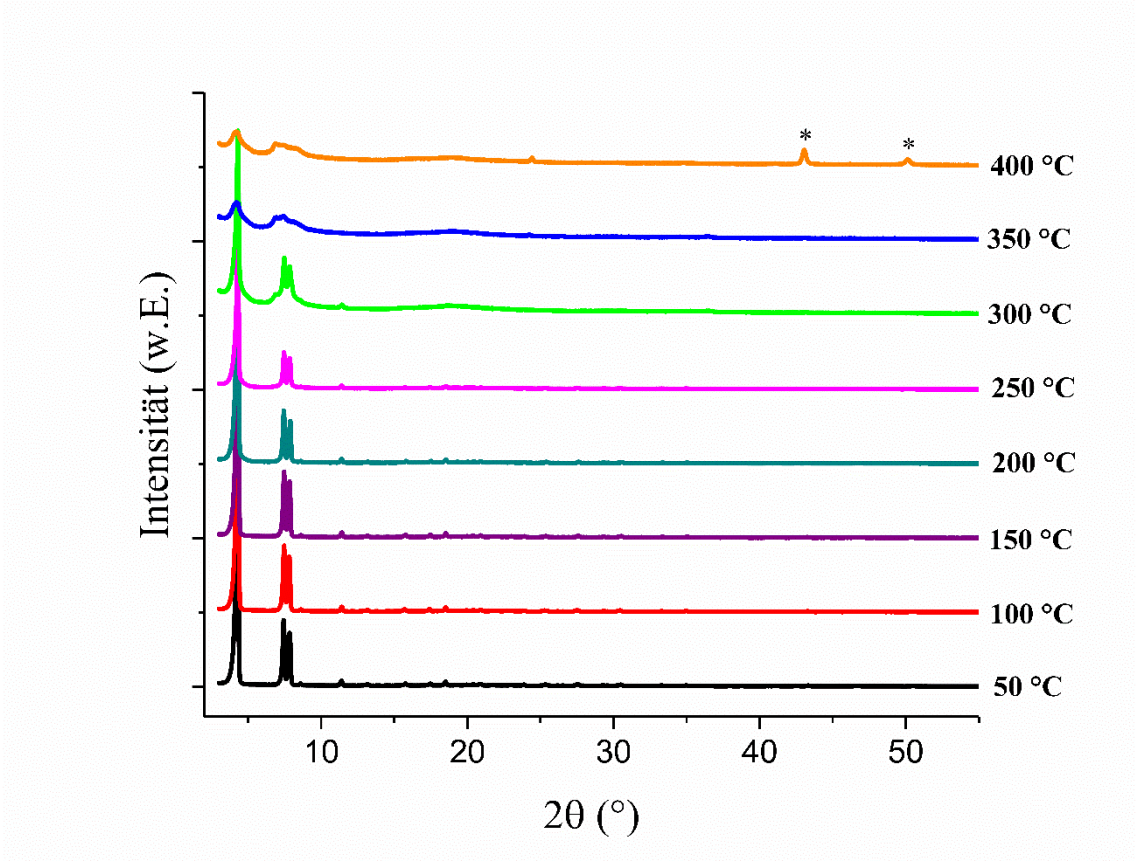


Abbildung 46 VTXRPDs von K[CFA4] von 50-400 °C. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836).

Für einige Anwendungen und experimentelle Messungen wie beispielsweise Sorptionsuntersuchungen ist es nötig, dass die zu untersuchende Probe trocken und frei von Lösemitteln vorliegt. Freies N,N-Dimethylformamid hat einen Siedepunkt von 153 °C, der von koordinierten Lösemittelmolekülen liegt in der Regel darüber. Deshalb ist es nicht möglich die Tieftemperaturphase von Cu(I)[CFA-4] vollständig zu analysieren. Es gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch die koordinierten DMF-Moleküle teilweise durch Acetonitril auszutauschen. Eine genaue Beschreibung dieses Lösemittelaustauschs ist im Experimentalteil in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Der Siedepunkt von freiem Acetonitril liegt mit 82 °C deutlich unter dem von DMF. In Abbildung 47 sind die temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme von Cu(I)[CFA-4] ·2,25CH_3CN·0,5DMF dargestellt. Der partielle Austausch von DMF durch Acetonitril hat zur Folge, dass die Tieftemperaturphase nun bis fast 400 °C stabil bleibt. Die Kristallinität (vor allem bei größeren 2Θ-Werten) nimmt bei höheren Temperaturen zwar ab, der Hauptreflex bei 4,3 ° 2Θ bleibt jedoch mit nahezu identischer Intensität vorhanden was ein Indiz dafür ist, dass die kristalline Struktur noch intakt ist. Für die folgenden Charakterisierungsmetho-

den, bei denen lösemittelfreie Probe benötigt wird, wurde Cu(I)[CFA-4] ·2,25CH_3CN·0,5DMF getrocknet und anschließend verwendet.

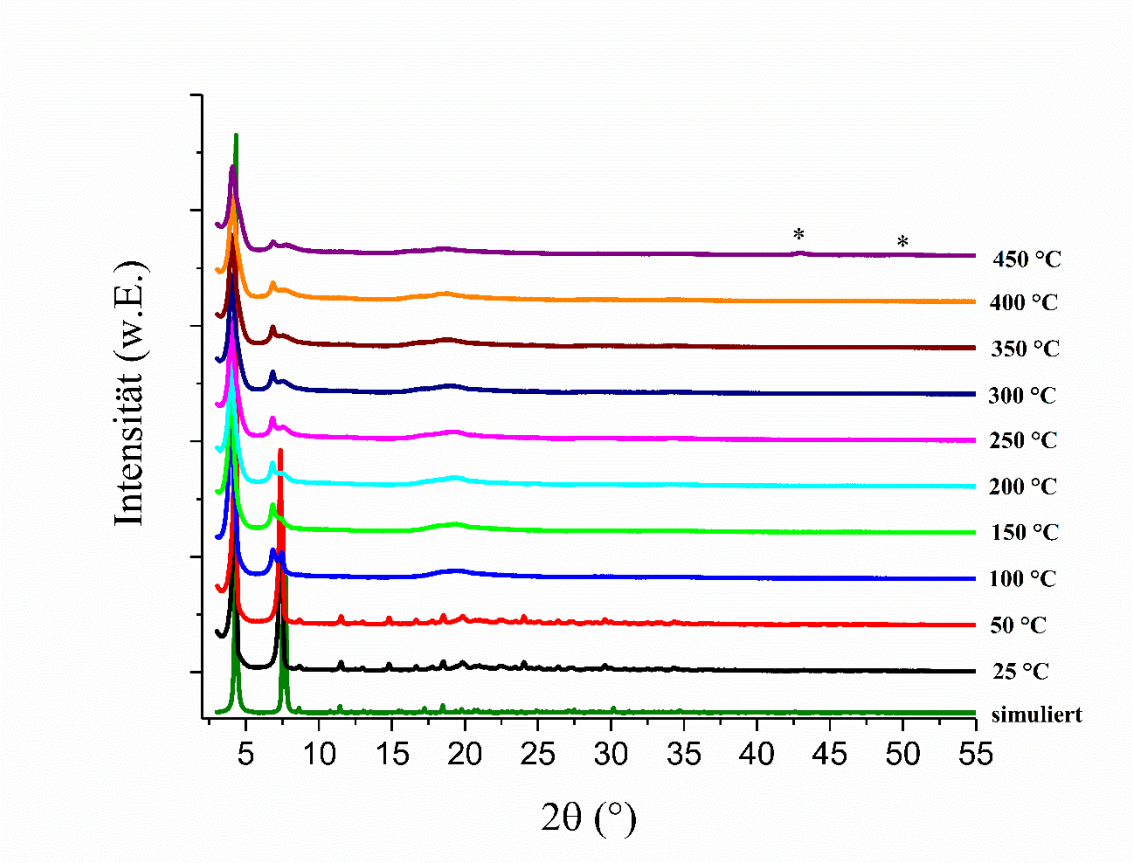


Abbildung 47 VTXRPDs von Cu(I)[CFA-4]·2,25CH_3CN·0,5DMF von 25-450 °C. Das olivgrüne Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836).

Zur Untersuchung der Porositätseigenschaften von Cu(I)[CFA-4] und K[CFA-4] wurden Argon Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei 77,3 K aufgenommen. Vor den jeweiligen Messungen wurden die eingelagerten Lösemittelmoleküle aus den Proben entfernt (20 h bei 100 °C im Hochvakuum).

In Abbildung 48 sind die Sorptionsisothermen der beiden Proben dargestellt. Sowohl Cu(I)[CFA-4] als auch K[CFA-4] zeigen den charakteristischen Verlauf der Isothermen vom Typ-I, welcher typisch für mikroporöse Materialien ist. K[CFA-4] hat ein Gesamtporenvolumen bei p/p_0 = 0,99 von 0,69 cm^3/g und ein Mikroporenvolumen, welches über die NLDFT Methode (**N**on-**L**ocal **D**ensity **F**unctional **T**heory)[199] ermittelt wurde, von 0,60 cm^3/g (berechnet 0,64 cm^3/g). Das Gesamtporenvolumen von Cu(I)[CFA-4] bei p/p_0 = 0,99 beträgt 0,58 cm^3/g. Die BET-Oberfläche von K[CFA-4] wurde im Bereich von p/p_0 = 0,1-0,16 ermittelt und beträgt 1431 m^2/g.

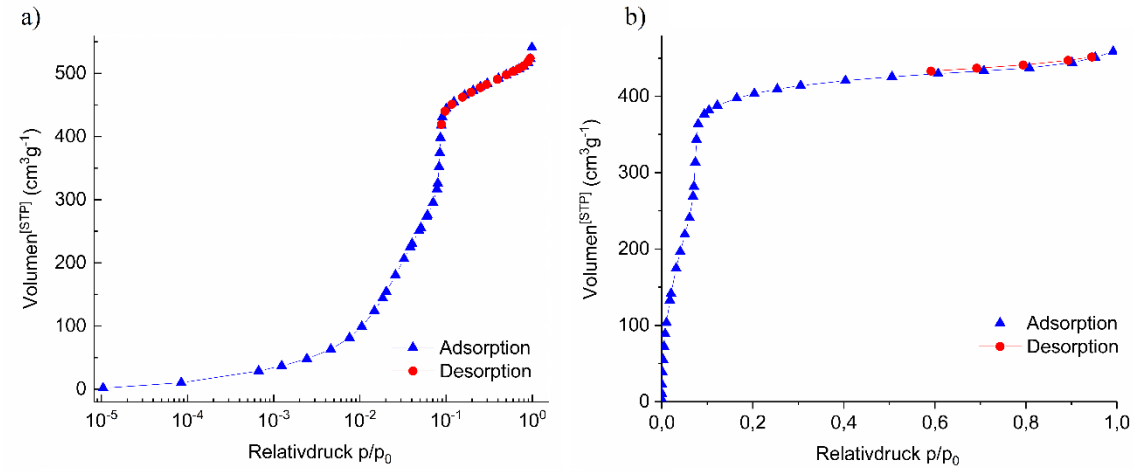


Abbildung 48 Argon-Sorptionsisothermen bei 87,3 K von a) K[CFA-4] und b) Cu(I)[CFA-4].

Des Weiteren wurde aus den Sorptionsdaten durch die NLDFT-Methode die Porengrößenverteilung von K[CFA-4] bestimmt (Abbildung 49). In der Verbindung liegen Mikroporen mit einem Durchmesser von 13–20 Å und einem Maximum bei 17 Å vor. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse überein.

Die BET-Oberfläche von Cu(I)[CFA-4] wurde im Bereich von p/p_0 = 0,09-0,12 ermittelt und beträgt 1324 m^2/g. Der Wert liegt damit etwas unter dem Wert von K[CFA-4] was sich durch die in Cu(I)[CFA-4] koordinierten DMF Moleküle erklären lässt.

Die Hochtemperaturphase bei 350 °C wurde ebenfalls untersucht. Die Porosität der Probe bleibt erhalten, allerdings sinkt der Wert auf nur noch 600 m^2/g.

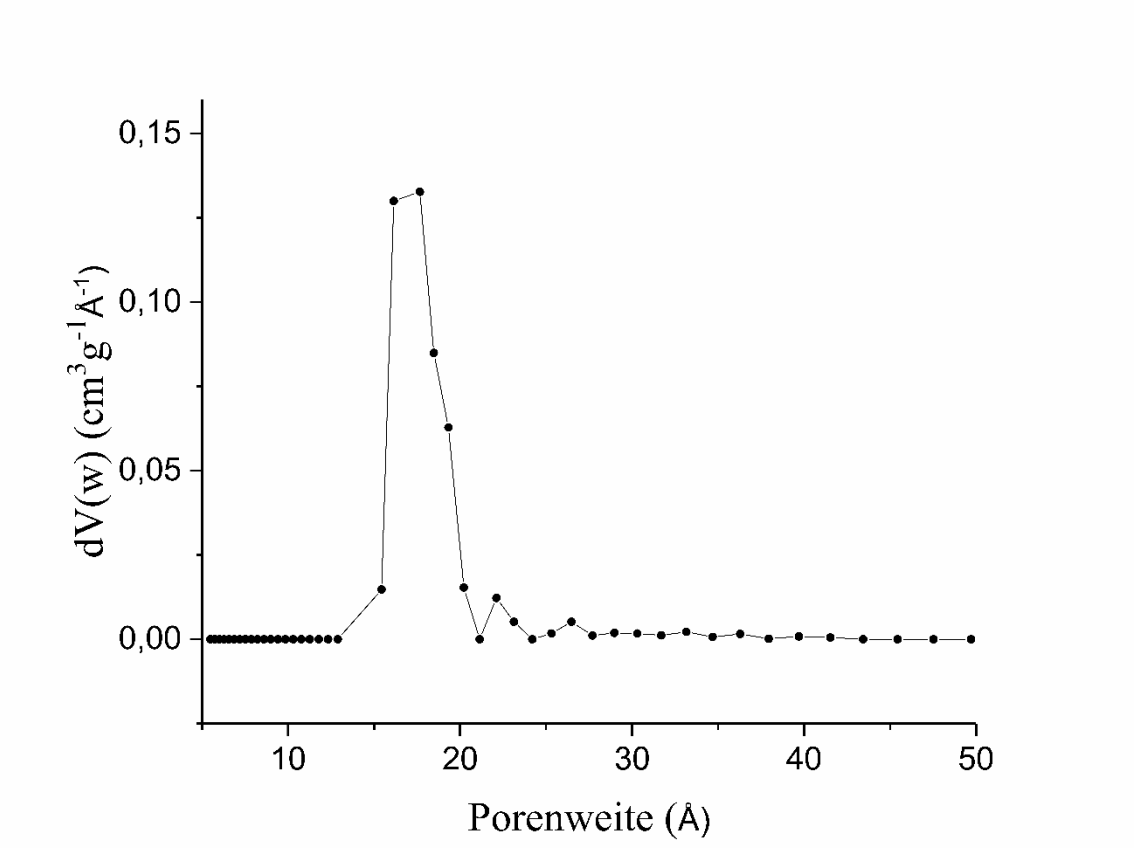


Abbildung 49 Porengrößenverteilung von K[CFA-4] (berechnet aus Ar-Adsorptions- und Desorptionsdaten mittels NLDFT Modell).

Zur vollständigen Charakterisierung wurden die CO-Sorptionswärmen von Cu(I)[CFA-4] und K[CFA-4] und die O_2-Sorptionswärme von Cu(I)[CFA-4] ermittelt. Hierfür wurden jeweils CO-Adsorptionsisothermen bei 183–203 K und O_2-Adsorptionsisothermen bei 163–183 K gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 dargestellt.

Bei geringer Beladung (< 0,05 mmol g^{-1}) von Cu(I)[CFA-4] mit CO (Abbildung 50, grüne Kurve) nimmt die Sorptionswärme einen relativ hohen Wert von 52 kJ/mol an. Mit steigender Beladung sinkt der Wert der Sorptionswärme ab, ab einer Beladung von etwa 0,6 mmol g^{-1} liegt ein typischer Wert für physisorbiertes CO (< 15 kJ/mol) vor. Im Gegensatz dazu liegt die CO-Sorptionswärme von K[CFA-4] (Abbildung 50, rote Kurve) unabhängig von der Beladungsmenge bei einem Wert von etwa 14-16 kJ/mol.

An Cu(I)[CFA-4] wurden zusätzlich zu Kohlenstoffmonoxid noch Sorptionsuntersuchungen mit Sauerstoff durchgeführt (Abbildung 50, blaue Kurve). Hier konnten keine stärkeren Wechselwirkungen beobachtet werden, es kommt lediglich zur Physisorption

des Sauerstoffs an Cu(I)[CFA-4]. Die Sorptionswärme nimmt, unabhängig von der Beladung, einen nahezu konstanten Wert von 11-12 kJ/mol an.

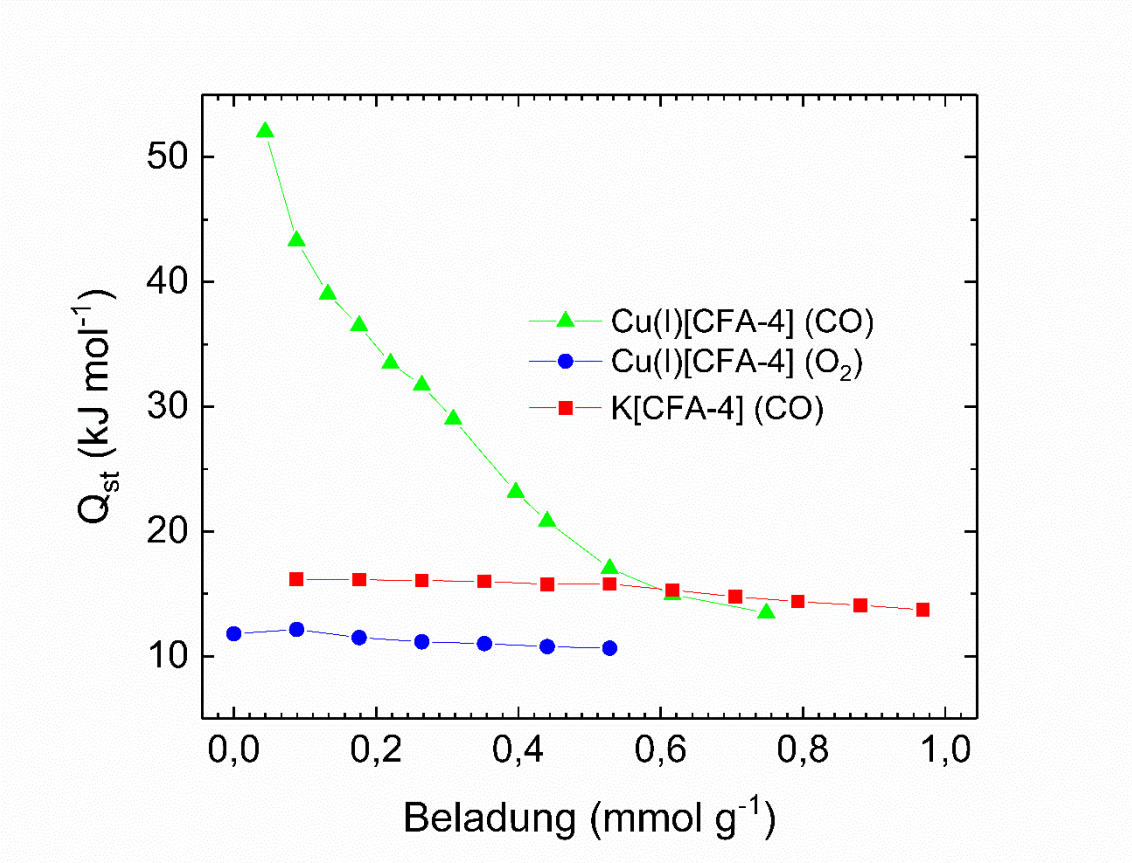


Abbildung 50 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO in Cu(I)[CFA-4] und K[CFA-4] und für O_2 in Cu(I)[CFA-4].

Zum leichteren Verständnis des beobachteten Verhaltens der Sorptionswärmen in Abhängigkeit von der Beladung wird in Abbildung 51 das Kalottenmodell eines Cu(I)-Zentrums der SBU von M[CFA-4] dargestellt. Durch die CF_3-Reste des Liganden sind die Cu(I)-Zentren gut abgeschirmt und nicht frei zugänglich. Dadurch ist es nicht möglich kleine Moleküle wie CO oder O_2 daran zu binden. Einzig an den freien Cu(I)-Kationen, die sich in den Poren von Cu(I)[CFA-4] befinden, kann CO chemisorbiert werden. Aus der Abhängigkeit der CO-Sorptionswärme von der Beladung konnte die Anzahl aktiver Cu(I)-Zentren mit 0,5 mmol g^{-1} abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der berechneten Menge freier Cu(I)-Ionen in den Poren der Struktur überein (0,51 mmol g^{-1}).

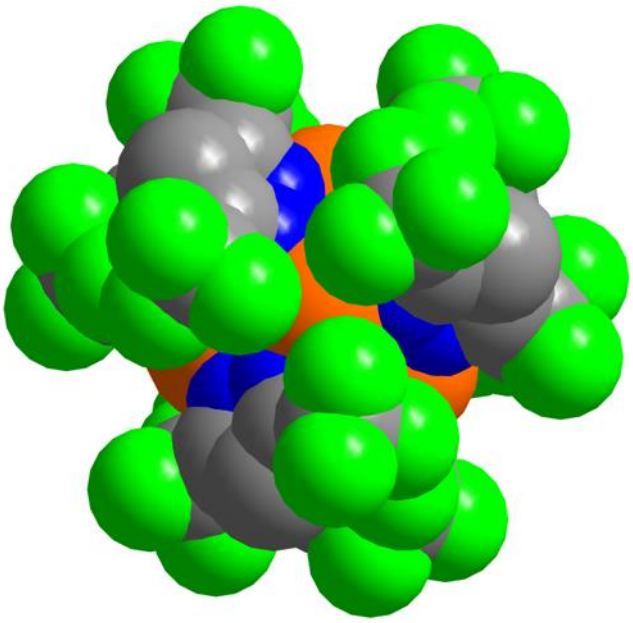


Abbildung 51 Kalottenmodell zur Veranschaulichung der Umgebung der Cu(I)-Zentren innerhalb der SBU von M[CFA-4]. Orange: Kupfer; Grün: Fluor; Grau: Kohlenstoff; Blau: Stickstoff.

Zur genaueren Untersuchung der Beladung von Cu(I)[CFA-4] mit Kohlenstoffmonoxid wurden DRIFT-Spektren (Englisch: **D**iffuse **R**eflectance **I**nfrared **F**ourier **T**ransform spectroscopy, diffuse fouriertransformierte Reflexionsinfrarotspektroskopie*)* aufgenommen. Hierfür wurde ein Bruker Equinox Infrarotspektrometer durch eine Praying Mantis-Zelle mit Tieftemperatur-Reaktionskammer erweitert.

Die Probe wurde zunächst mit Kaliumbromid als Verdünnungsmaterial gemörsert. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe unter Stickstoff-Atmosphäre auf 160 °C erwärmt um adsorbierte Lösemittelmoleküle zu entfernen und anschließend ein FT-IR Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Dann wurde der Stickstoff in der Reaktionskammer durch CO-Gas (5 % in Argon) ersetzt und ein weiteres Spektrum aufgenommen (Abbildung 52, schwarze Kurve). Die Banden bei 2171 cm^{-1} und 2132 cm^{-1} sind freien CO-Molekülen der Gasphase zuzuordnen. Danach wurde die Temperatur schrittweise um jeweils 20 °C bis auf -90 °C herabgesetzt. Bei -90 °C wurde der Gasfluss in der Reaktionskammer wieder auf Stickstoff umgestellt und die Kammer gründlich gespült. Anschließend folgt eine stufenweise Erwärmung in 20 °C-Schritten bis auf +50 °C. Bei jeder Temperaturstufe wurde während des Abkühl- und anschließenden Aufheizprozesses ein FT-IR-Spektrum gemessen. In Abbildung 52 ist der Bereich von 1750-2750 cm^{-1} der aufgenommenen Spektren vergrößert dargestellt. Die vollständigen Spektren befinden sich im Anhang.

Unterhalb von 0 °C bilden sich neue Banden bei 2046 cm^{-1} (mit einer Schulter bei 2055 cm^{-1}) und 2157 cm^{-1} (in Abbildung 52 als 1 und 1a gekennzeichnet). Während des Abkühlprozesses nimmt sowohl die Intensität der Bande bei 2132 cm^{-1} als auch der Banden 1 und 1a zu. Diese Banden resultieren aus CO-Molekülen, die an die freien Cu(I)-Ionen in den Kanälen binden. Dies wurde bereits in Abbildung 50 bei der Bestimmung der beladungsabhängigen Sorptionswärmen gezeigt.

Ab -60 °C erscheint eine weitere neue Bande bei 2127 cm^{-1} (in Abbildung 52 mit 2 gekennzeichnet). Beim weiteren Abkühlen bis -90 °C spaltet die Bande in zwei Banden bei 2108 cm^{-1} (2a in Abbildung 52) und 2144 cm^{-1} (2b in Abbildung 52), während die ursprüngliche Bande 2 verschwindet.

Eine mögliche Erklärung für die Aufspaltung in die Banden 2a und 2b ist, dass bei tiefen Temperaturen ein zweites CO Molekül an ein Cu(I) Zentrum binden kann. Sobald der Gasfluss in der Reaktionskammer bei -90 °C von Kohlenstoffmonoxid auf Stickstoff gewechselt wurde, verschwinden die Tieftemperaturbanden 2, 2a und 2b sofort, was ebenfalls ein Indiz dafür ist, dass sie durch eine schwache Bindung von einem zweiten CO-Molekül ausgelöst werden. Die Banden 1 und 1a bleiben hingegen bis etwa 0 °C bestehen.

Sämtliche gemessene Banden können Streckschwingungen von CO-Molekülen, die an Cu-Zentren gebunden sind, zugeordnet werden und stimmen gut überein mit den Literaturdaten verschiedener Cu(I)-Pyrazolatkomplexe (ν_{CO} = 2137 cm^{-1} bei [Cu{HB(3,5-$(CF_3)_2pz_3$}(CO)],[200] ν_{CO} = 2102 cm^{-1} bei [Cu{HB(3-$C_3F_7pz_3$)}(CO)][201] und ν_{CO} = 2056 cm^{-1} bei [Cu{HB(3,5-$iPr_2pz)_3$}(CO)]).[202]

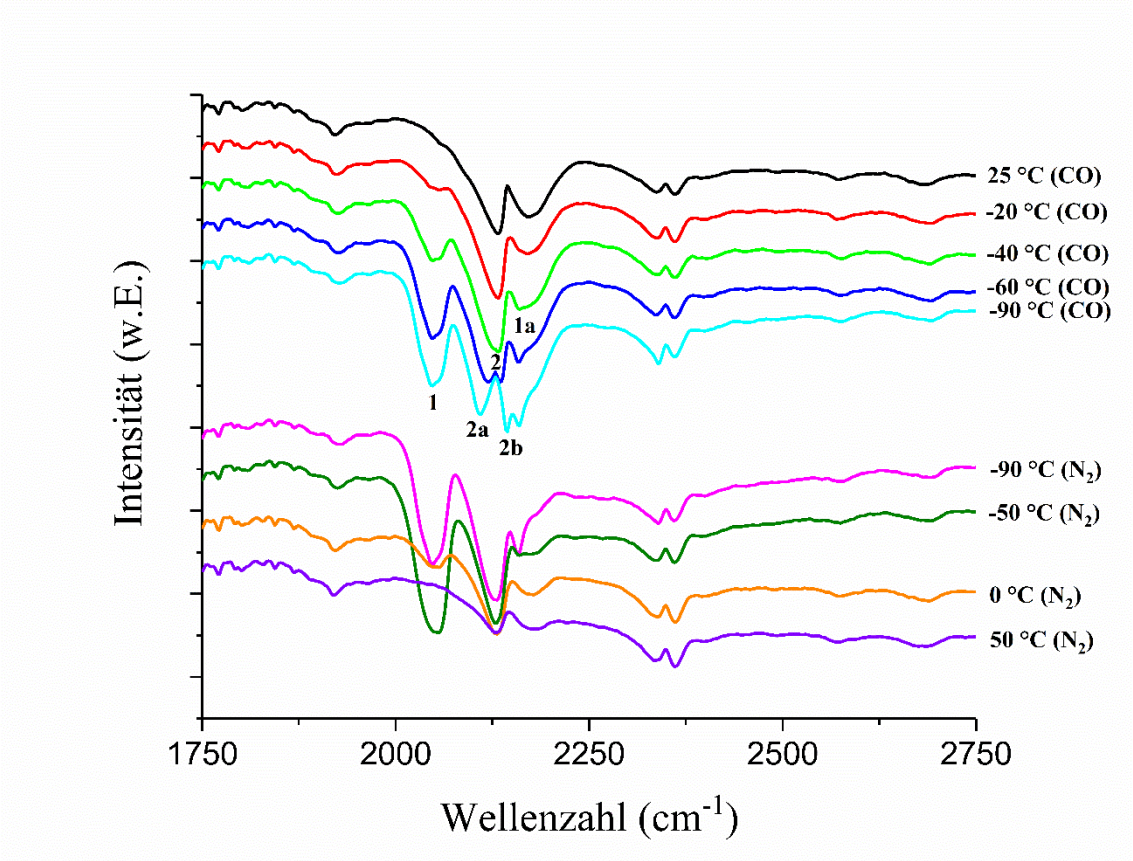


Abbildung 52 In-situ DRIFT-Spektren von Cu(I)[CFA-4] von Raumtemperatur bis -90 °C unter CO-Atmosphäre und anschließendem Heizen von -90 °C bis 50 °C unter N_2-Atmosphäre.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von CFA-4 wurden Photolumineszenzspektren von Cu(I)[CFA-4] (Abbildung 53, schwarze Linie) und von K[CFA-4] Abbildung 53, grüne Linie) bei Raumtemperatur aufgenommen. Nach der Anregung mit UV-Licht (λ_{Ex} = 305 nm für Cu(I)[CFA-4] und λ_{Ex} = 325 nm für K[CFA-4]) zeigen beide Netzwerke eine breite Emission im sichtbaren Bereich zwischen 500 nm bis 750 nm. Das Maximum von K[CFA-4] ist im Vergleich zu Cu(I)[CFA-4] bathochrom zu kleineren Energien verschoben. Die Verschiebung resultiert daraus, dass die Cu···Cu Wechselwirkungen in Cu(I)[CFA-4] im Vergleich zu K[CFA-4] aufgrund der freien Cu(I)-Kationen in den Poren nochmals verstärkt werden.

Die Emissionsbande des Liganden (ausführlich diskutiert in Kapitel 4.1.1.2) verschwindet. Für die gemessene niederenergetische Emission kann es verschiedene Erklärungen geben. Sie könnte aus Cu···Cu Wechselwirkungen resultieren, allerdings müsste hierfür der Cu-Cu-Abstand kleiner oder maximal gleich dem doppelten van der Waals Radius von Cu(I) sein (1,4 Å).[203] Der kürzeste Cu-Cu-Abstand in K[CFA-4] beträgt allerdings 3,154 Å. Somit sollten intramolekulare Cu···Cu Wechselwirkungen keinen Einfluss auf

die Lumineszenz-Eigenschaften von K[CFA-4] haben. Eine weitere mögliche Erklärung für die beobachtete Emission könnten Ladungsübertragungen vom Metall auf den Liganden sein. Während der Anregung durch UV-Licht kommt es zu einer Ladungsübertragung vom Cu(I) auf die Pyrazolatliganden was zu einem angeregten Singulet-Zustand mit separierter Ladung führt. Dieser Zustand kann nun entweder durch die Emission von leicht rot-verschobenen Photonen direkt in den Grundzustand zurückgehen, oder einer Spinumwandlung in einen angeregten Tripletzustand unterzogen werden, die schließlich einen langsamen Zerfall (Lumineszenz) zurück in den Grundzustand zeigt.[203,204] Der letztgenannte Übergang könnte durch schwache Cu···Cu-Wechselwirkungen zusätzlich beeinflusst werden. Diese Cu···Cu-Wechselwirkungen treten typischerweise in Komplexen und Koordinationspolymeren auf, die Cu(I)-Ionen und verbrückende Pyrazolateinheiten enthalten.

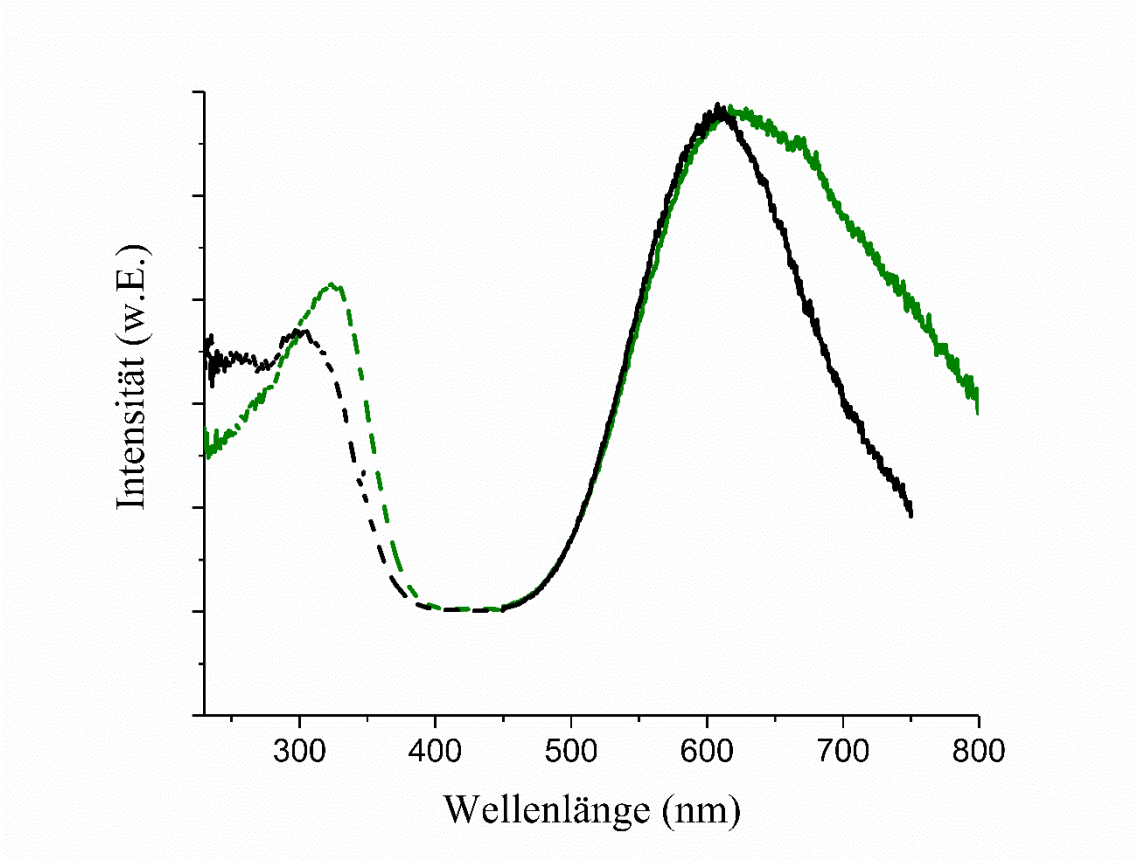


Abbildung 53 Festkörper Photolumineszenzspektren von Cu(I)[CFA-4] (schwarz) und K[CFA-4] (grün) bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linien: Emissionsspektren (λ_{Ex} = 305 nm für Cu(I)[CFA-4] und 325 nm für K[CFA-4]); Gestrichelte Linien: Anregungsspektren (λ_{Em} = 610 nm für Cu(I)[CFA-4] und 620 nm für K[CFA-4]).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss verschiedener adsorbierter Lösemittel auf das Fluoreszenzverhalten von Cu(I)[CFA-4] untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 zusammengefasst. Die Intensität des Emissionsmaximums hängt stark vom adsorbierten Lösemittel ab. Füllt man die Poren der Proben mit nitroaromatischen Verbindungen wie Nitrobenzol oder Dinitrophenol (in EtOH), kann eine komplette Fluoreszenzauslöschung beobachtet werden.

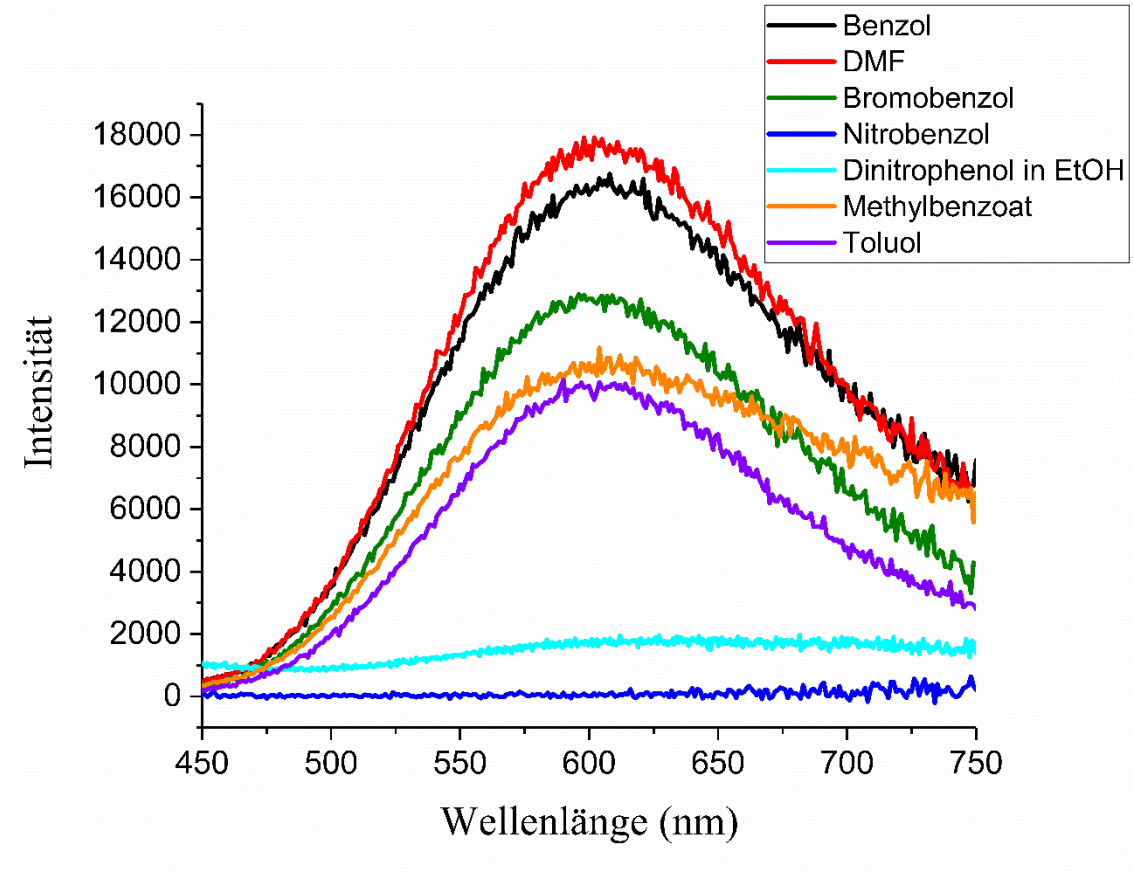


Abbildung 54 Photolumineszenzspektren von Cu(I)[CFA-4] gefüllt mit verschiedenen Lösemitteln bei Raumtemperatur (λ_{Ex} = 320 nm).

Die beobachtete Fluoreszenzauslöschung bei Cu(I)[CFA-4] macht dieses Netzwerk interessant als potentiellen selektiven Sensor für Nitroaromaten. Für den praktischen Einsatz, beispielsweise als Sprengstoffsensor, ist es entscheidend wie sensitiv die Verbindung reagiert. Normalerweise ist Sprengstoff gut versteckt und der Sensor muss auf kleinste Spuren reagieren und wird nicht, wie im oben beschriebenen Experiment, komplett damit gesättigt. In einem weiteren Experiment wurde die Sensitivität von Cu(I)[CFA-4] gegenüber Nitrobenzol untersucht. Hierfür wurde die Verbindung für bestimmte Zeiten bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Schraubdeckelglas gehalten, in dem eine gesättigte Nitrobenzolatmosphäre herrscht. Die Probe wurde so platziert, dass sie die Nitrobenzollösung in keinem Fall berührt, sondern ausschließlich der

Gasatmosphäre ausgesetzt ist. Die aufgenommenen Emissionsspektren sind in Abbildung 55 dargestellt. Innerhalb weniger Minuten nimmt die Intensität des Emissionsmaximums stark ab, nach einigen Stunden kommt es auch hier zu einer totalen Auslöschung.

Es handelt sich hierbei um einen vollständig reversiblen Prozess. Die Emission konnte nach dem Experiment vollständig regeneriert werden. Hierfür wurde die Probe entweder für einige Stunden im Hochvakuum getrocknet oder gründlich mit Ethanol gewaschen.

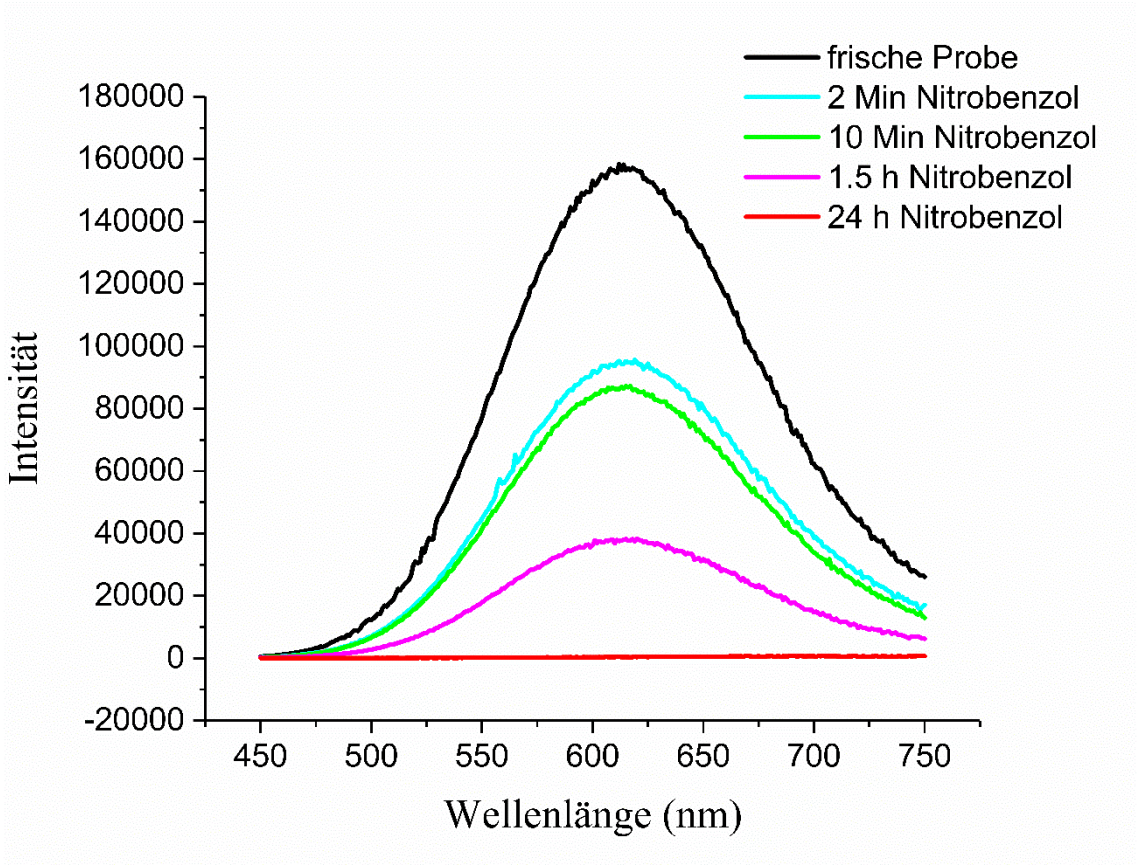


Abbildung 55 Festkörper Photolumineszenzspektren von Cu(I)[CFA-4] bei Raumtemperatur. Die Proben wurden Nitrobenzoldampf für unterschiedliche Zeiträume ausgesetzt (λ_{Ex} = 320 nm).

In der Literatur gibt es einige Beispiele von MOFs, die als selektive Sensoren gegenüber nitroaromatischen Verbindungen fungieren.[205-208] Nitroaromaten haben in der Regel einen stark ausgeprägten elektronenziehenden Effekt. Die Fluoreszenzauslöschung kommt aufgrund einer photoinduzierten Elektronenübertragung vom angeregten MOF auf die, an der Oberfläche adsorbierte, elektronenarme Verbindung zustande.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die Reaktivität von Cu(I)[CFA-4] und K[CFA-4] gegenüber molekularem Sauerstoff mittels Festkörper UV-Vis-

Spektroskopie untersucht. Abbildung 56 zeigt die Kubelka-Munk-transformierten Spektren. Frisch synthetisierte Proben von Cu(I)[CFA-4] (Abbildung 56, schwarze Kurve) und K[CFA-4)] (Abbildung 56, rote Kurve) haben eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 291 nm. Die freien Cu(I)-Kationen in den Poren von Cu(I)[CFA-4] können an Luft oxidiert werden, es bildet sich eine zusätzliche Bande mit Maximum bei 656 nm aus (Abbildung 56, grüne Kurve). Diese Bande stammt von Cu(II) d-d-Übergängen und liegt typischerweise in einem Wellenlängenbereich von 600-800 nm.[209] Die oxidierte Probe kann durch thermische Behandlung in DMF für 4 Stunden bei 120 °C wieder zu Cu(I) reduziert werden (Abbildung 56, blaue Kurve).

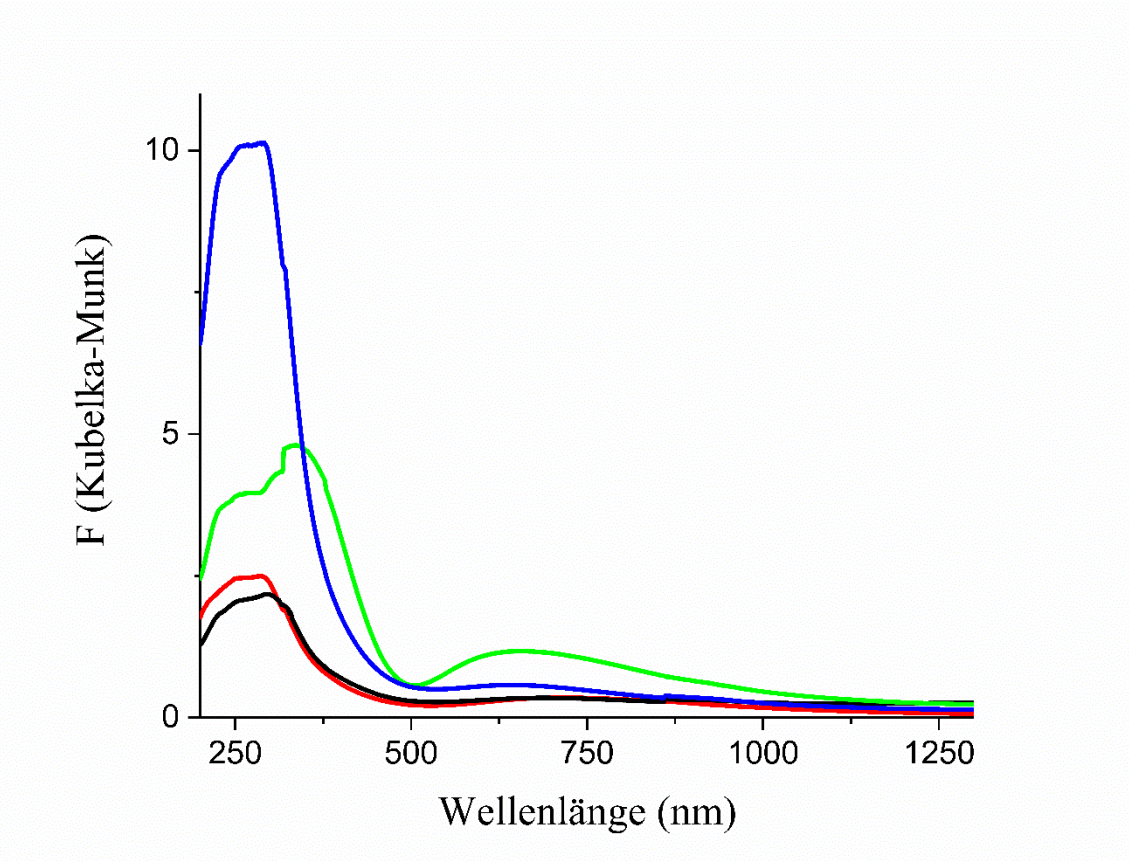


Abbildung 56 UV-Vis-Spektren von M[CFA-4] bei Raumtemperatur. Rot: frisch synthetisiertes K[CFA-4]; Schwarz: frisch synthetisiertes Cu(I)[CFA-4]; grün: oxidiertes Cu(I)[CFA-4]; blau: reduziertes Cu(I)[CFA-4].

Die Tatsache, dass sich K[CFA-4] auch über einen Zeitraum von vier Wochen nicht oxidieren lässt zeigt, dass die freien Cu-Kationen in Cu(I)[CFA-4] oxidiert werden und nicht die der SBU. Aufgrund der beschriebenen strukturellen Abschirmung der Kupferatome innerhalb der SBU durch die vorliegenden CF_3-Gruppen ist M[CFA-4] stabil gegenüber Oxidation und dadurch interessant für potentielle Anwendungen im Bereich der Photonik.

Um sicher zu gehen, dass Cu(I)[CFA-4] während des Oxidations- und Reduktionsprozesses stabil bleibt und nicht zerstört wird, wurden zusätzlich zu den UV-Vis-Spektren noch XRPD-Messungen durchgeführt (Abbildung 57). Die Pulverdiffraktogramme der oxidierten und reduzierten Probe zeigen identische Reflexlagen wie das auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse simulierte XRD. Eine Einkristallanalyse am oxidierten Cu[CFA-4] war nicht möglich, da die Kristalle nur sehr schwach streuten.

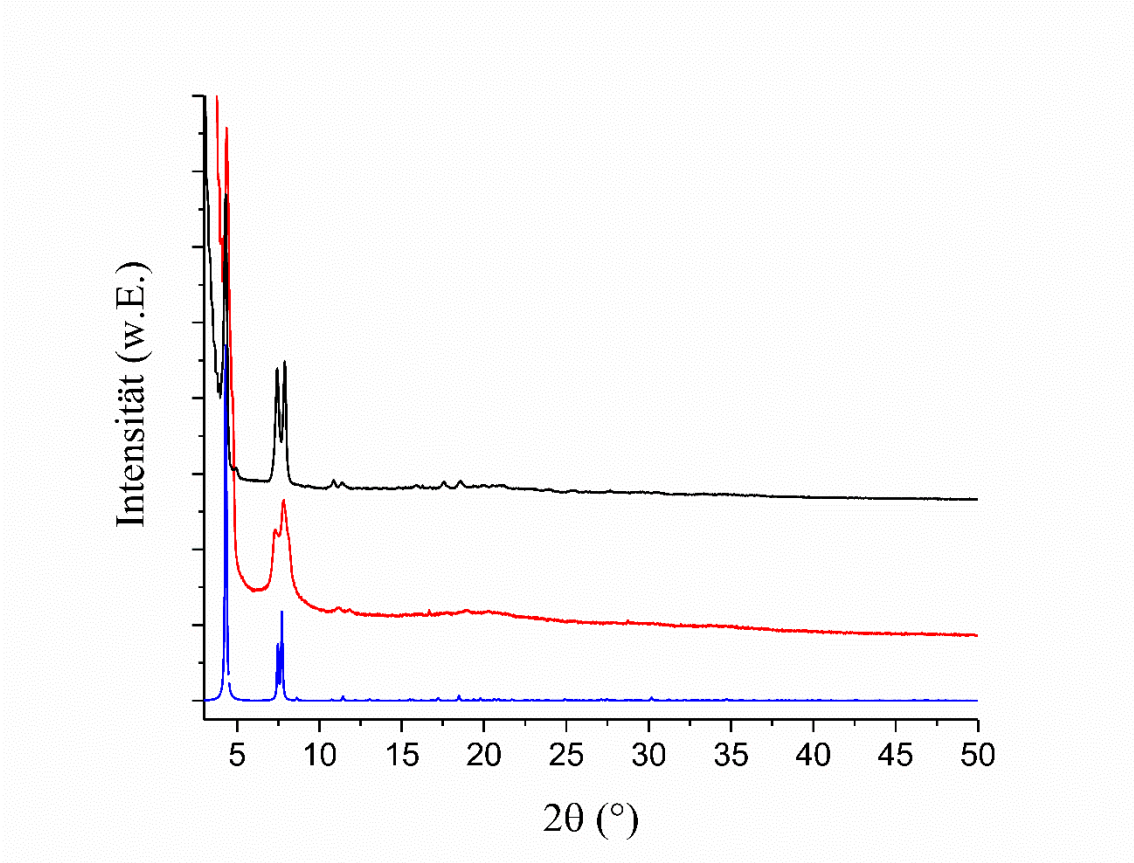


Abbildung 57 Pulverdiffraktogramme von Cu(I)[CFA-4]. Blau: simuliertes Diffraktogramm auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse; rot: oxidiertes Cu(II)[CFA-4], schwarz: reduziertes Cu(I)[CFA-4].

4.2.1.3 Zusammenfassung

Die Metall-organische Gerüstverbindung CFA-4 stellt das erste fluorierte MOF dar, welches in der Arbeitsgruppe Volkmer synthetisiert wurde. Es ist außerdem das erste MOF, welches aus den beschriebenen, fünfkernigen, negativ geladenen $\{Cu^{I}_{5}(pz)_{6}\}^{-}$-SBUs aufgebaut ist. Die negative Ladung des Gitters wird dabei durch fehlgeordnete Cu(I)-Ionen, welche sich in den Poren befinden, kompensiert. Durch einen postsynthetischen Kationenaustausch ist es möglich die freien Cu^{+}-Ionen in den Poren von Cu(I)[CFA-4] durch andere (Erd)-Alkaliionen auszutauschen und somit die verwandten

Netzwerke M[CFA-4] ($M = K^+$, Cs^+, Ca^{2+}) herzustellen. Innerhalb der $\{Cu^I_5(pz)_6\}^-$-SBUs liegen zwei der Kupfer Zentren (Cu3 und Cu5) verzerrt trigonal planar koordiniert vor, während die anderen drei Metallzentren zweifach linear koordiniert sind. Das besondere an der Struktur der M[CFA-4]-Familie sind die großen eindimensionalen hydrophoben Kanäle (Durchmesser 14,3 Å), welche entlang der c-Richtung verlaufen.

Durch die einfache Synthese in der Mikrowelle ist es möglich große Mengen MOF innerhalb kurzer Zeit herzustellen. Eine Synthese im Gramm-Maßstab ist vor Allem dann wichtig, wenn an der Verbindung praktische Anwendungen getestet werden sollen oder das Netzwerk zum Kauf angeboten wird.

Die Familie der M[CFA-4] Verbindungen stellt eine Gruppe von MOFs mit hoher thermischer Stabilität dar. In den Poren von Cu(I)[CFA-4] befinden sich direkt nach der Synthese DMF-Moleküle, welche an die freien Cu^+-Ionen koordiniert sind. Werden diese Lösemittelmoleküle durch thermische Behandlung entfernt, so kommt es zur Ausbildung einer Hochtemperaturphase, welche bis heute nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Das Beugungsverhalten der getrockneten Einkristalle am Einkristalldiffraktometer der Universität Augsburg war nicht gut genug, um eine Strukturlösung daraus vorzunehmen. Aus der Pulvermessung konnten jedoch die Zellparameter der Hochtemperaturphase bestimmt werden. Eine Möglichkeit die Struktur der Hochtemperaturphase vollständig aufzuklären wäre die Vermessung der lösemittelfreien Kristalle an einem Synchrotron. Bereits der Datensatz der frisch synthetisierten Kristalle von Cu(I)[CFA-4] musste mittels Synchrotronstrahlung aufgenommen werden, was unter anderem an der kleinen Größe und der schlechten Streukraft der Kristalle lag.

Nach dem Entfernen des Lösemittels weist M[CFA-4] große offene Poren und eine hohe permanente Porosität von fast $1600\ m^2g^{-1}$ (K[CFA-4]) auf. Außerdem zeigt M[CFA-4] nicht nur die für fluorierte Verbindungen häufig beobachtete hohe Wasserstabilität, sondern ist auch stabil gegenüber vielen Lösemitteln.

Es konnte gezeigt werden, dass die freien Cu^+-Ionen in Cu(I)[CFA-4] nach dem Entfernen des Lösemittels reaktiv sind und CO binden können. Allerdings werden die freien Cu^+-Ionen nach einiger Zeit an Luft oxidiert. Die Kupferatome innerhalb der SBU von M[CFA-4] sind dabei jedoch durch CF_3-Gruppen soweit abgeschirmt, dass sie auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen nicht oxidiert werden. Die ausgetauschte Probe K[CFA-4] ist somit vollständig stabil gegenüber Oxidation wodurch sie bei-

spielsweise für potentielle Anwendungen im Bereich der Photonik interessant sein könnte.

Des Weiteren zeigt M[CFA-4] ein interessantes selektives und sensitives Fluoreszenzverhalten gegenüber nitroaromatischen Verbindungen. Es konnte gezeigt werden, dass es zu einer Auslöschung (Quenching) der Fluoreszenz kommt, wenn beispielsweise Nitrobenzol oder Nitrotoluol in die Poren des MOFs eingelagert werden. Das MOF ist somit ein vielversprechender Kandidat bei der Entwicklung neuer photolumineszierender Materialien und von Interesse für Anwendungen in der Sensor-Technologie. Im Rahmen dieser Dissertation wurden lediglich Vorversuche zu diesem Thema durchgeführt. Für praktische Anwendungen, beispielsweise als Sprengstoffsensor, ist es wichtig, dass das Material eine extrem hohe Sensitivität zeigt. Zur Sensitivität von M[CFA-4] können bisher keine quantitativen Aussagen getroffen werden, hierfür wird ein luftdicht verschlossener Versuchsaufbau benötigt um darin mit möglichst kleinen Mengen MOF Tests durchzuführen.

4.2.2 Coordination Framework Augsburg University-13 (CFA-13)

Das kristalline Netzwerk CFA-13 wird aus dem organischen Liganden H_2-tfpc und Kupfernitrat in DMF synthetisiert. Im Folgenden wird die Synthese des MOFs beschrieben, anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung der Struktur und eine Charakterisierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Daten wurden teilweise aus der veröffentlichten Literatur zu CFA-13 entnommen.[192]

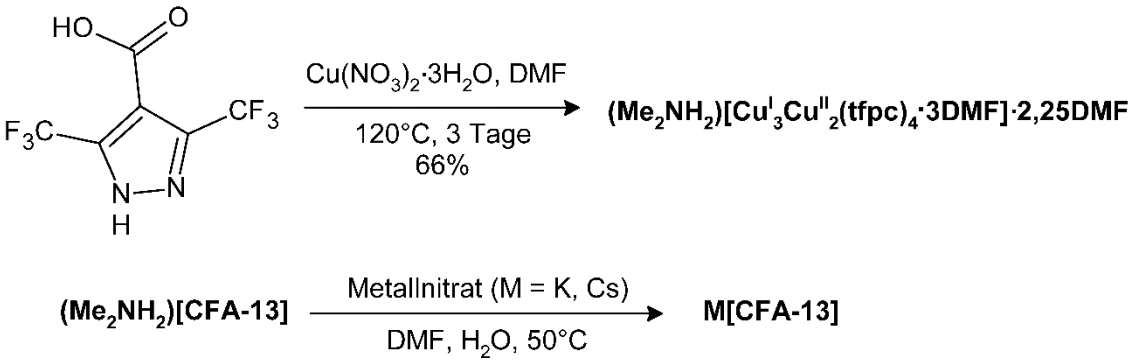
4.2.2.1 Synthese von CFA-13

Das Netzwerk CFA-13 wird durch solvothermale Synthese im Heizblock hergestellt (Schema 5 oben). Hierfür wird der organische Ligand H_2-tfpc zusammen mit Kupfernitrat Trihydrat in DMF gelöst und nach kurzem Rühren für drei Tage bei 120 °C in einem verschlossenen Röhrchen in einem Heizblock gehalten. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit DMF gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute beträgt 67 %.

Direkt nach der Synthese enthält die Gerüstverbindung koordinierte DMF-Moleküle. Es ist möglich diese Moleküle durch andere Lösemittel mit Hilfe von Soxhlet Extraktion auszutauschen. Die ausgetauschten Proben werden im Folgenden als

(Me_2NH_2)[CFA-13](LM) (LM = Lösemittel) bezeichnet. Zum Austausch wurden CH_2Cl_2, EtOH, MeOH, Aceton und THF verwendet.

Nach der Synthese befinden sich Dimethylammonium-Kationen in den Poren des Netzwerks. Es ist möglich diese Kationen durch andere Metall-Ionen wie Kalium oder Cäsium auszutauschen. Hierfür wird (Me_2NH_2)[CFA-13] in einer Lösung des jeweiligen Metallnitrats in einem Gemisch aus DMF und Wasser für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, anschließend wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet (vgl. Schema 5 unten). Eine detaillierte Charakterisierung der Produkte (Me_2NH_2)[CFA-13] und M[CFA-13] (M = K, Cs) wird in Abschnitt 4.2.2.2 ausgeführt.



Schema 5 Syntheseschema von (Me_2NH_2)[CFA-13] und M[CFA-13].

4.2.2.2 Charakterisierung von CFA-13

Nach der Synthese liegt (Me_2NH_2)[CFA-13] in Form von cyanblauen Blockkristallen vor (Abbildung 58a, b). Die Kristalle haben einen Durchmesser von 30-50 µm. Die Gerüstverbindung erhält direkt nach der Synthese koordinierte DMF-Moleküle. Diese können durch Dichlormethan, Ethanol, Methanol, Aceton oder Tetrahydrofuran ausgetauscht werden. Diese Lösemittel unterscheiden sich stark in ihrer Polarität (CH_2Cl_2 < THF < Aceton < EtOH < MeOH). Methanol und Ethanol sind stark protisch polar und hydrophil, Aceton und THF sind aprotisch polar und Dichlormethan ist ein klassisches unpolares Lösemittel. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Siedepunkte und Polaritäten haben die verschiedenen Lösemittel einen großen Einfluss auf die Stabilität der Kristalle sowie auf deren physikalische und chemische Eigenschaften. Zusätzlich beeinflussen die eingeschlossenen Lösemittel die Farbe der Kristalle. Die Proben mit N,N-Dimethylformamid, Dichlormethan, Aceton und Tetrahydrofuran sind cyanblau,

während sich die Farbe bei (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH) und (Me_2NH_2)[CFA-13](EtOH) hin zu grün ändert (vgl. Abbildung 58c, d). Diese Farbänderung resultiert aus der Änderung der Koordinationseinheit am Kupfer(II)-Zentrum der Paddle-Wheel-Einheit.

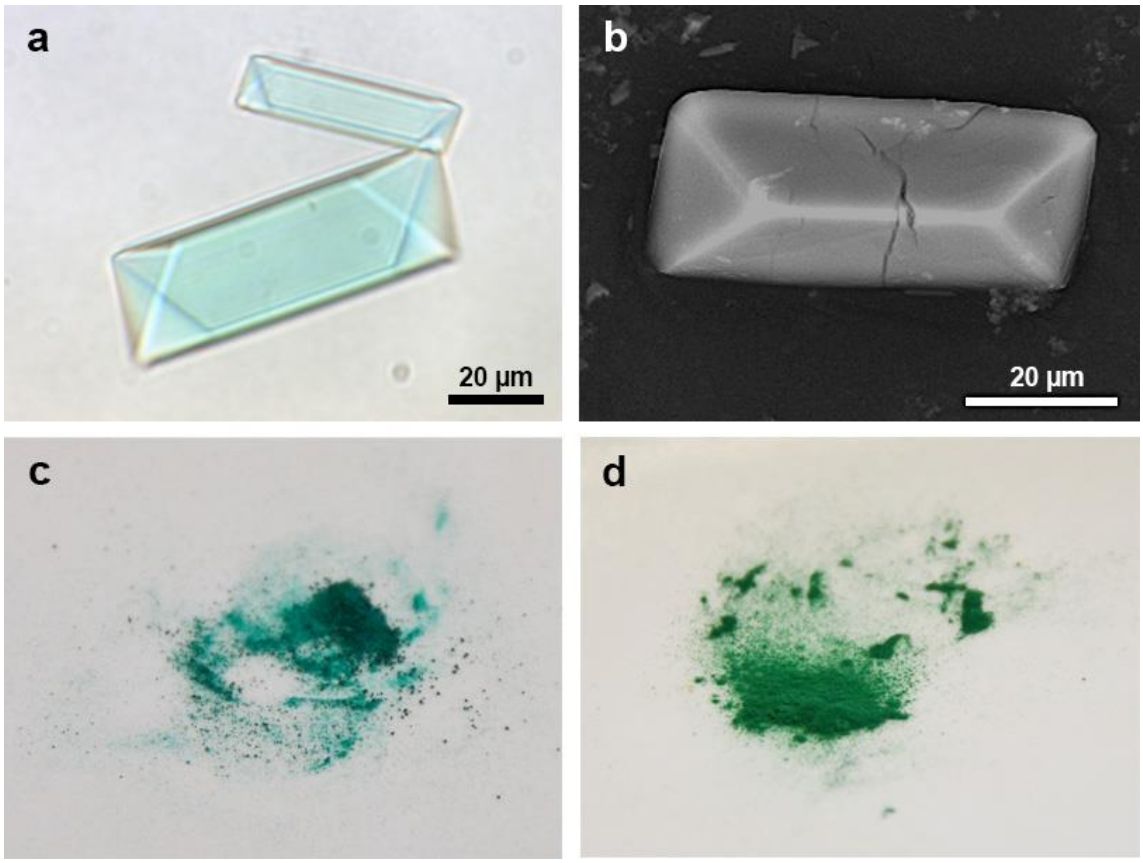


Abbildung 58 (a) Lichtmikroskopieaufnahme von (Me_2NH_2)[CFA-13]; (b) Elektronenmikroskopaufnahme von (Me_2NH_2)[CFA-13]; (c) Pulverprobe von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF); (d) Pulverprobe von (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH).

Zur Lösung der Kristallstruktur wurde aus einer frisch synthetisierten Probe ein Einkristall entnommen, in LV CryoOil™ überführt und am Lichtmikroskop gepickt. Anschließend wurde daran eine Strukturanalyse an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer bei 100 K durchgeführt. Die Struktur wurde mit dem Bruker SHELXTL Software-Paket[210] mittels der direkten Methode gelöst und anschließend mit SHELXL[211] verfeinert. Sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden für das (Me_2NH_2)[CFA-13] Netzwerk mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) auskristallisiert und die Zusammensetzung $(Me_2NH_2)[Cu^{I}_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$ aufweist. Die asym-

metrische Einheit besteht aus fünf Kupferatomen, vier $tfpc^{2-}$ Molekülen, fünf DMF-Molekülen und einem $Me_2NH_2^+$-Kation. Drei der DMF-Moleküle sind an Kupferzentren gebunden, die anderen beiden DMF-Moleküle sowieso auch das Dimethylammonium-Kation sitzen in den Poren des Netzwerks. Zur Verdeutlichung wurde ein ORTEP-Plot der Verbindung in Abbildung 59 dargestellt.

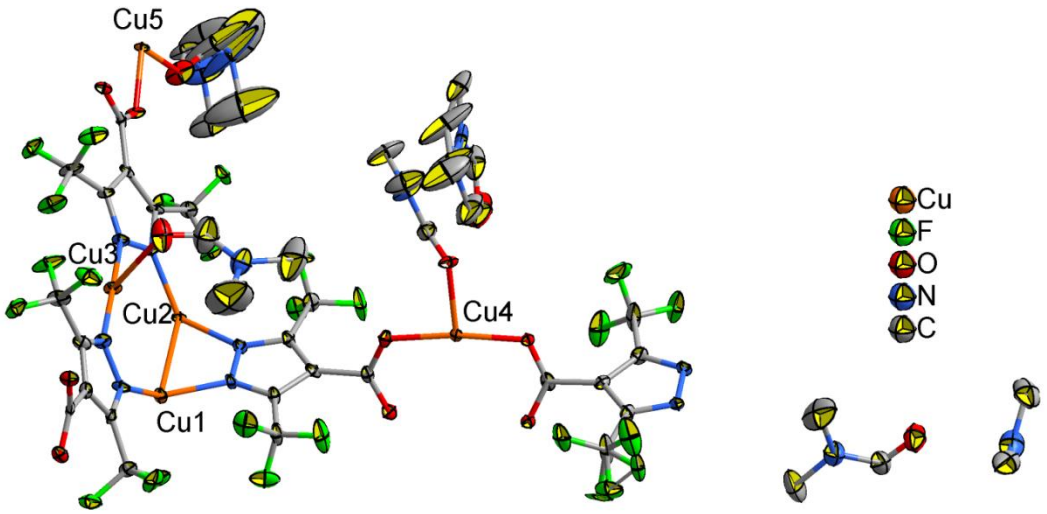


Abbildung 59 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Fehlgeordnete DMF-Moleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt.

Das dreidimensionale Netzwerk von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$ ist aus zwei unterschiedlichen SBUs aufgebaut (Abbildung 60). Es liegen sowohl dreikernige $[Cu^I_3(pz)_4]^-$-Einheiten als auch zweikernige $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel Baueinheiten vor. Dimethylammonium-Kationen in den Poren kompensieren die negative Ladung des Gitters. Innerhalb der dreikernigen Einheiten (Abbildung 60a) sind zwei Cu(I)-Ionen trigonal planar koordiniert durch Strickstoffatome des Liganden und ein Cu(I)-Ion ist nahezu linear durch zwei N-Donoratome koordiniert. Zusätzlich ist an diese Cu(I)-Ionen in sogenannter „T-Stellung“ ein DMF-Molekül über das dazugehörige Sauerstoffatom schwach koordiniert (Cu^I-O_{DMF} = 2,46 Å). Die Abstände der Cu-N-Bindungen liegen bei den dreifach koordinierten Cu(I)-Atomen zwischen 1,955(5)-2,024(5) Å und bei den linear koordinierten Cu(I)-Atomen zwischen 1,911(4)-1,914(2) Å. Diese Werte stimmen gut mit denen der strukturell verwandten Cu-MOFs CFA-8[139] und CFA-9[147] überein. Innerhalb der $[Cu^I_3(pz)_4]^-$-Einheiten liegen die beiden, an das linear koordinierte Cu(I)-Zentrum gebundenen, $tfpc^{2-}$-Liganden in derselben

Ebene wie die drei Metallzentren. Die beiden übrigen $tfpc^{2-}$-Liganden verbinden jeweils die trigonal planar koordinierten Cu(I)-Zentren und liegen oberhalb und unterhalb der aufgespannten Ebene.

Der gemischt-valente Komplex $[Cu^{II}_2Cu^{I}(dmpzF_6)_5]$ ($HdmpzF_6$ = 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol) ist aus ähnlichen dreikernigen Cu_3-Pyrazolateinheiten aufgebaut, bei dem zwei Cu(II)-Ionen durch zwei zusätzliche Pyrazolatliganden oberhalb und unterhalb der trigonalen $[Cu_3(pz)_3]$-Ebene miteinander verbrückt sind.[212] Es konnte keine Verbindung in der Literatur gefunden werden, welche analoge $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-Koordinationseinheiten aufweist. Somit ist (Me_2NH_2)[CFA-13] das erste MOF, welches diese Koordinationseinheiten besitzt.

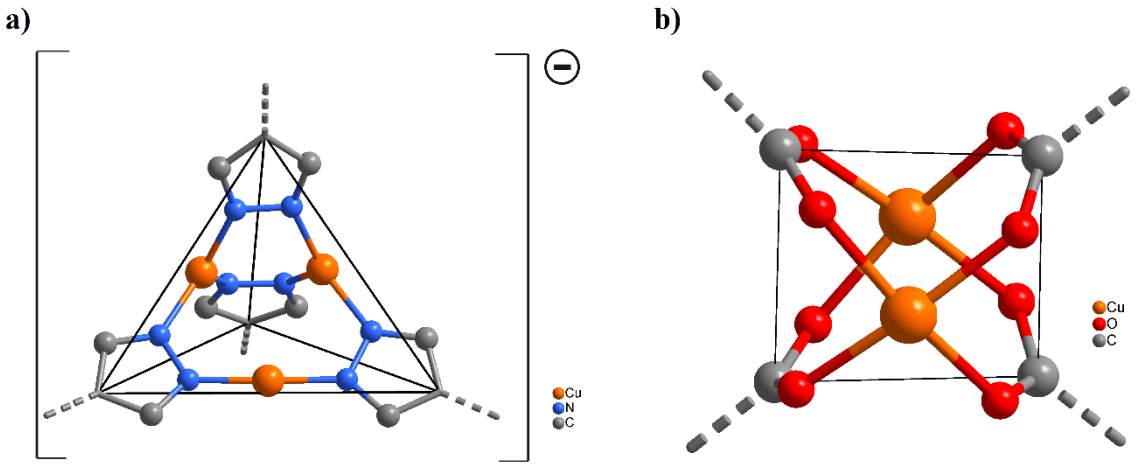


Abbildung 60 Koordinationseinheiten in $(Me_2NH_2)[Cu^{I}_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$: (a) dreikernige $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-Einheiten; (b) Zweikernige $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel Baueinheiten. Die CF_3-Gruppen wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt.

Die Cu(II)-Ionen innerhalb der $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel-Einheiten sind pseudooktaedrisch koordiniert. In der Äquatorialebene ist das Cu(II)-Ion von vier Sauerstoffatomen von vier $tfpc^{2-}$-Liganden umgeben. In den apikalen Positionen ist jeweils ein Sauerstoffatom eines koordinierten DMF Moleküls und das zweite Cu(II)-Ion des Paddle-Wheel-Dimers koordiniert. Der Cu^{II}-Cu^{II}-Abstand innerhalb der Paddle-Wheel-SBU beträgt 2,6270(9) Å. Dieser Wert stimmt gut mit dem von strukturell verwandten Cu-MOFs überein.[213-217] Im Vergleich zum koordinierten DMF an den $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-Einheiten sind die an den $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$-Paddle-Wheel-Einheiten koordinierten DMF-Moleküle deutlich stärker koordiniert (Cu^{II}-O_{DMF} = 2,126 Å).

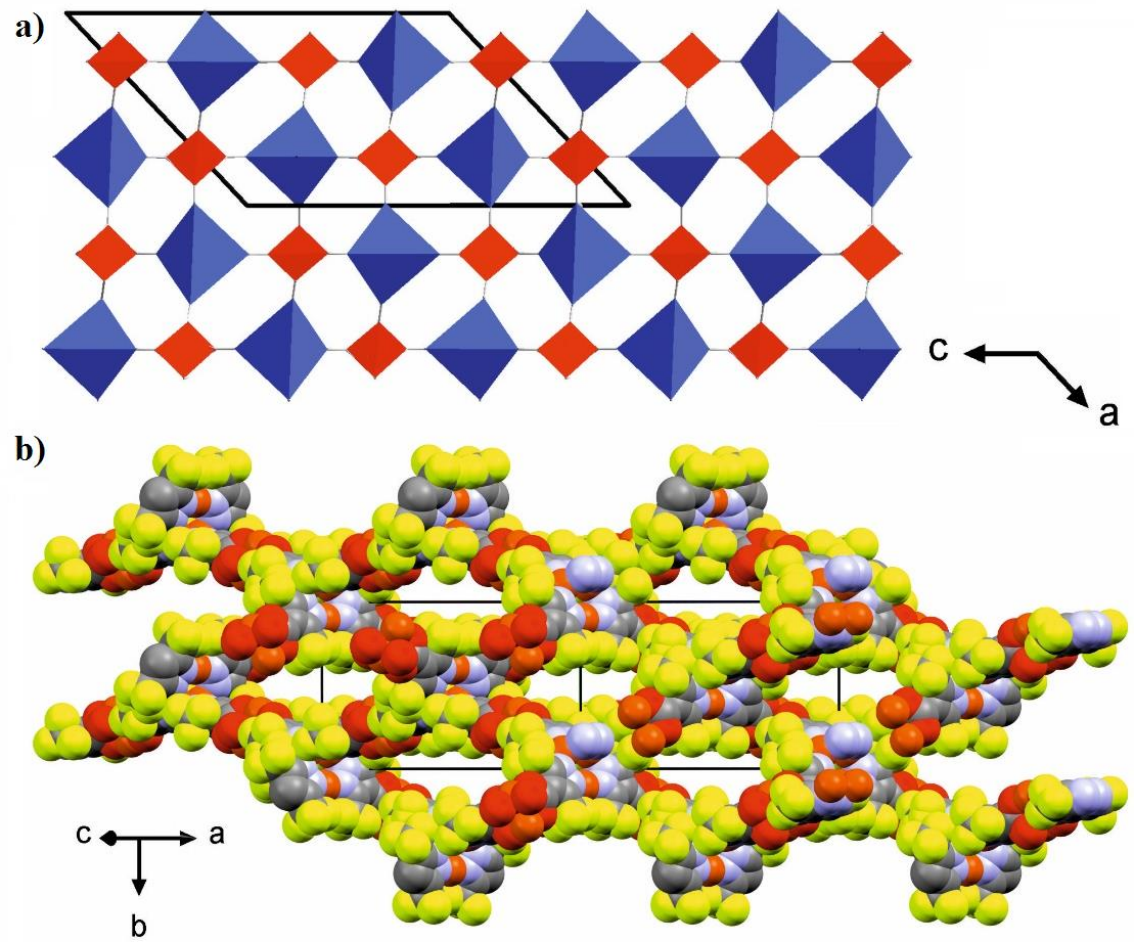


Abbildung 61 (a) Packungsplot von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$. Blaue Polyeder: $[Cu^I_3(pz)_4]^-$-Einheiten, Rote Polyeder: $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel-Einheiten, Sicht entlang der b-Achse; (b) Kalottenmodell von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$, Sicht entlang der [101]-Richtung. DMF-Moleküle und Dimethylammonium-Kationen wurden zur Übersichtlichkeit entfernt.

Abbildung 61a zeigt den Packungsplot von (Me_2NH_2)[CFA-13]. Die unterschiedlichen SBUs wurden als rote ($[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel-Einheiten) und blaue ($[Cu^I_3(pz)_4]^-$-Einheiten) Polyeder dargestellt. Sie sind durch einfache C-C-Bindungen miteinander verbunden und expandieren alternierend in alle drei Richtungen des Kristallgitters. In Abbildung 61b sind die Kanäle entlang der [101]-Richtung dargestellt.

Der größte berechnete Porendurchmesser beträgt 3,07 Å. Dies ist der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Fluoratomen von unterschiedlichen CF_3-Resten, abzüglich der van der Waals Radien für Fluoratome (1,35 Å). Die Kanäle in $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$ sind mit fehlgeordneten DMF-Molekülen und Dimethylammonium-Kationen gefüllt. Da sich die DMF-Moleküle aus den gemes-

senen Kristalldaten nicht weiter verfeinern lassen, wurde mit Hilfe der SQUEEZE-Software[198] ein zugängliches Volumen von 2454,3 Å^3 berechnet, was 37,8 % des Elementarzellenvolumens von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$ darstellt. Die Restelektronendichte entspricht 0,25 DMF-Molekülen (ein Molekül pro Elementarzelle). Daraus resultiert $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$ als genaue Zusammensetzung der Verbindung mit Lösemittel. Die kristallographischen Daten zur Strukturverfeinerung von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$ sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$.

	$(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4\cdot 3DMF]\cdot 2{,}25DMF$
Empirische Formel	$C_{41,75}\ H_{44,75}\ Cu_5\ F_{24}\ N_{14,25}\ O_{13,25}$
Formelgewicht	1731,87
Temperatur	100 K
Strahlung, Wellenlänge	$Mo_{K\alpha}$, 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$, Nr. 14
Zellparameter	a = 22,3887(19) Å
	b = 13,6888(8) Å
	c = 21,1804(13) Å
	β = 90,495(3) °
Volumen	6491,0(8) Å^3
Z	4
Berechnete Dichte	1,772 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1,747 mm^{-1}
F(000)	3448
Kristallgröße	0,07 × 0,03 × 0,03 mm
Messbereich θ	2,350 ° bis 25,056 °
h,k,l-Bereich	$-26 \le h \le 26$,
	$-16 \le k \le 16$,
	$-25 \le l \le 25$

Gemessene Reflexe	89118
Unabhängige Reflexe	11486 [*R*(int) = 0,1025]
Vollständigkeit bis θ_{max}	99,7 %
Absorptionskorrektur	Multi Scan Methode
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	11486 / 58 / 955
Goodness-of-fit gegen F^2	1,123
Finale R Indizes [I > 2σ (I)]	R_1 = 0,0548
R Indizes (aller Reflexe)	wR_2 = 0,1673
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,841 und -0,607 A^{-3}

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

In den Poren des Netzwerks sitzen Dimethylammonium-Kationen, welche die negative Ladung des Gitters kompensieren. Durch einen postsynthetischen Kationenaustausch ist es möglich diese Cu^+-Ionen durch andere (Erd)-Alkaliionen auszutauschen und somit die verwandten Netzwerke $M[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4]$ ($M = K^+$, Cs^+) herzustellen. Die genaue Vorgehensweise wird in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Die Pulverdiffraktogramme der verschiedenen $M[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4]$-Proben zeigen identische Reflexlagen (Abbildung 62). Die molaren Cu/Metall-Verhältnisse wurden mittels EDX-Messungen bestimmt (siehe Tabelle 15) Sie stimmen gut mit dem theoretisch errechneten Verhältnis von 5:1 überein. Die detaillierten Daten der EDX-Messungen befinden sich im Anhang. Der Austausch mit Kalium funktioniert etwas besser als mit Cäsium, was sich durch den kleineren Durchmesser von Kalium erklären lässt.

Tabelle 15 Molare Cu/Metall-Verhältnisse für die verschiedenen $M[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4]$ Proben.

Probe	**Kupfer/Metall-Verhältnis**
K[CFA-13]	5,62/1
Cs[CFA-13]	5,77/1

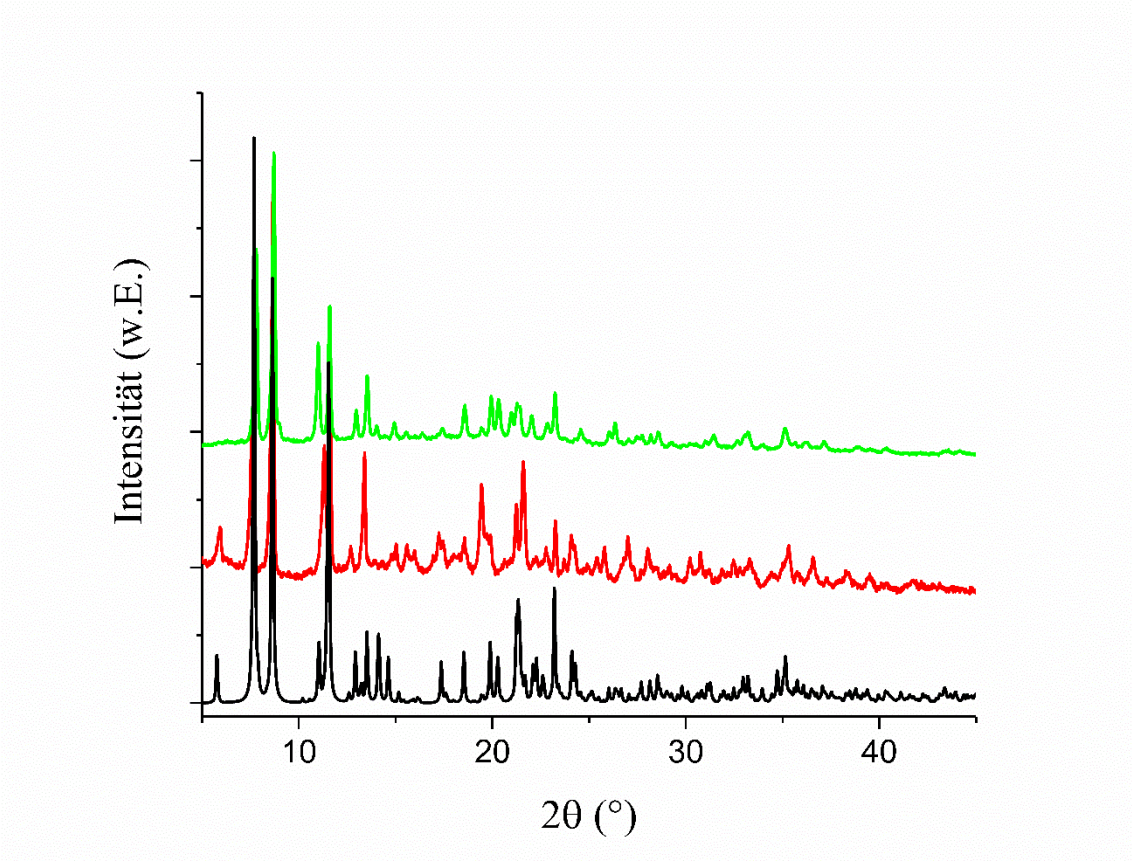


Abbildung 62 Pulverdiffraktogramme von (Me_2NH_2)[CFA-13] (schwarze Kurve), K[CFA-13] (grüne Kurve) und Cs[CFA-13] (rote Kurve).

Um Aussagen zur thermischen und strukturellen Stabilität der mit verschiedenen Lösemitteln gefüllten (Me_2NH_2)[CFA-13]-Netzwerke treffen zu können, wurden an den Verbindungen XRD-Messungen und thermogravimetrische Analysen durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

In Abbildung 63 sind die gemessenen TGA-Kurven von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben unter Stickstoffstrom dargestellt. Frisch synthetisiertes (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) (Abbildung 63 schwarze Kurve) zeigt zwei Massenverluststufen. Der erste Massenverlust zwischen 50 - 150 °C (9,3 %) ist bedingt durch das Austreten von freien DMF-Molekülen aus den Poren. Der Massenverlust oberhalb von 180 °C kommt aufgrund der Zersetzung des Netzwerks (bedingt durch die thermische Zersetzung der organischen Bestandteile) zustande.

Das TGA-Profil von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) weist kein klar definiertes Massenplateau bei höheren Temperaturen auf. Freies N,N-Dimethylformamid hat einen relativ hohen Siedepunkt und kann somit nicht vollständig entfernt werden ohne dass gleichzeitig die thermische Zersetzung der organischen Liganden beginnt. Da für einige An-

wendungen und experimentelle Messungen wie beispielsweise Sorptionsuntersuchungen lösemittelfreie Proben benötigt werden, wurden zusätzlich die ausgetauschten Proben (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH), (Me_2NH_2)[CFA-13](EtOH), (Me_2NH_2)[CFA-13](THF), (Me_2NH_2)[CFA-13](Aceton) und (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2) untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 63 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die ausgetauschten Lösemittel das Netzwerk schon bei niedrigeren Temperaturen verlassen und sich dadurch bis etwa 200 °C eine konstante Masse im TGA-Profil einstellt. Einzig (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) zeigt einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf wie (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) mit einem andauernden Massenverlust oberhalb von 150 °C. Dieses Verhalten gibt einen ersten Hinweis darauf, dass die DMF-Moleküle in (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) nicht vollständig durch THF ausgetauscht wurden.

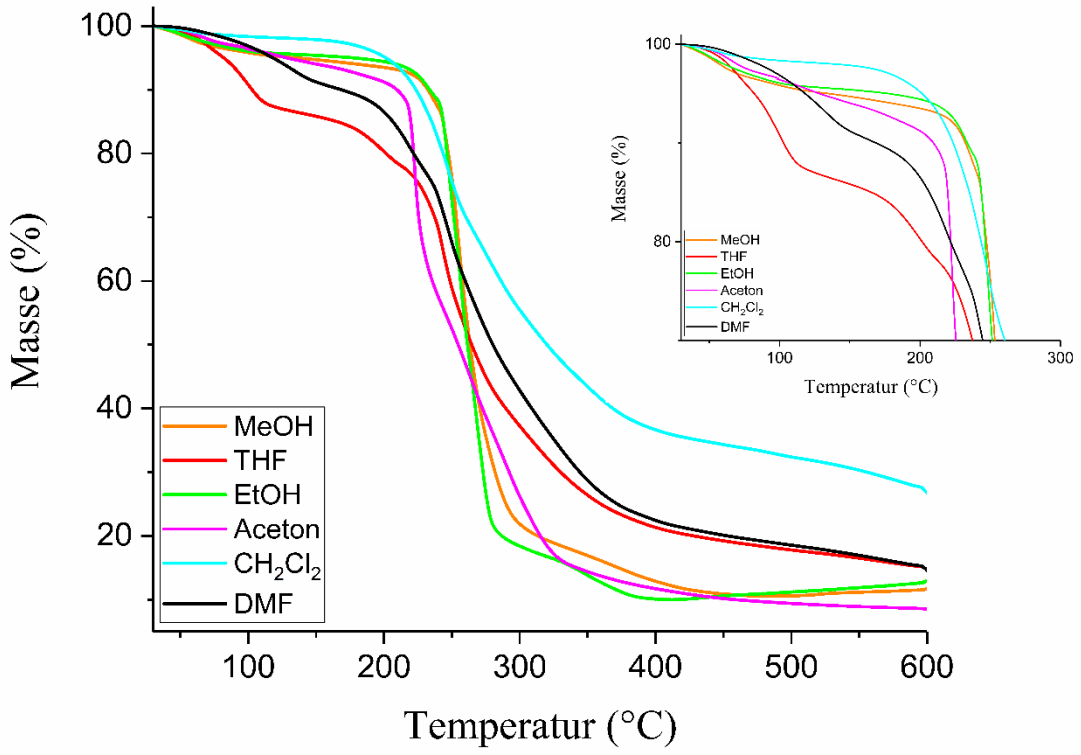


Abbildung 63 Thermogravimetrische Analysen von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben unter N_2-Atmosphäre. Das Insert zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von Raumtemperatur bis 300 °C.

Zusätzlich wurden die Proben (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH), (Me_2NH_2)[CFA-13](EtOH), (Me_2NH_2)[CFA-13](THF), (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2) und (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) bei 150 °C aktiviert und anschließend einer thermogravimetrische Analyse unterzogen (siehe Abbildung 64).

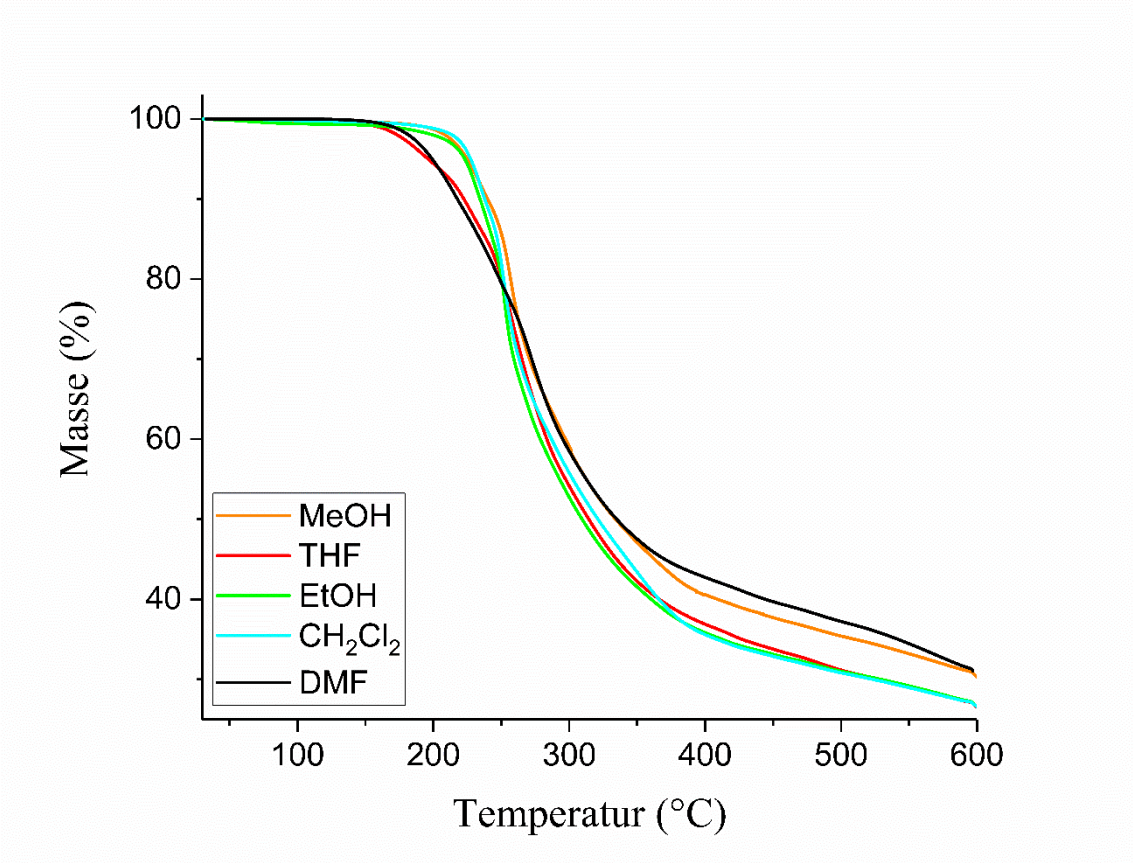


Abbildung 64 Thermogravimetrische Analyse von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13]-Proben nach der Aktivierung bei 150 °C unter N_2-Atmosphäre.

Durch die Aktivierung bei 150 °C wurden die niedrig siedenden Lösemittel bereits entfernt, bei (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH), (Me_2NH_2)[CFA-13](EtOH) und (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2) stellt sich nun ein konstantes Massenplateau bis über 200 °C ein. Der Verlauf der TGA-Profile von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) und (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) ist nahezu identisch. Beide Proben zeigen bereits über der Aktivierungstemperatur von 150 °C einen weiteren stetigen Massenverlust. Da der Siedepunkt von freiem N,N-Dimethylformamid mit 153 °C über der Aktivierungstemperatur von 150 °C liegt, ist das Lösemittel in (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) beim Aktivierungsprozess folglich nur teilweise entfernt worden. Vor Allem im Inneren der Poren ist weiterhin DMF vorhanden. Der Siedepunkt von freiem THF liegt mit 66 °C deutlich unter der Aktivierungstemperatur. Folglich sollte diese ausgereicht haben, um adsor-

bierte THF-Moleküle aus dem Netzwerk zu entfernen. Da das TGA-Profil von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) trotzdem einen nahezu identischen Verlauf zeigt wie das von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF), wird die Annahme verstärkt, dass in (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) das Lösemittel nicht vollständig ausgetauscht werden konnte, und sich im Netzwerk weiterhin DMF-Reste befinden.

Abschließend wurden in Abbildung 65 noch die TGA-Profile von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) (schwarze Kurve) und K[CFA-13](DMF) (rote Kurve) abgebildet. Im Vergleich zu (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) zeigt K[CFA-13](DMF) ein deutlicher ausgeprägtes Plateau zwischen 150 - 220 °C. Dies liegt daran, dass Kaliumionen sehr schwache koordinative Eigenschaften haben und somit keine DMF-Moleküle daran gebunden sind. Oberhalb von 220 °C beginnt die Zersetzung des Netzwerks von K[CFA-13](DMF).

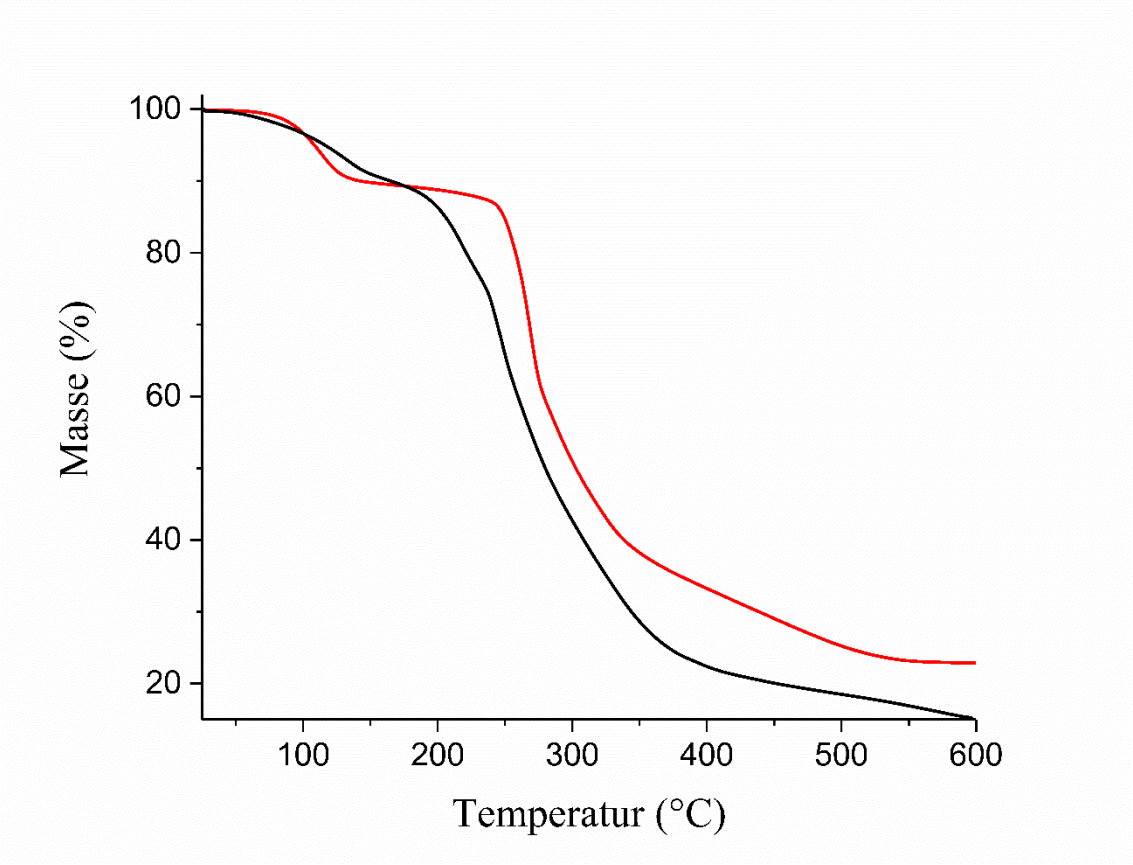


Abbildung 65 Thermogravimetrische Analysen von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) (schwarze Kurve) und K[CFA-13](DMF) (rote Kurve) unter N_2-Atmosphäre.

Abbildung 66 zeigt die Pulverdiffraktogramme von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben. Zusätzlich zu den gemessenen Diffraktogrammen wurde ein auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse simuliertes XRD

von (Me_2NH_2)[CFA-13]·2,25DMF geplottet (schwarze Kurve). Das Diffraktogramm von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) ist nahezu identisch zum simulierten Pulverdiffraktogramm. Der erste Reflex bei einem 2Θ-Wert von etwa 5,8 ° weist bei der Messung von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) nur eine sehr geringe Intensität auf. Dieser Reflex ist stark von der Anzahl an enthaltenen DMF-Molekülen abhängig und verschwindet sobald diese aus der Probe entweichen. Während der Einkristallmessung war der Kristall mit LV CryoOil™ benetzt, weshalb die Lösemittelmoleküle hier nicht Entweichen konnten.

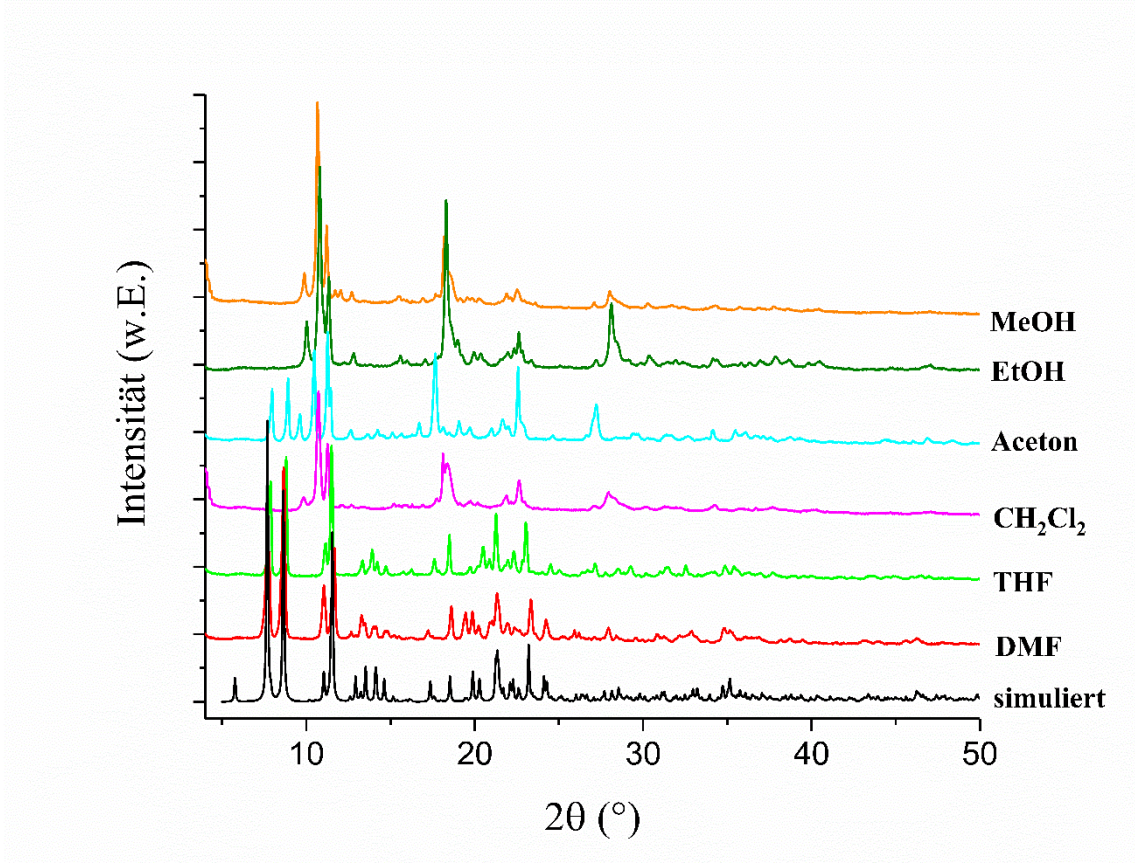


Abbildung 66 Pulverdiffraktogramme von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert.

Nach Austausch der adsorbierten DMF-Moleküle kommt es zu Änderungen bei den Reflexlagen und Intensitäten in den gemessenen Pulverdiffraktogrammen. Diese Änderungen sind ein erster Hinweis darauf, dass es sich bei (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) um ein extrem flexibles Netzwerk handelt. Das Netzwerk wird teilweise durch die adsorbierten Lösemittelmoleküle stabilisiert. Entfernt man diese oder tauscht sie durch Lösemittel anderer Polarität oder Hydrophobie aus, so wird das Netzwerk teilweise verzerrt und gestaucht, wobei sich auch die Poren verengen können. Diese Änderungen in der Git-

tergeometrie führen zu Änderungen in den gemessenen Diffraktogrammen. Im folgenden Abschnitt werden die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF), (Me_2NH_2)[CFA-13](THF), (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2), (Me_2NH_2)[CFA-13](Aceton), (Me_2NH_2)[CFA-13](EtOH) und (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH) diskutiert und miteinander verglichen.

Die Reflexlagen im Pulverdiffraktogramm von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) sind sehr ähnlich zu denen von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF). Unterschiede bei den Peakintensitäten kommen aufgrund von eingeschlossenen Lösemittelmolekülen zustande. Die Diffraktogramme von (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2) und (Me_2NH_2)[CFA-13](Aceton) sind zwar nach wie vor ähnlich zu dem von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF), allerdings sind die charakteristischen Reflexe unterhalb 10° 2Θ leicht zu höheren 2Θ-Werten verschoben und weniger intensiv. Die größten Unterschiede zeigen die Diffraktogramme von (Me_2NH_2)[CFA-13](EtOH) und (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH), hier sind die charakteristischen Reflexe unterhalb 10° 2Θ komplett verschwunden.

Zusätzlich zu den Messungen bei Raumtemperatur wurden von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) auch temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme aufgenommen, dargestellt in Abbildung 67. Die XRD-Messungen unterstreichen die Ergebnisse aus der TGA-Messung. (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) ist bis 100 °C stabil. Bei der bei 150 °C aufgenommenen Messung können neue Reflexe beobachtet werden, während die Intensität der ursprünglichen Reflexe teilweise stark abnimmt. Oberhalb von 200 °C ist das Netzwerk vollständig zersetzt, bei 400 °C kommt es zur Ausbildung von elementarem Kupfer als neue kristalline Phase (Reflexlagen bei 43 ° und 51 ° 2Θ, PDF Nr. 4-836).

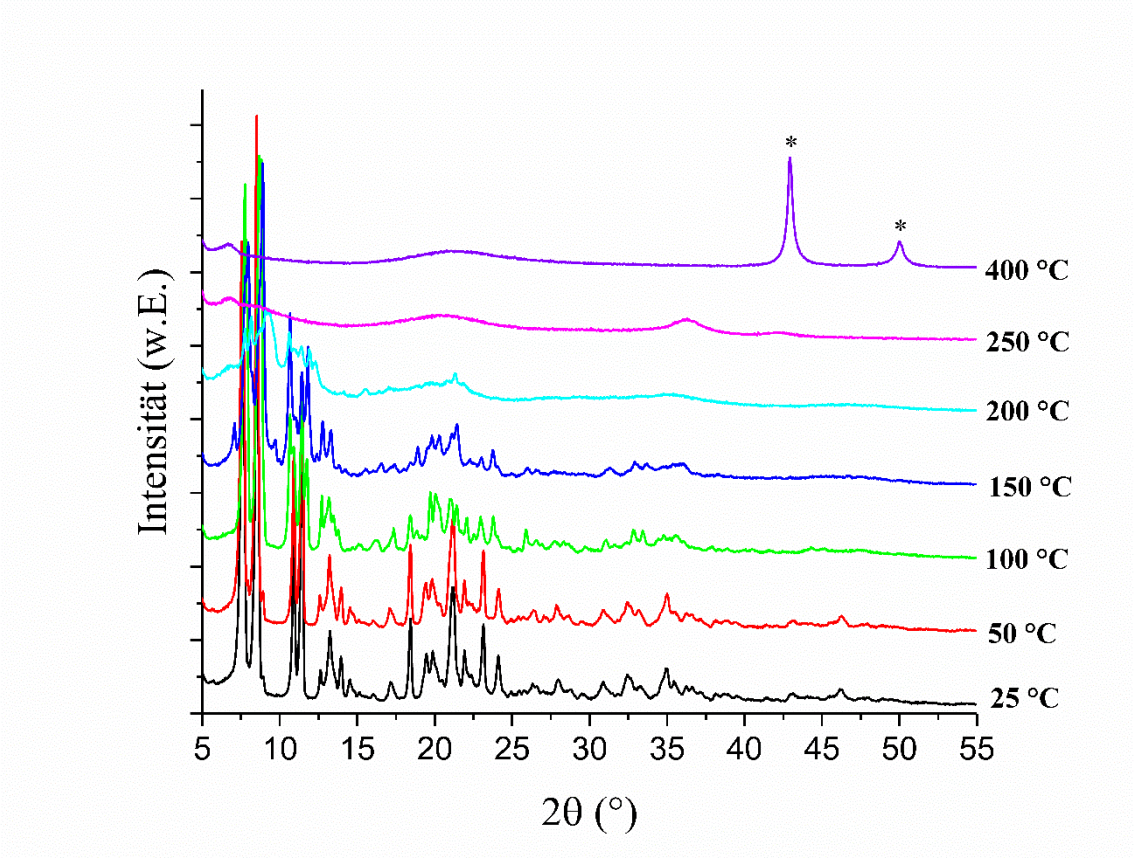


Abbildung 67 VTXRPDs von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) von 25 - 400 °C. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836).

Um den Einfluss der verschiedenen adsorbierten Lösemittel auf die Porositätseigenschaften des Netzwerks zu untersuchen, wurden an (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF), (Me_2NH_2)[CFA-13](THF), (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2), (Me_2NH_2)[CFA-13](Aceton), (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH) und an K[CFA-13] Sorptionsmessungen durchgeführt. Vor den jeweiligen Messungen wurde das Lösemittel aus den Proben entfernt ((Me_2NH_2)[CFA-13](DMF): 1 h bei 150 °C; alle anderen Proben: 2 h bei 100 °C im Hochvakuum).

Aus der Einkristallstrukturanalyse von $(Me_2NH_2)[Cu^{I}_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$ geht hervor, dass es sich um ein poröses Netzwerk mit einem Porendurchmesser von 3,07 Å handelt. Aus den Stickstoff-Adsorptionsisothermen von (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH) bei 77 K ergibt sich lediglich eine sehr kleine Oberfläche von < 10 m^2g^{-1}. Da der kinetische Durchmesser von Stickstoff 3,64 Å beträgt und zusätzlich bei sehr niedrigen Temperaturen (77 K) gemessen wurde, können die Stickstoffmoleküle unter diesen Bedingungen nicht in das Netzwerk eindringen. Misst man

die Sorptionsisothermen hingegen mit CO_2, zeigen die Netzwerke eine permanente Porosität. Dies liegt daran, dass der kinetische Durchmesser von CO_2 lediglich 3,3 Å beträgt, gleichzeitig wird bei deutlich höheren Temperaturen gemessen (273 K). Somit ist CO_2 in der Lage in die Poren des Netzwerks einzudringen, welches sich dabei aufgrund seiner hohen Flexibilität aufweitet.

Tabelle 16 BET-Oberflächen von verschiedenen CFA-13-Proben.

Verbindung	BET (CO_2, 273 K) [m^2g^{-1}]
(Me_2NH_2)[CFA-13](DMF)	275
(Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH)	239
(Me_2NH_2)[CFA-13](Aceton)	252
(Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2)	152
(Me_2NH_2)[CFA-13](THF)	298
K[CFA-13]	288

Die jeweiligen BET-Oberflächen der verschiedenen Netzwerke wurden aus den bei 273 K gemessenen CO_2-Sorptionsisothermen im Bereich bis $p/p_0 = 0{,}03$ ermittelt und sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die BET-Oberfläche von (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2) ist deutlich kleiner als die der anderen Proben. Dies liegt daran, dass Dichlormethan zum einen sehr unpolar und zum anderen leichtflüchtig ist. Sobald das Lösemittel die Poren verlässt, kommt es zu einer starken Verzerrung des flexiblen Netzwerks, was sich deutlich auf den Wert der BET-Oberfläche auswirkt. Mit einem Wert von fast 300 m^2g^{-1} weist (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) die größte Oberfläche auf, der Wert von K[CFA-13] liegt nur geringfügig darunter. Nachdem (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) den größten Oberflächenwert innerhalb der Testreihe aufweist, wurden alle weiteren Sorptionsuntersuchungen an dieser Verbindung durchgeführt.

In Abbildung 68 sind die bei 194,7 K gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) dargestellt. Die Isothermen zeigen den typischen Verlauf der Isothermen vom Typ-I, welcher charakteristisch für mikroporöse Ma-

terialien ist. Die BET-Oberfläche von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) wurde im Bereich von p/p_0 = 0,04 - 0,11 ermittelt und beträgt 233 m^2/g. Das Gesamtporenvolumen bei p/p_0 = 0,99 beträgt 0,11 cm^3/g. Dieser Wert liegt deutlich unter dem errechneten Gesamtporenvolumen aus der Einkristallstrukturanalyse (0,274 cm^3/g), was sich erneut durch strukturelle Änderungen in der Struktur aufgrund des Lösemittelaustauschs und dessen Entfernen erklären lässt. Die leichte Hysterese in Abbildung 68 wird in verschiedenen Verbindungen in der Literatur beobachtet, welche ebenfalls ein flexibles Netzwerk aufweisen.[139,218-220] Dieses Hystereseverhalten hängt stark von der Temperatur ab, bei der die Isotherme gemessen wurde und wird nur bei CO_2-Isothermen beobachtet, die unterhalb des Tripletpunktes von Kohlenstoffdioxid (216,7 K) aufgenommen wurden.[220] Zusätzlich wurde über die NLDFT-Methode ein Mikroporenvolumen von 0,60 cm^3/g ermittelt (berechnet 0,64 cm^3/g).

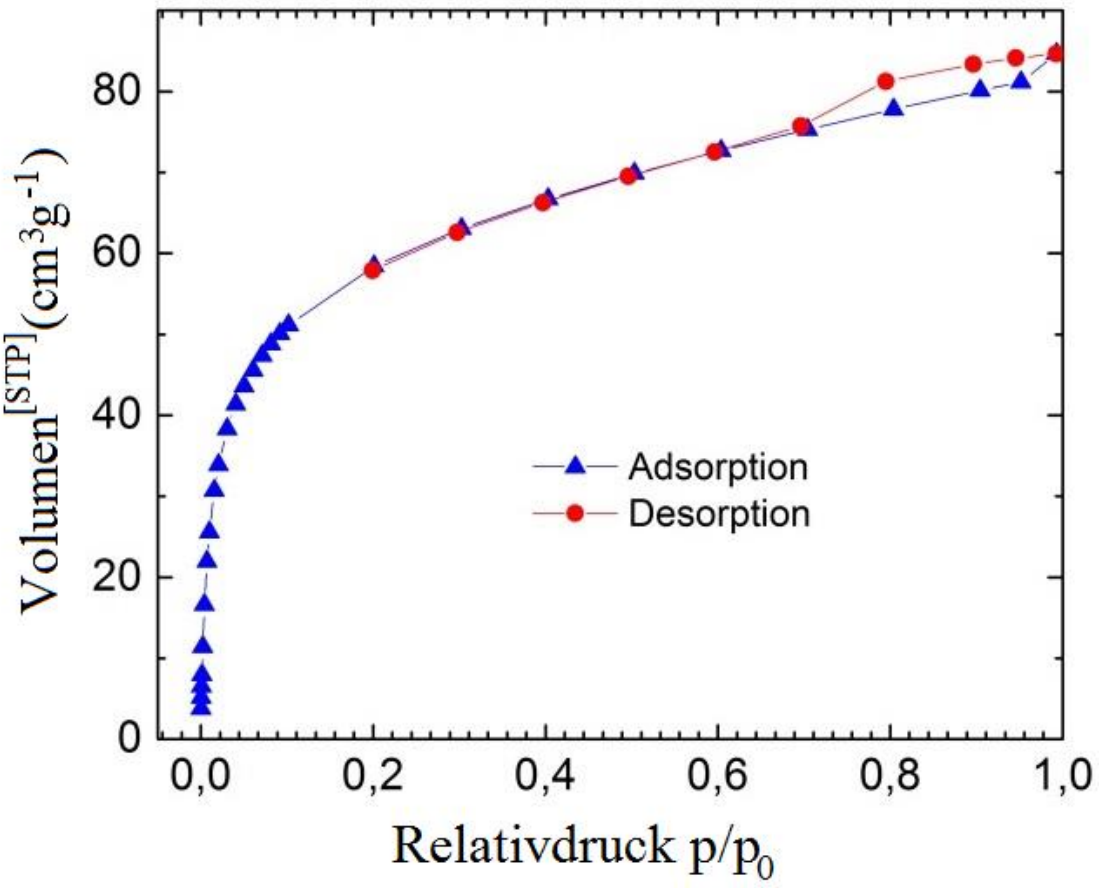


Abbildung 68 CO_2 Adsorptions- (blau) und Desorptionsisothermen (rot) von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) bei 194,7 K.

Zur vollständigen Charakterisierung wurde sowohl die CO- als auch die O_2-Sorptionswärme von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) ermittelt. Die CO-

Adsorptionsisothermen wurden bei 213 – 243 K aufgenommen während die O_2-Adsorptionsisothermen im Temperaturbereich von 163 – 183 K gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 dargestellt.

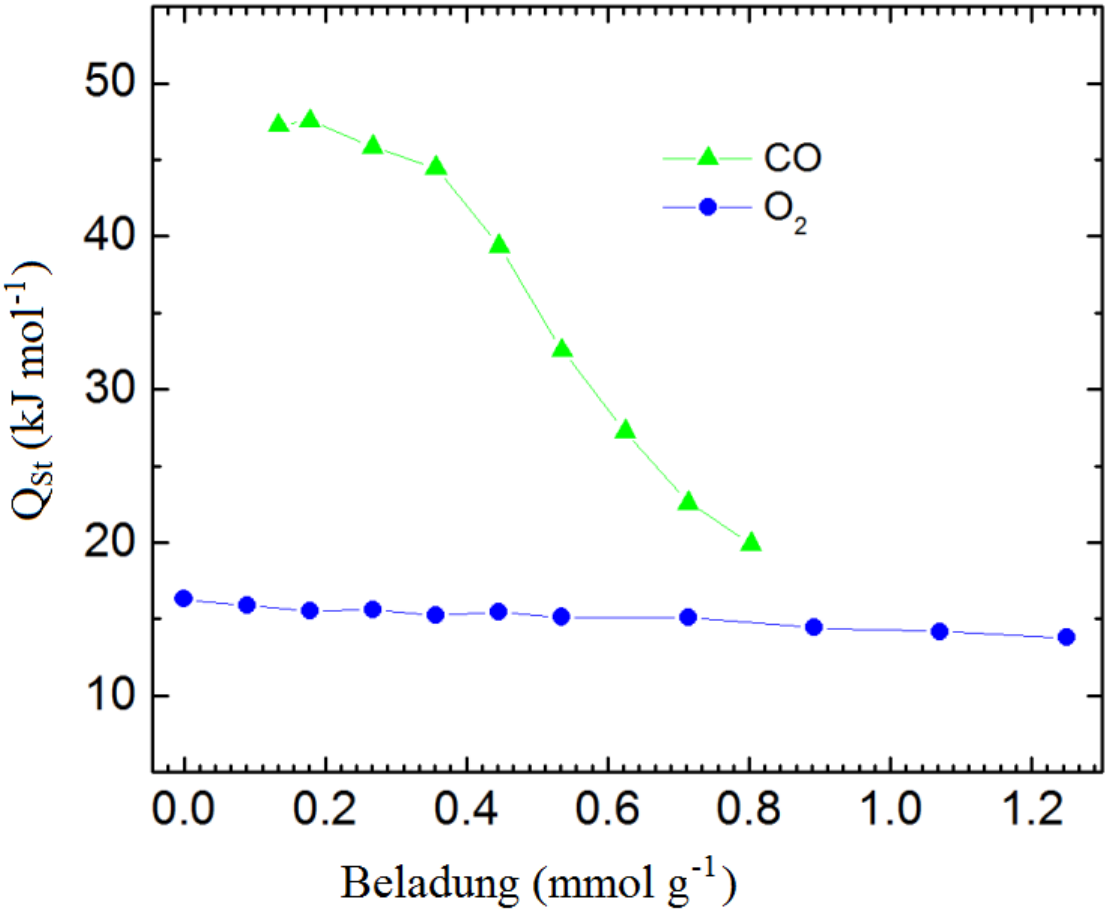


Abbildung 69 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO (grün) und O_2 (blau) in (Me_2NH_2)[CFA-13](THF).

Bei geringer Beladung (< 0,2 mmol g^{-1}) von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) mit CO (Abbildung 69, grüne Kurve) nimmt die Sorptionswärme einen relativ hohen Wert von 47 kJ/mol an. Mit steigender Beladung sinkt der Wert der Sorptionswärme. Oberhalb einer Beladung von 0,8 mmol g^{-1} liegt ein typischer Wert für physisorbiertes CO (~ 15 kJ/mol) vor. Das beobachtete Verhalten ist typisch für CO, welches schwach an aktive Metallzentren gebunden wird. Aus der Abhängigkeit der CO-Sorptionswärme zur Beladung konnte die Anzahl aktiver Cu(I)-Zentren mit 0,7 mmol g^{-1} abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der berechneten Menge von einem Kupferzentrum pro dreikerniger $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-SBU überein (0,74 mmol g^{-1}). Diese Übereinstimmung sowie die Tatsache, dass das literaturbekannte MOF HKUST-1[221] keine Chemisorption von CO an den Cu(II)-Zentren der $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel-Einheiten zeigt, bekräf-

tigen die Annahme, dass die Chemisorption von CO an den linear koordinierten Cu(I)-Ionen der dreikernigen $[Cu^{I}_{3}(pz)_4]^-$-SBUs stattfindet. An diesen Cu(I)-Zentren wurden in der Einkristallstrukturanalyse auch schwach gebundene DMF-Moleküle nachgewiesen.

Die Sorptionsuntersuchungen zur Bindung von Sauerstoff an (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) sind ebenfalls in Abbildung 69 dargestellt (blaue Kurve). Hier konnten keine stärkeren Wechselwirkungen beobachtet werden, es kommt lediglich zur Physisorption des Sauerstoffs am (Me_2NH_2)[CFA-13](THF). Die Sorptionswärme nimmt unabhängig von der Beladung einen nahezu konstanten Wert von 14-16 kJ/mol ein.

Zur genaueren Untersuchung der Beladung von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) mit Kohlenstoffmonoxid wurden DRIFT-Spektren aufgenommen. Hierfür wurde ein Bruker Equinox Infrarotspektrometer durch eine Praying Mantis-Zelle mit Tieftemperatur-Reaktionskammer erweitert.

Die Probe wurde zunächst mit Kaliumbromid als Verdünnungsmaterial gemörsert. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe unter Stickstoff-Atmosphäre auf 100 °C erwärmt um adsorbierte Lösemittelmoleküle zu entfernen und anschließend ein FT-IR Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Dann wurde der Stickstoff in der Reaktionskammer durch CO-Gas (5 % in Argon) ersetzt und ein weiteres Spektrum aufgenommen (Abbildung 70, schwarze Kurve). Die Banden bei 2169 cm^{-1} und 2127 cm^{-1} sind freien CO-Molekülen der Gasphase zuzuordnen. Nach einigen Minuten unter CO-Atmosphäre wurde der Gasfluss in der Reaktionskammer wieder auf Stickstoff umgestellt, gefolgt von einer stufenweisen Erwärmung bis auf 80 °C. Bei jeder Temperaturstufe während des Aufheizprozesses wurde ein FT-IR-Spektrum gemessen, welche gemeinsam in Abbildung 70 dargestellt sind. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde ausschließlich der Bereich zwischen 1750-2750 cm^{-1} vergrößert abgebildet, die vollständigen Spektren befinden sich im Anhang.

Nachdem das freie CO-Gas aus der Reaktionskammer durch Stickstoff verdrängt wurde, kann eine neue Bande bei 2132 cm^{-1} beobachtet werden. Während des Heizens nimmt die Intensität der Bande ab, bis sie oberhalb von 60 °C verschwunden ist. Diese Bande resultiert aus CO-Molekülen, die an freie Cu(I)-Ionen binden. Dies wurde in Abbildung 69 (grüne Kurve) bei der Bestimmung der beladungsabhängigen Sorptionswärmen gezeigt. Da die Gasmoleküle bis 60 °C zumindest partiell gebunden bleiben, handelt es sich um eine relativ starke Bindung von CO.

Die gemessene Bande bei 2132 cm^{-1} kann den Streckschwingungen von an Cu(I)-Zentren gebundenen CO-Molekülen zugeordnet werden. Der Wert stimmt gut überein mit Literaturdaten verschiedener Cu(I)-Pyrazolatkomplexe (z.B. ν_{CO} = 2137 cm^{-1} bei [Cu{HB(3,5-$(CF_3)_2pz_3$}(CO)]).[200]

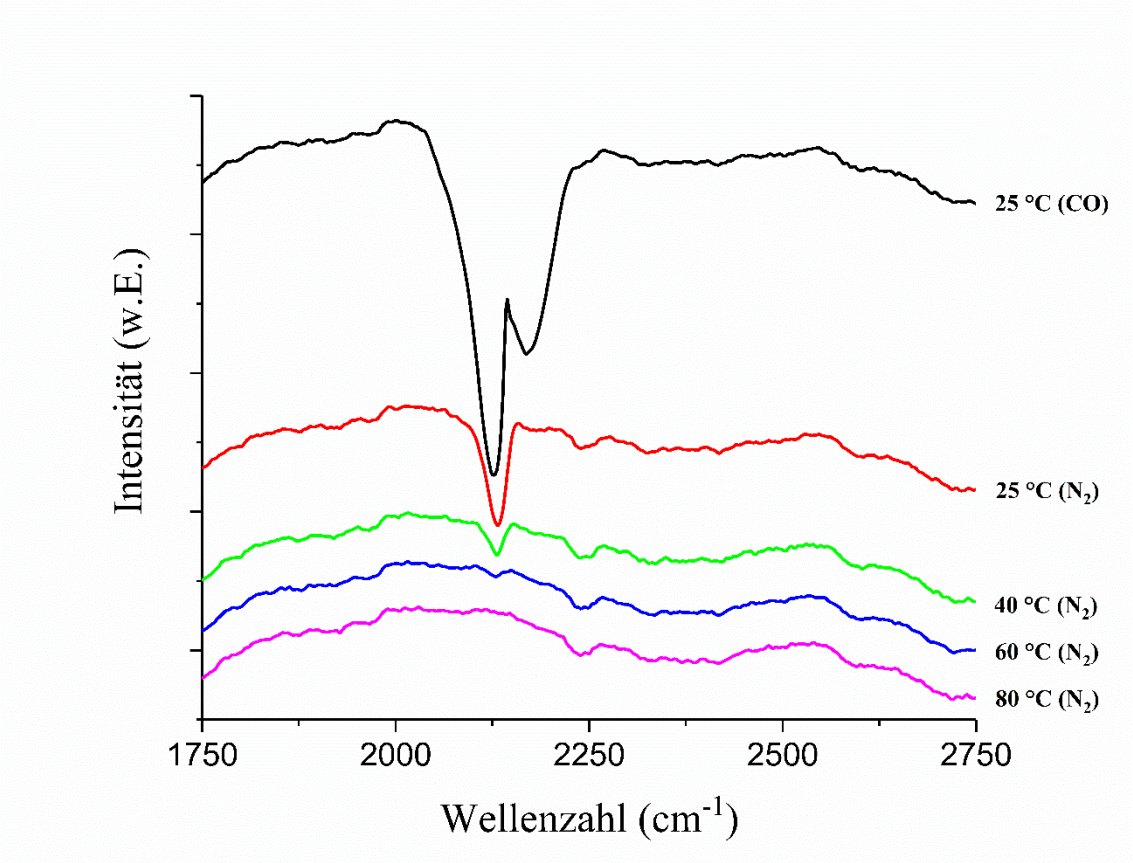


Abbildung 70 In-situ DRIFT-Spektren von aktiviertem (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur und anschließendem Aufheizen bis 80 °C unter N_2-Atmosphäre. Dargestellt ist der Bereich von 1750 – 2750 cm^{-1}.

Um neben der Aktivität der Cu(I)-Zentren auch die Reaktivität der Cu(II)-Zentren gegenüber Lewis-basischen Gasmolekülen zu zeigen, wurden Ammoniak Puls-Experimente an (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) durchgeführt. Hierfür wurde die Probe in Quarzwolle gebettet und in ein BelCat-B Gerät der Firma Bel Japan eingebaut, welches an ein Massenspektrometer gekoppelt ist. Vor der Messung wurden die Probe für 20 Minuten bei 120 °C unter Heliumfluss aktiviert. Anschließend wurde (Me_2NH_2)[CFA-13] bei 100 °C mit Ammoniak (3,99 % NH_3 in He) gepulst. Insgesamt wurden 56 Pulse aufgenommen, 55 davon wurden für die Auswertung verwendet. In Abbildung 71 sind sowohl das aufgenommene TCD Signal (blaue Kurve) als auch das zugehörige Massenspektrum von m/z = 17 für Ammoniak (schwarze Kurve) dargestellt.

Aus den Peakflächen konnte mit Hilfe der ChemMaster Software (BEL Japan, Inc., Version 1.4.0) die Menge an adsorbiertem Gas bestimmt werden. An eine Probenmenge von 6,2 mg MOF konnte 35,3 ± 2,5 cm^3g^{-1} (1,57 ± 0,11 mmol g^{-1}) Ammoniak gebunden werden. Dieser Wert stimmt gut mit dem berechneten Wert der gebundenen Gasmenge für zwei Cu(II)-Zentren pro $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel-SBU überein (1,48 mmol g^{-1}). Es ist also möglich, Ammoniak selektiv mit einem Verhältnis von 1:1 (Cu(II):NH_3) an die Cu(II)-Zentren von (Me_2NH_2)[CFA-13] zu binden.

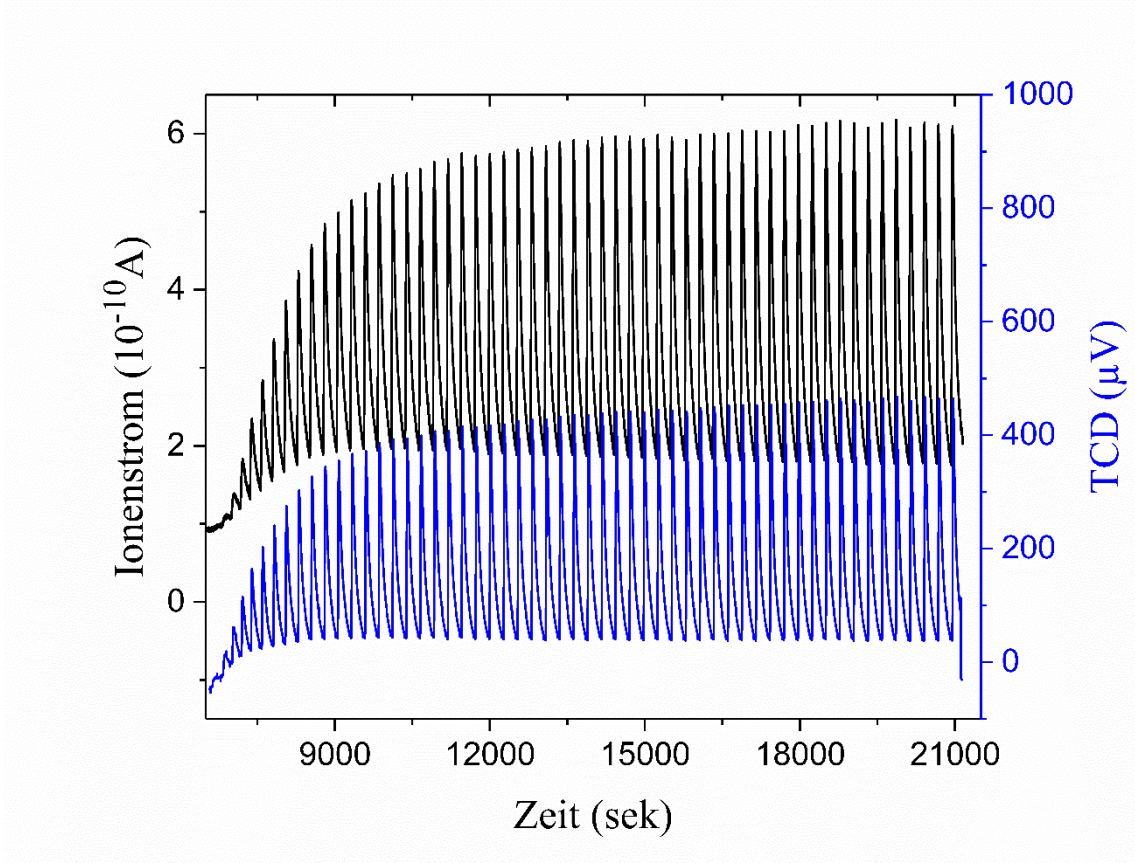


Abbildung 71 Ammoniak Puls-Experimente an (Me_2NH_2)[CFA-13]. Blaue Kurve: TCD Signal, Schwarze Kurve: Massenspektrum von m/z 17.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von (Me_2NH_2)[CFA-13] wurden Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 72). Nach der Anregung mit UV-Licht (λ_{Ex} = 455 nm) zeigt das MOF eine breite Emission im sichtbaren Bereich zwischen 570 nm bis 670 nm mit einer maximalen Emission bei 520 nm. Die Emissionsbande des Liganden (ausführlich diskutiert in Kapitel 4.1.2.2) verschwindet.

Der kürzeste Cu^I-Cu^I-Abstand in (Me_2NH_2)[CFA-13] beträgt 2,907 Å und ist somit eigentlich zu lang um für die gemessene niederenergetische Emission verantwortlich zu sein (ausführlicher diskutiert im Abschnitt zu den Fluoreszenzeigenschaften von CFA-4

in Kapitel 4.2.1.2). Die beobachtete Emission kommt vermutlich durch Ladungsübertragungen vom Metall auf den Liganden zustande. Während der Anregung durch blauviolettes Licht kommt es, wie auch schon beim MOF CFA-4 erläutert, zu einer Ladungsübertragung von Cu(I)-Ionen der $[Cu^{I}_{3}(pz)_{4}]^{-}$-SBUs auf die Pyrazolatliganden. Daraus resultiert ein angeregter Singulet-Zustand mit separierter Ladung. Dieser Zustand kann nun entweder durch die Emission von leicht rot-verschobenen Photonen direkt in den Grundzustand zurückgehen, oder einer Spinumwandlung in einen angeregten Tripletzustand unterzogen werden, die schließlich einen langsamen Zerfall (Lumineszenz) zurück in den Grundzustand zeigt.[203,204] Der letztgenannte Übergang könnte durch schwache $Cu^{I}\cdots Cu^{I}$-Wechselwirkungen zusätzlich beeinflusst werden, welche typischerweise in Komplexen und Koordinationspolymeren mit Cu(I)-Ionen und verbrückenden Pyrazolateinheiten auftreten.

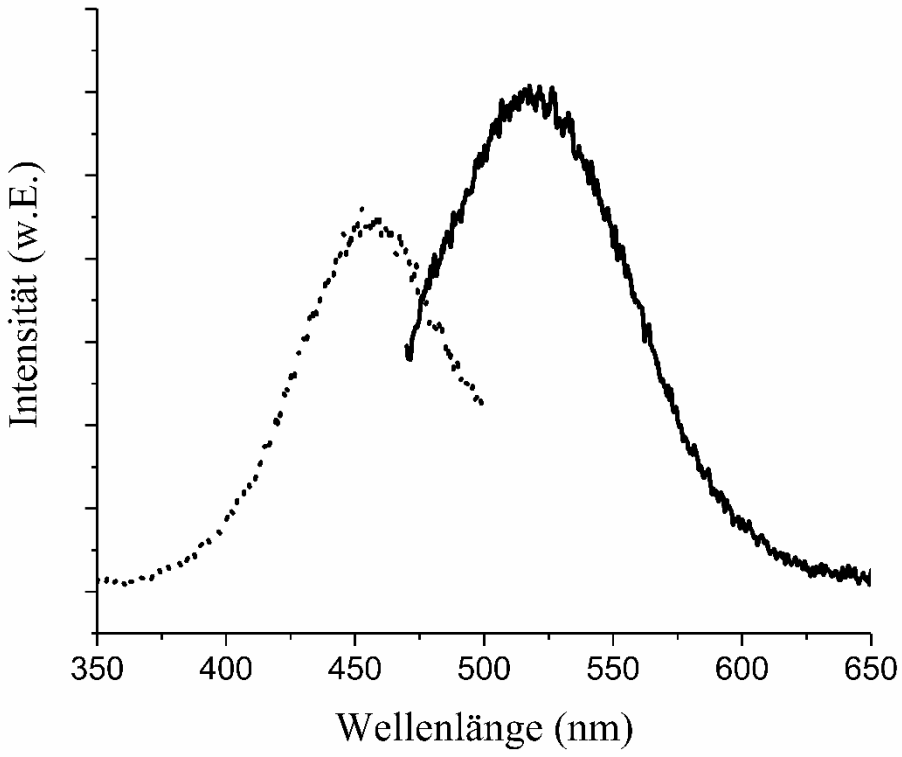


Abbildung 72 Festkörper-Photolumineszenzspektren von (Me_2NH_2)[CFA-13] bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 455 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 520 nm).

Die cyanblaue bzw. grüne Farbe der (Me_2NH_2)[CFA-13](LM)-Proben ist ein starker Hinweis darauf, dass in den Netzwerken tatsächlich Cu(II)-Ionen vorliegen. Zur Aufklärung der Koordinationsumgebung der Cu(II)-Zentren innerhalb der Paddle-Wheel-

Einheiten wurden von verschiedenen Proben Festkörper UV-Vis-Spektren gemessen. Abbildung 73 zeigt die Kubelka-Munk transformierten Spektren von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF), (Me_2NH_2)[CFA-13](Aceton), (Me_2NH_2)[CFA-13](CH_2Cl_2), (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH) und (Me_2NH_2)[CFA-13](THF). Alle Proben zeigen zwei ausgeprägte Absorptionsbanden mit Maxima bei 370-390 nm (mit Schulter bei 260 nm) und 715-750 nm (mit Schulter bei 950-960 nm).

Die Absorptionsbanden bei 370-390 nm kommen entweder durch Ladungsübertragungen vom Sauerstoff der Carboxylatreste der Liganden auf die Cu(II)-Ionen oder durch Elektronenübertragungen innerhalb der Liganden zustande. Die Absorptionsbanden bei 715-750 nm können d-d-Übergängen der Cu(II)-Zentren zugeordnet werden. Die Banden der Proben stimmen gut mit den Literaturdaten des MOFs HKUST-1 überein, welches ebenfalls Cu(II)-Paddle-Wheel-Einheiten enthält.[222,223]

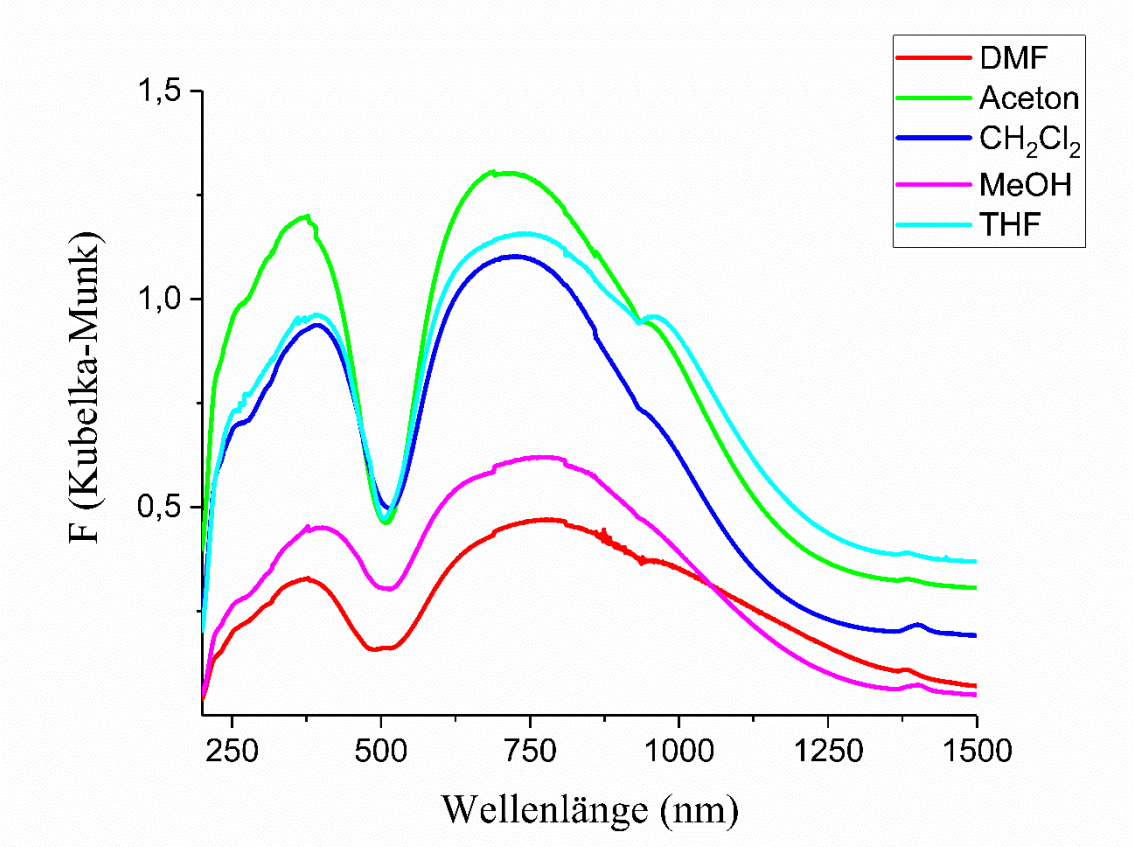


Abbildung 73 UV-Vis-Spektren von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben bei Raumtemperatur.

4.2.2.3 Zusammenfassung

Nach CFA-4 stellt die Metall-organische Gerüstverbindung (Me_2NH_2)[CFA-13] das zweite fluorierte MOF dar, welches in der Arbeitsgruppe Volkmer synthetisiert wurde. Bei (Me_2NH_2)[CFA-13] handelt es sich um ein gemischt-valentes MOF, welches auf einfache Weise mittels solvothermaler Synthese aus dem bifunktionellen Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure und Kupfer(II)nitrat Trihydrat hergestellt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das MOF vollständig charakterisiert und auf seine thermischen und chemischen Eigenschaften untersucht.

(Me_2NH_2)[CFA-13] ist aus zwei unterschiedlichen SBUs aufgebaut. Es liegen sowohl dreikernige $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-Einheiten als auch zweikernige $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$-Paddle-Wheel-Baueinheiten vor. Während die Paddle-Wheel-Einheiten häufig bei kupferhaltigen MOFs vorkommen, die aus Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen aufgebaut werden, wurden die dreikernigen $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-Einheiten erstmals als Bausteine eines MOFs beobachtet. Wie bei CFA-4 ist auch bei (Me_2NH_2)[CFA-13] das Gitter insgesamt negativ geladen. Um diese negative Ladung zu kompensieren, befinden sich Dimethylammonium-Kationen in den Poren des Netzwerks. Durch einen postsynthetischen Kationenaustausch ist es möglich die freien Dimethylammonium-Kationen durch andere Alkaliionen auszutauschen und somit die verwandten Netzwerke M[CFA-13] ($M = K^+$, Cs^+) herzustellen. Der größte berechnete Porendurchmesser beträgt 3,07 Å. Nach dem Entfernen des Lösemittels weisen die Proben eine permanente Porosität auf (fast 300 m^2g^{-1} für (Me_2NH_2)[CFA-13](THF)).

Eine Besonderheit bei den Verbindungen der CFA-13-Familie ist die hohe Flexibilität der Netzwerke. Direkt nach der Synthese befinden sich DMF-Moleküle in den Poren von (Me_2NH_2)[CFA-13]. Es ist möglich diese Moleküle durch andere polare sowie unpolare Lösemittel (teilweise) auszutauschen. Jedoch werden dabei starke Änderungen in den Pulverdiffraktogrammen beobachtet. Dies liegt daran, dass die Netzwerke durch die adsorbierten Lösemittel teilweise stabilisiert werden. Entfernt man diese Lösemittel oder ersetzt sie durch kleinere bzw. größere Moleküle, kommt es zu Aufweitungen, Stauchungen oder Verzerrungen im Netzwerk, was sich in den starken Unterschieden in den gemessenen Pulverdiffraktogrammen wiederspiegelt.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sowohl die Cu^{I}- als auch die Cu^{II}-Zentren der Verbindung reaktiv sind und verschiedene Gasmoleküle binden können. (Me_2NH_2)[CFA-13] zeigt eine selektive Bindung von CO an die linear koordinierten

Cu(I) Zentren innerhalb der dreikernigen $[Cu^{I}_{3}(pz)_4]^-$-SBUs mit Sorptionswärmen bis etwa 47 $kJmol^{-1}$. Darüber hinaus konnte auch die selektive Bindung von NH_3-Molekülen an die Cu(II)-Zentren in den Paddle-Wheel-Einheiten gezeigt werden.

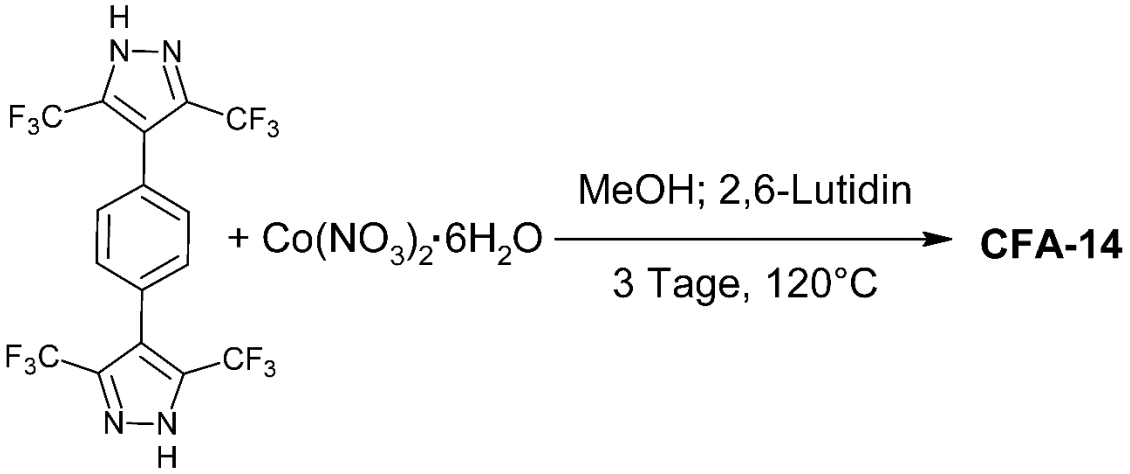
Da (Me_2NH_2)[CFA-13] außerdem interessante Fluoreszenzeigenschaften zeigt, könnte dieses MOF potentiell bei der Entwicklung neuer photolumineszierender Materialien eingesetzt werden. Da für diese Anwendung vor allem eine hohe chemische Stabilität sowie eine hohe Photostabilität von Bedeutung sind und diese Eigenschaften in MOFs durch den Einsatz fluorierter Liganden meist verbessert werden, erscheinen fluorierte MOFs in jedem Fall für diesen Anwendungsbereich interessant.

4.2.3 Coordination Framework Augsburg University-14 (CFA-14)

Coordination Framework Augsburg University-14 (CFA-14) wird aus dem organischen Bispyrazolat-Ligand H_2-tfpb und Kobaltnitrat hergestellt. Im Folgenden wird die Synthese des Netzwerks beschrieben, anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung der Struktur und eine Charakterisierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die folgenden Daten resultieren zum Teil aus Ergebnissen der im Rahmen dieser Doktorarbeit von Julia Fritzsche betreuten Bachelorarbeit mit dem Titel „Versuche zur Synthese neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen (MOFs) mit perfluorierten Pyrazolat-Linkern“, geschrieben von Daniel Schmidtner,[224] und zum Teil aus dem veröffentlichten Paper über CFA-14.[193]

4.2.3.1 Synthese von CFA-14

Die Metall-organische Gerüstverbindung CFA-14 wird mittels Solvothermalsynthese im Heizblock hergestellt (Schema 6). Hierfür wird der organische Ligand H_2-tfpb zusammen mit Kobaltnitrat Hexahydrat in Methanol unter Zugabe von 2,6-Lutidin gelöst. Nach kurzem Rühren wird das verschlossene Röhrchen für drei Tage bei 120 °C in einen Heizblock gestellt. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 63 %.



Schema 6 Syntheseschema von CFA-14.

4.2.3.2 Charakterisierung von CFA-14

Die Reaktion von Kobaltnitrat Hexahydrat mit dem Ligand H_2-tfpb führt zur Ausbildung eines violetten Niederschlags. Die Synthese bei 120 °C liefert zwar ein sauberes, phasenreines Produkt, jedoch sind die Kristalle sehr klein und stark verwachsen (Abbildung 74a, b). Durch langsames Aufheizen des Reaktionsgemischs mit einer konstanten Heizrate von 0,2 °C pro Minute auf die Endtemperatur von 120 °C können Einkristalle mit einer Länge von bis zu 35 µm synthetisiert werden (Abbildung 74c, d). Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop zeigen, dass das Netzwerk auch nach dem Entfernen des Lösemittels weiterhin intakt ist und keine Risse oder Bruchstellen aufweist (Abbildung 74b, d).

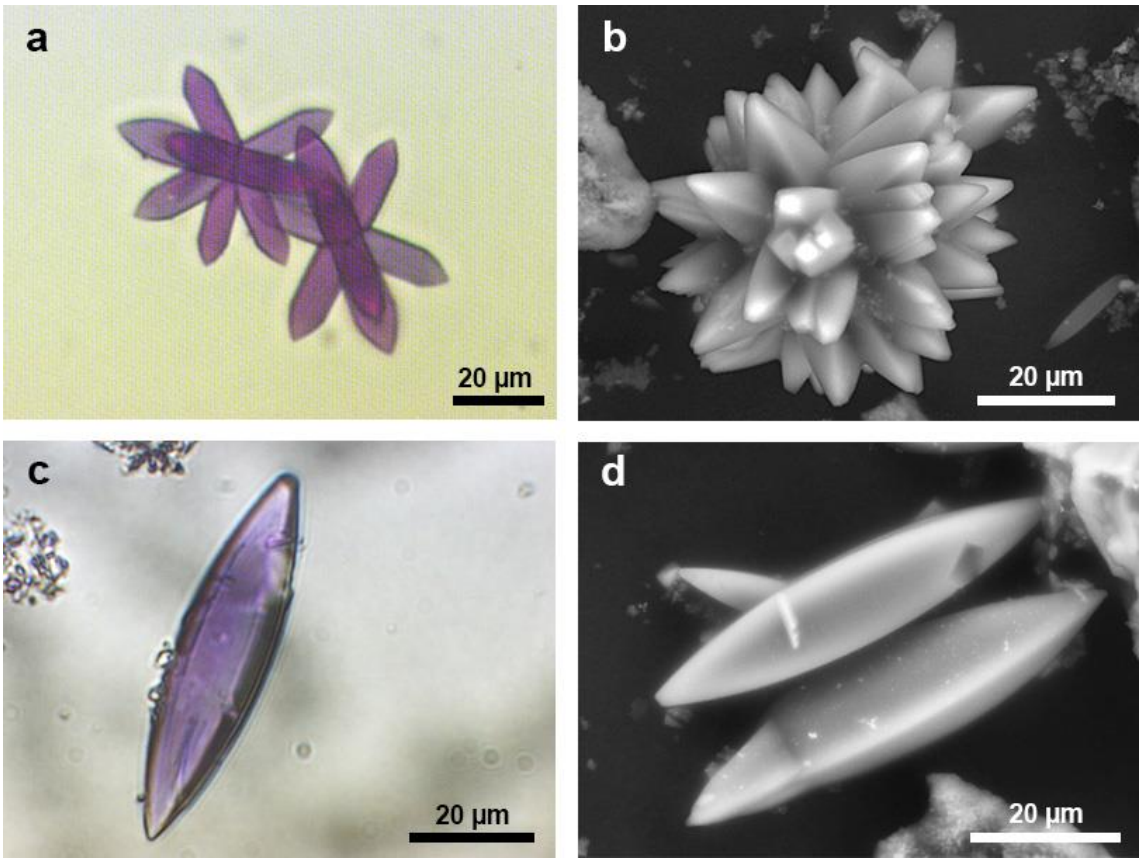


Abbildung 74 Lichtmikroskopaufnahmen (a, c) und Elektronenmikroskopaufnahmen (b, d) von CFA-14.

Die größten synthetisierten Einkristalle des Netzwerks CFA-14 waren 35 µm lang, durch den blockförmigen Charakter allerdings maximal 10 µm breit. Es wurde versucht, diese Kristalle mittels Röntgenstrahlung am Einkristalldiffraktometer der Universität Augsburg zu vermessen. Die Kristalle streuten jedoch nur sehr schwach, weshalb die Aufnahme eines vollständigen Datensatzes nicht möglich war. Zur Aufklärung der

Struktur wurde deshalb ein Datensatz eines CFA-14-Kristalls mittels Synchrotronstrahlung am Japan Synchrotron Radiation Research Institute an einem Rigaku Saturn724 Diffraktometer aufgenommen.

Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass CFA-14 im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142) auskristallisiert und die Zusammensetzung $Co^{II}_2(tfpb)(OH)_2$ aufweist. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kobalt-, einem Stickstoff-, einem Sauerstoff-, zwei Wasserstoff-, drei Fluor- und fünf Kohlenstoffatomen. Zur Verdeutlichung ist ein ORTEP-Plot der Verbindung in Abbildung 75 dargestellt. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt.

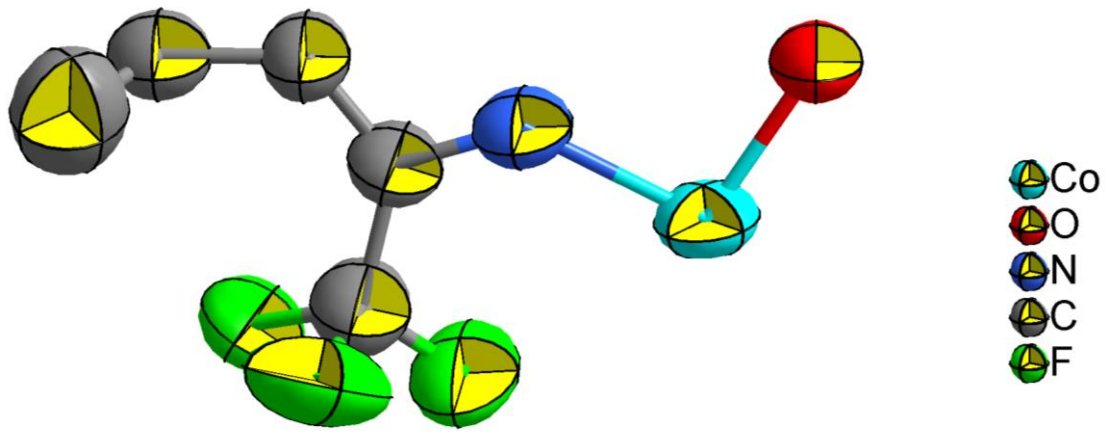


Abbildung 75 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $Co^{II}_2(tfpb)(OH)_2$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

CFA-14 besteht aus einem zweifach interpenetrierten, dreidimensionalen mikroporösen Netzwerk. In Abbildung 76 ist ein Ausschnitt davon dargestellt. Entlang der c-Achse kommt es zur Ausbildung von eindimensionalen Ketten aus Co(II)-Ionen, welche jeweils durch Hydroxidreste und organische $tfpb^{2-}$-Liganden miteinander verbrückt sind. Jedes Co(II)-Ion auf der zweizähligen Drehachse ist tetraedrisch koordiniert durch zwei Stickstoffatome von unterschiedlichen $tfpb^{2-}$-Liganden und von zwei Sauerstoffatomen von verschiedenen OH^--Gruppen. Die OH^--Gruppen entlang der Kette sind jeweils entgegengesetzt zum $tfpb^{2-}$-Liganden angeordnet.

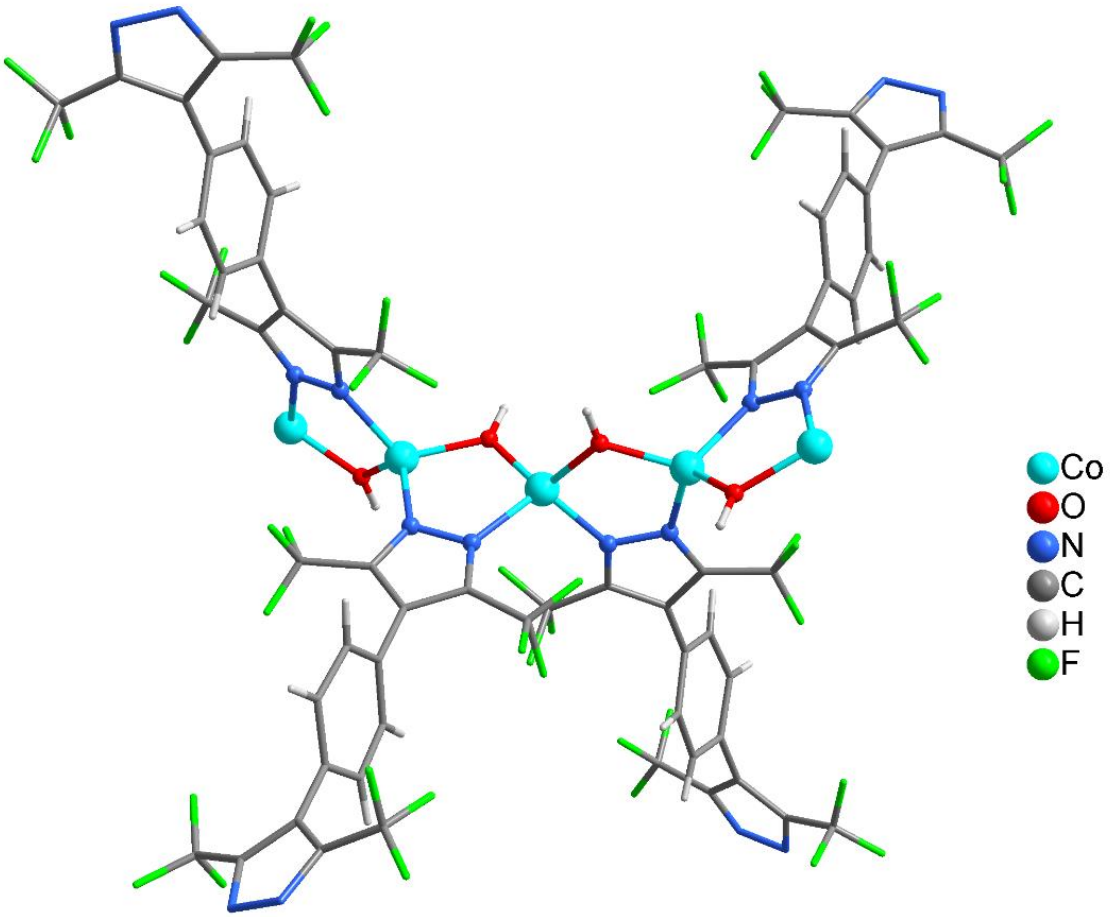


Abbildung 76 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-14.

Entlang der c-Achse bildet CFA-14 quadratische Kanäle aus. Der größte berechnete Porendurchmesser beträgt 4,5 Å, welcher durch den Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Pyrazolringen der $tfpb^{2-}$-Liganden, abzüglich der van der Waals Radien von 1,7 Å für Kohlenstoffatome bestimmt wird. Der Abstand zwischen den Co(II)-Ionen und den N-Donor-Atomen beträgt 2,046(7) Å, während der Abstand zwischen den Co(II)-Ionen und den O-Donor-Atomen lediglich 1,934(5) Å beträgt. Der Co···Co Abstand zwischen zwei benachbarten Metallzentren beträgt 3,239(2) Å. Diese Werte stimmen gut mit denen strukturell ähnlicher Verbindungen überein.[45,225]

In Abbildung 77 und Abbildung 78 sind Packungsplots von CFA-14 dargestellt. Abbildung 78 dient zur Veranschaulichung der eindimensionalen Co(II)-Ketten, welche in c-Richtung ausgerichtet sind. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurden Fluor- und Wasserstoffatome in dieser Abbildung entfernt. Abbildung 77 zeigt die beiden interpenetrierten Netzwerke.

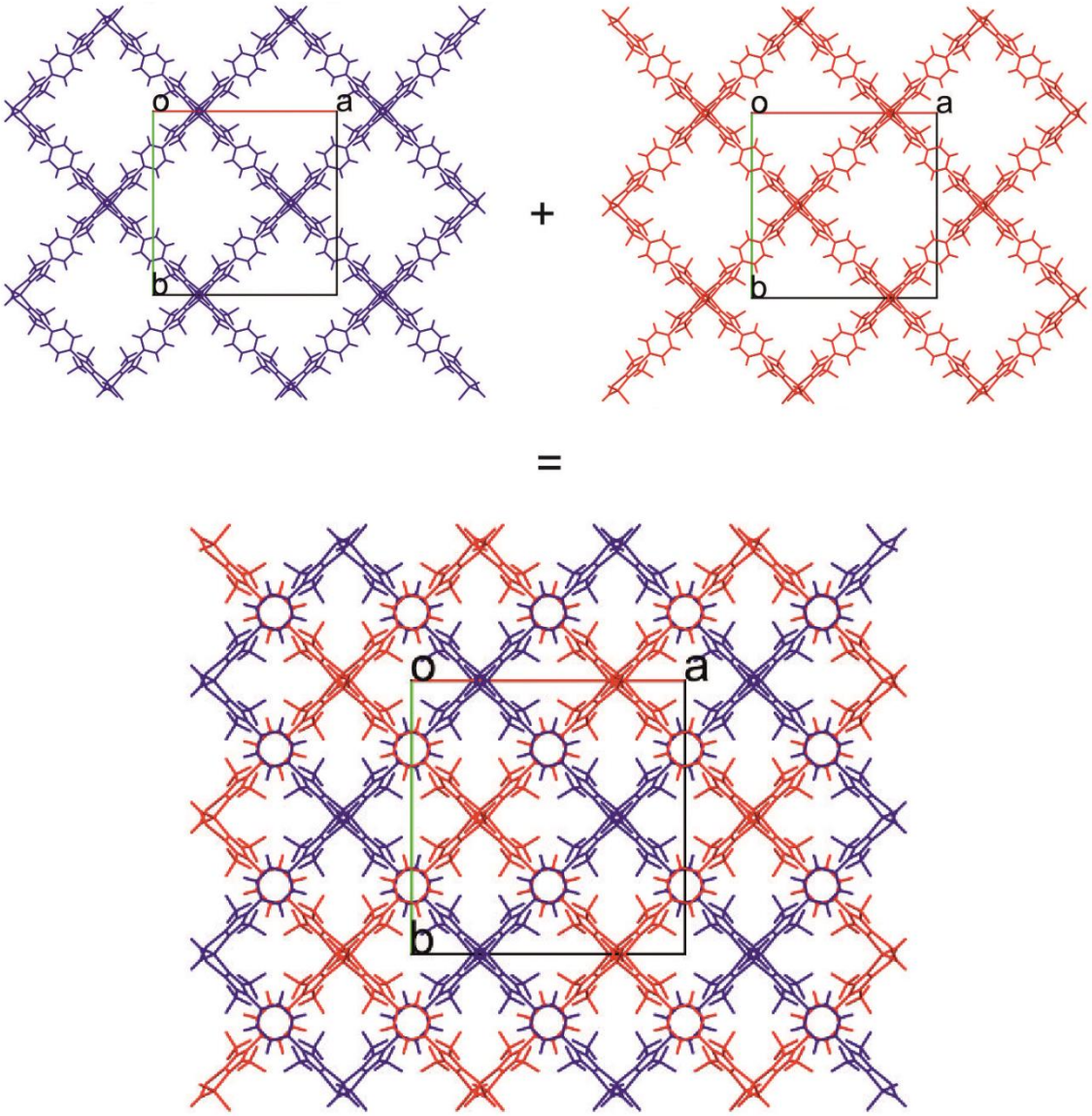


Abbildung 77 Packungsplot von CFA-14. Sicht entlang der c-Achse.

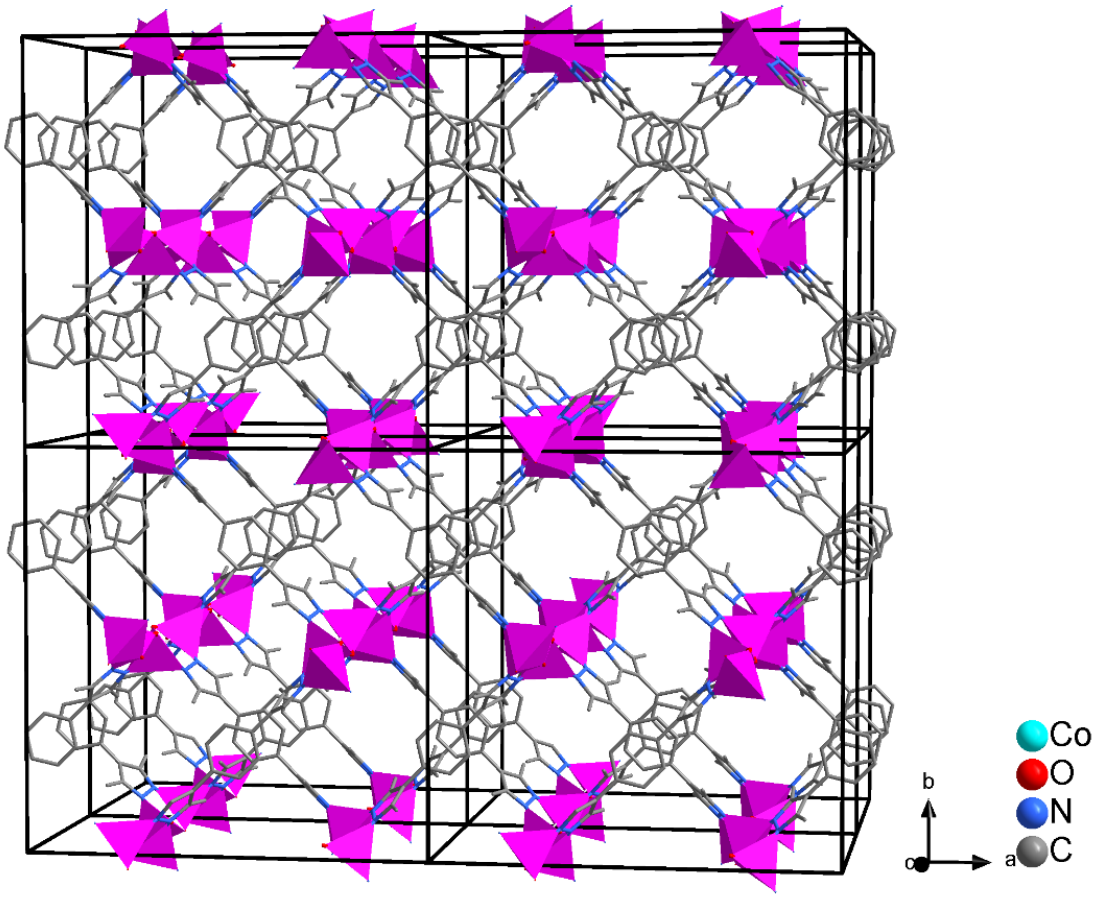


Abbildung 78 Kristall-Packungsplot von CFA-14.

Mit Hilfe der SQUEEZE-Software[198] wurde ein zugängliches Volumen von 954,5 $Å^3$ berechnet, was 17,9 % des Elementarzellenvolumens von CFA-14 darstellt (5320(6) $Å^3$).

Auch in MFU-2 (beschrieben in Abschnitt 2.3) liegen eindimensionale Kobalt(II)-Ketten aus tetraedrisch koordinierten Metallzentren und quadratische Kanäle entlang der c-Richtung vor. Bei genauerer Betrachtung der beiden Strukturen werden allerdings strukturelle Unterschiede zwischen MFU-2 und CFA-14 deutlich. Im Gegensatz zu CFA-14 liegen in MFU-2 keine Hydroxidbrücken zwischen den Metallzentren vor, die Co(II)-Ionen sind ausschließlich durch N-Donor-Atome von vier verschiedenen $dmpz^{2-}$ Liganden koordiniert. Außerdem ist das Netzwerk von MFU-2 nicht interpenetriert, während das Gerüst von CFA-14 zweifach interpenetriert ist.

Die kristallographischen Daten zur Strukturverfeinerung von CFA-14 sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von CFA-14.

	CFA-14
Empirische Formel	$C_{16}\ H_6\ Co_2\ F_{12}\ N_4\ O_2$
Formelgewicht	632,11
Temperatur	100 K
Strahlung, Wellenlänge	Synchrotron, 0,78201 Å
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/acd$, Nr. 142
Zellparameter	a = 20,3213(11) Å
	c = 12,4045(8) Å
Volumen	5122,5(6) $Å^3$
Z	8
Berechnete Dichte	1,639 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1,809 mm^{-1}
F(000)	2464
Kristallgröße	0,070 × 0,015 × 0,007 mm
Messbereich θ	4,370 ° bis 28,082 °
h,k,l-Bereich	$-24 \leq h \leq 22$,
	$-24 \leq k \leq 24$,
	$-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	16392
Unabhängige Reflexe	1170 [R(int) = 0,1739]
Vollständigkeit bis θ_{max}	98,8 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	1170 / 4 / 87
Goodness-of-fit gegen F^2	1,210
Finale R Indizes [I > 2σ (I)]	R_1 = 0,1254
R Indizes (aller Reflexe)	wR_2 = 0,3677
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,940 und -0,704 A^{-3}

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

Um Aussagen zur thermischen und strukturellen Stabilität von CFA-14 treffen zu können, wurden an der Probe temperaturabhängige XRD-Messungen und eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

Vor der Durchführung der TGA-Messung wurde die synthetisierte Probe abfiltriert, mit MeOH gewaschen und bei 100 °C für 4 h im Vakuum getrocknet. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass keine frei beweglichen Lösemittelmoleküle mehr in den Poren vorhanden sind. In Abbildung 79 ist die gemessene TGA-Kurve für CFA-14 unter Stickstoffstrom dargestellt. Zunächst ist die Masse von CFA-14 bis etwa 300 °C konstant, oberhalb davon beginnt die Zersetzung des Netzwerks.

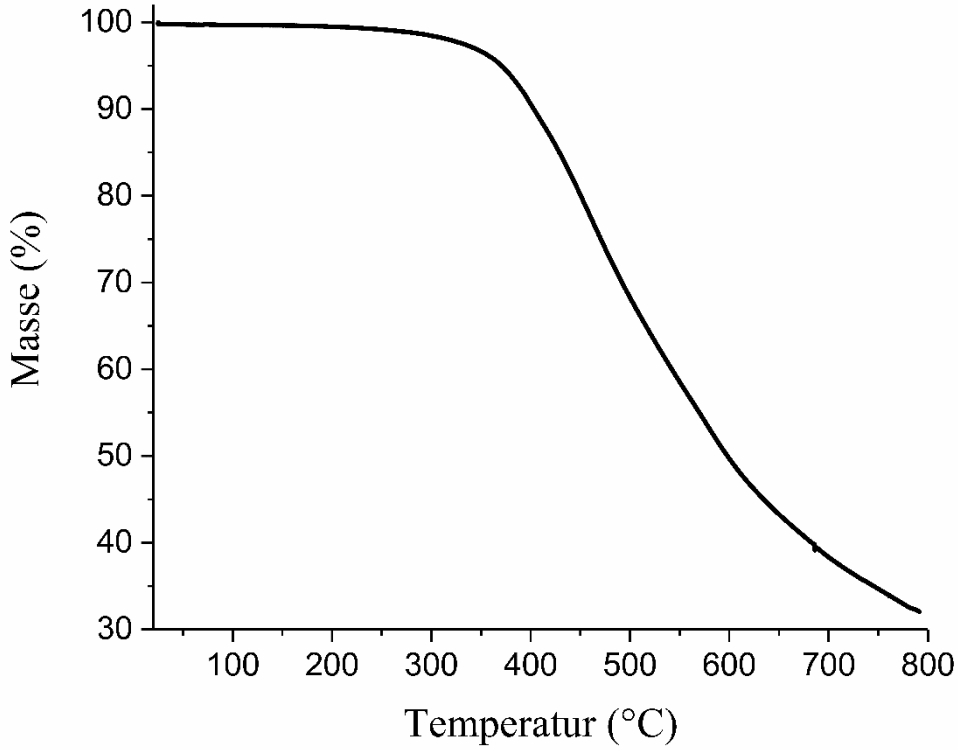


Abbildung 79 Thermogravimetrische Analyse von CFA-14 unter N_2-Atmosphäre.

Die gemessenen temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme von CFA-14 sind in Abbildung 80 dargestellt. Zusätzlich wurde ein auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse simuliertes XRD geplottet (schwarze Kurve). Beide Diffraktogramme sind identisch, womit sich eine Phasenreinheit der Probe bestätigt. Die temperaturabhängigen XRD-Messungen unterstreichen die Ergebnisse aus der TGA-Messung. CFA-14 ist bis 300 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität der Re-

flexe bei höheren 2Θ-Werten deutlich ab, was ein Hinweis darauf ist, dass die Fernordnung innerhalb der Kristallstruktur zerstört wird. Oberhalb von 350 °C zersetzt sich das Netzwerk komplett und es sind keine charakteristischen Reflexe mehr zu erkennen.

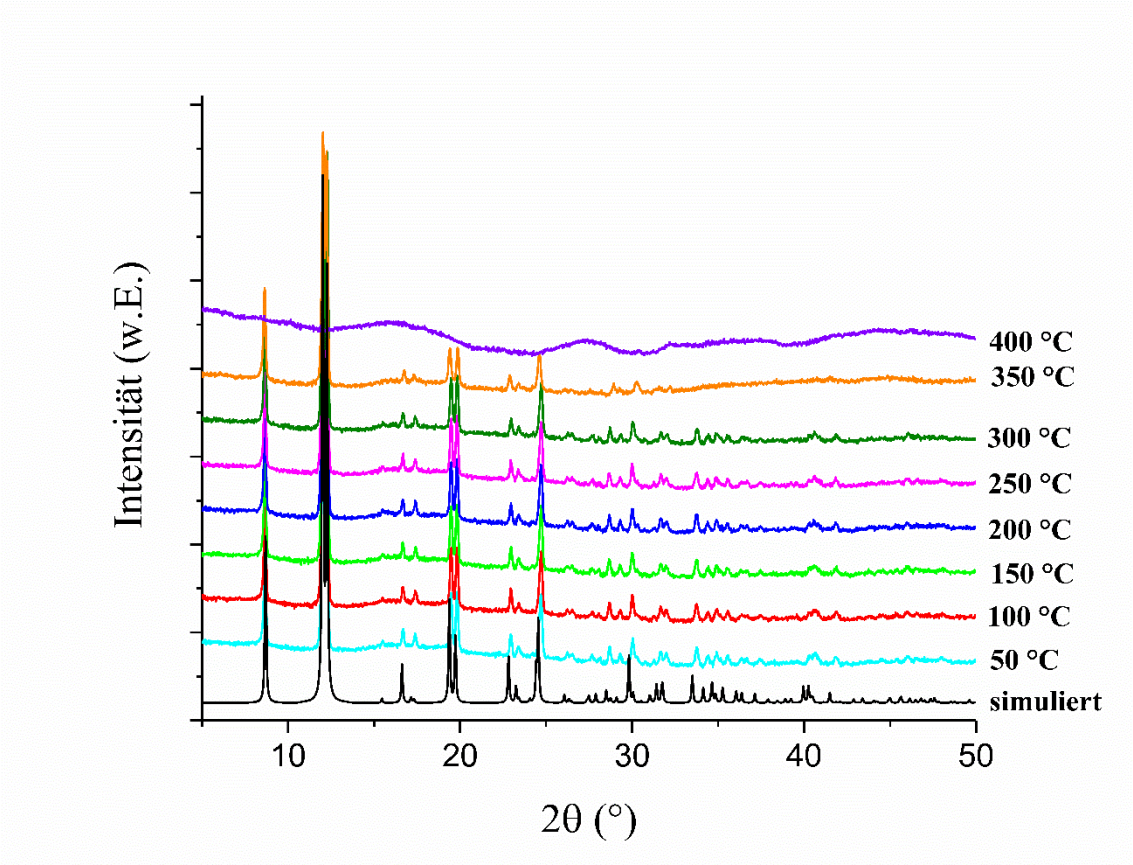


Abbildung 80 VTXRPDs von CFA-14 von 50 - 400 °C. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert.

Zusätzlich konnten die bei 50 °C gemessenen Daten indiziert werden. Daraus wurden mit Hilfe der DICVOL- und TREOR 90-Software Zellparameter bestimmt. Beide Programme schlagen ein ähnliches tetragonales Kristallsystem mit folgenden Zellparametern vor: a = b = 20,377 Å, c = 12,432 Å, V = 5162 Å^3 (DICVOL, M_{20} = 19,2, F_{20} = 36,7 (0,0053; 103)) und a = b = 20,391 Å, c = 12,434 Å, V = 5170 Å^3 (TREOR, M_{20} = 19, F_{20} = 35 (0,005304; 109)). Als mögliche Raumgruppe wird $I4_1/acd$ vorgeschlagen, was identisch mit der aus der Einkristallmessung bestimmten Raumgruppe ist.

Zur Untersuchung der Porositätseigenschaften von CFA-14 wurden Argon-Sorptionsisothermen bei 77 K aufgenommen. Vor der Messung wurden eingelagerte Lösemittelmoleküle bei 200 °C im Hochvakuum (18 h) entfernt.

In Abbildung 81 sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von CFA-14, gemessen bei 77 K, dargestellt. Die Probe zeigt den charakteristischen Verlauf der Isothermen vom Typ-I, welcher typisch für mikroporöse Materialien ist. CFA-14 hat ein Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0{,}99$ von 0,24 cm^3/g und ein Mikroporenvolumen, welches über die NLDFT-Methode ermittelt wurde, von 0,20 cm^3/g. Die BET-Oberfläche von CFA-14 wurde im Bereich von $p/p_0 = 0{,}003$-0,03 bestimmt und beträgt 567 m^2/g.

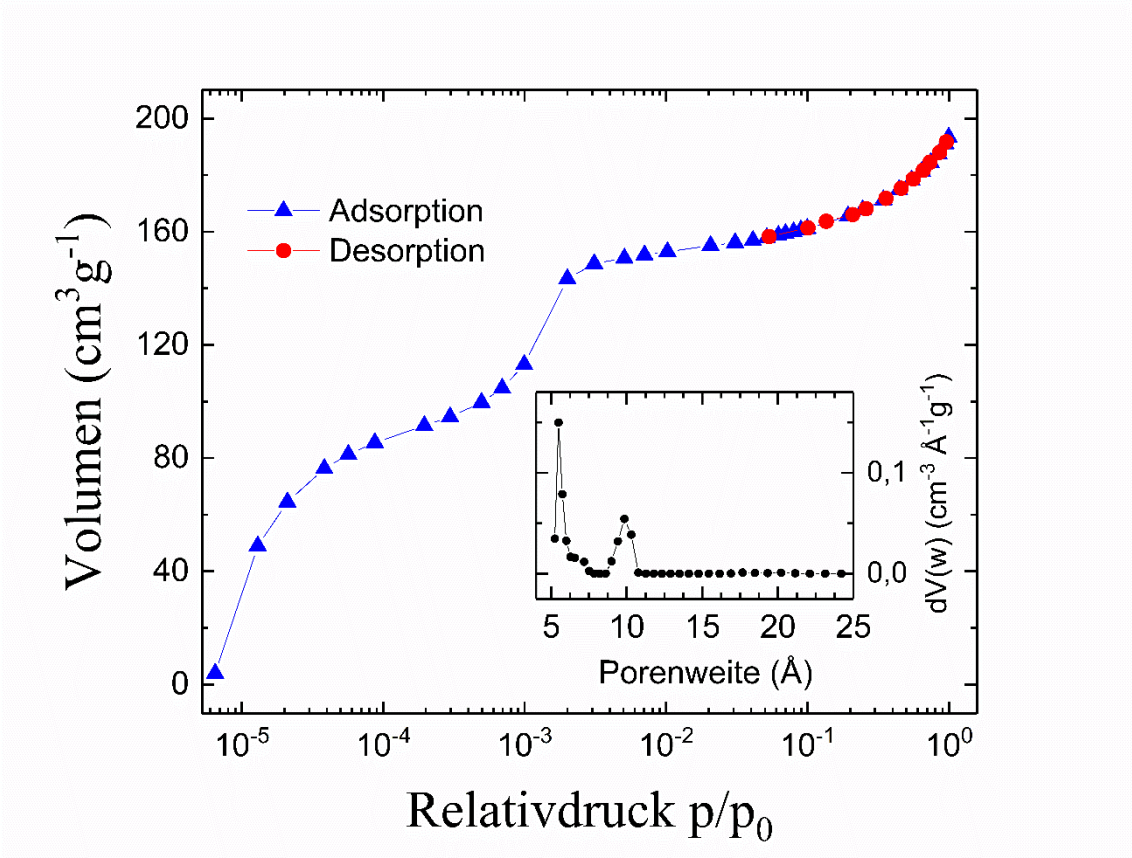


Abbildung 81 Argon-Adsorptions- (blau) und Desorptionsisothermen (rot) von CFA-14 bei 77 K. Das Insert zeigt die Porengrößenverteilung von CFA-14 (berechnet aus den Sorptionsdaten mittels NLDFT-Modell).

Des Weiteren wurde aus den Sorptionsdaten durch die NLDFT-Methode die Porengrößenverteilung von CFA-14 bestimmt (Abbildung 81, Insert). In der Verbindung liegen Mikroporen mit klardefinierten Durchmessern von 5,5 Å und 9,8 Å vor. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse überein.

Zur vollständigen Charakterisierung wurde die CO_2-Sorptionswärme von CFA-14 ermittelt. Hierfür wurden jeweils CO_2-Adsorptionsisothermen bei 223-273 K gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 82 dargestellt. Bei geringer Beladung

(< 0,3 mmol g^{-1}) von CFA-14 mit CO_2 nimmt die Sorptionswärme einen Wert von knapp 32 kJ/mol an, mit steigender Beladung sinkt der Wert der Sorptionswärme auf 26-27 kJ/mol. Typische Werte für CO_2-Sorptionswärmen an MOFs in der Literatur liegen zwischen 25-35 kJ/mol,[226] in Ausnahmefällen wurden Werte bis zu 90-96 kJ/mol erreicht.[227,228] In diesen Fällen ist das CO_2 allerdings so stark am Netzwerk gebunden, dass es nur entfernt werden kann, wenn dabei das MOF zerstört wird.

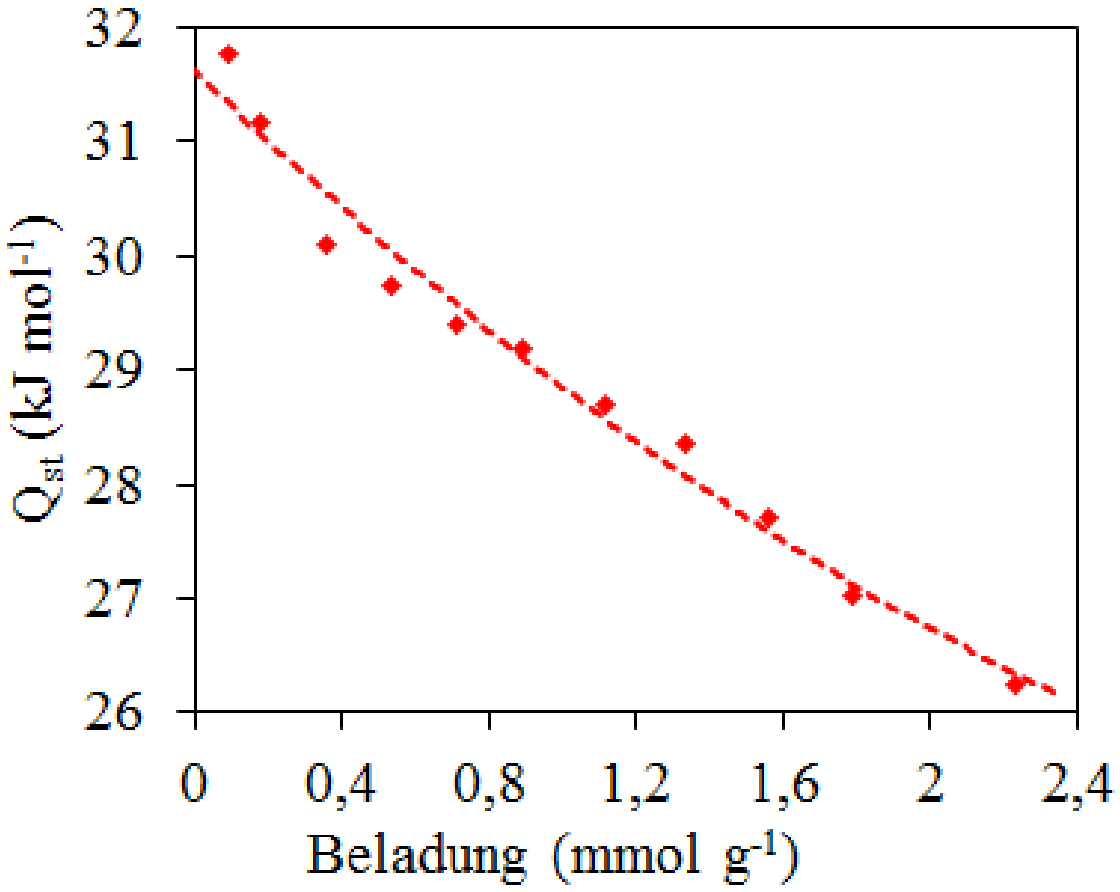


Abbildung 82 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO_2 in CFA-14.

Zur genaueren Untersuchung, ob es bei der Adsorption von Kohlenstoffdioxid in CFA-14 zur Ausbildung richtiger chemischer Bindungen kommt oder ob es sich ausschließlich um einen Physisorptionsprozess handelt, wurden DRIFT-Spektren aufgenommen. Hierfür wurde ein Bruker Equinox Infrarotspektrometer durch eine Praying-Mantis-Zelle mit Tieftemperatur-Reaktionskammer erweitert.

Die Probe wurde zunächst mit Kaliumbromid als Verdünnungsmaterial gemörsert. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe unter Stickstoff-Atmosphäre auf 150 °C erwärmt um adsorbierte Lösemittelmoleküle zu entfernen und anschließend ein FT-IR Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Dann wurde der Stickstoff in der Reakti-

onskammer durch CO_2-Gas ersetzt und ein weiteres Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise um jeweils 20 °C bis auf -60 °C reduziert und jeweils ein FT-IR-Spektrum unter CO_2-Gasatmosphäre gemessen. Bei -60 °C wurde der Gasfluss in der Reaktionskammer wieder auf Stickstoff umgestellt und anschließend erneut ein Spektrum aufgenommen.

Die aus DFT-Rechnungen ermittelten theoretischen Banden von freiem CO_2-Gas liegen bei 2366 cm^{-1}, 1318 cm^{-1} und 637 cm^{-1},[229] experimentell gemessen können die Banden leicht verschoben vorliegen. Würde das CO_2 an die OH^--Gruppen innerhalb von CFA-14 binden, würde es zur Ausbildung eines Hydrogencarbonats kommen. Literaturbekannte Verbindungen mit solchen Hydrogencarbonatspezies zeigen IR-Banden im Bereich von ~ 1650 cm^{-1}, ~ 1400-1500 cm^{-1} und ~ 1200 cm^{-1}.[230-232]

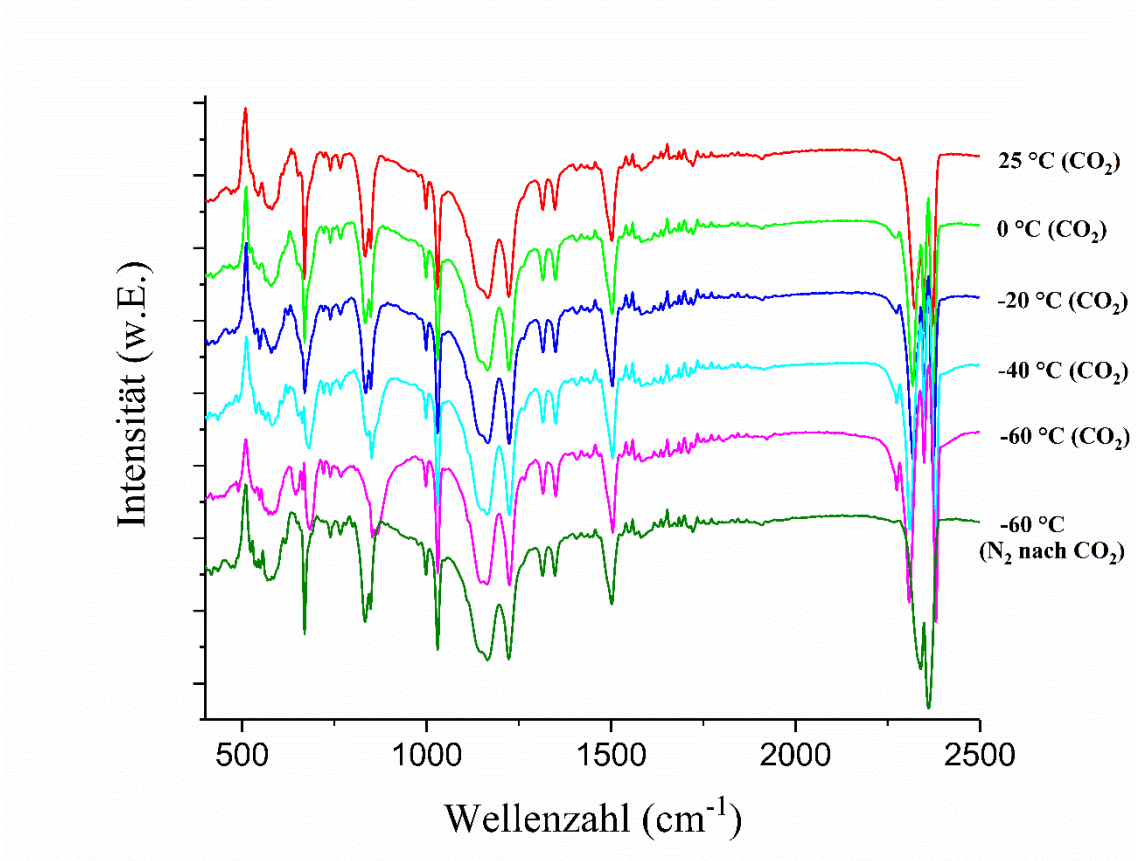


Abbildung 83 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-14 im Bereich von Raumtemperatur bis -60 °C unter CO_2-Atmosphäre und anschließendem Gaswechsel bei -60 °C auf N_2-Atmosphäre.

In Abbildung 83 sind die aufgenommenen DRIFT-IR-Spektren von CFA-14 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wird lediglich der Bereich von 400 – 2500 cm^{-1} abgebildet. Die vollständig abgebildeten Spektren von 400 – 2500 cm^{-1} befinden sich im An-

hang dieser Arbeit. Die Spektren in Abbildung 83 zeigen keine Banden die einer Hydrogencarbonatspezies zugeordnet werden können, es können lediglich die charakteristischen Banden von freiem CO_2 Gas beobachtet werden. Folglich liegen ausschließlich physikalische Wechselwirkungen zwischen CO_2 und CFA-14 vor, es kommt nicht zur Ausbildung von chemischen Bindungen und somit auch nicht zur Chemisorption von CO_2 an CFA-14. Sowohl die Metallzentren als auch die OH^--Gruppen innerhalb des Netzwerks von CFA-14 werden stark abgeschirmt durch die CF_3-Reste des Liganden, wodurch beide nicht frei zugänglich sind. Es ist also keine Chemisorption von CO_2 an CFA-14 möglich, das Gas kann ausschließlich physisorbiert werden.

Um die magnetischen Eigenschaften von CFA-14 zu untersuchen, wurde die Magnetisierbarkeit einer polykristallinen Probe in einem äußeren Magnetfeld ermittelt. Hierbei wurden bei Feldern von H = 1, 10 bzw. 50 kOe jeweils die Messdaten im Bereich von 1,8 bis 400 K aufgenommen. Zusätzlich wurde die feldabhängige Magnetisierung von CFA-14 bei verschiedenen Temperaturen (2, 5, 10 bzw. 300 K) und Feldern von $-50 < H < 50$ kOe bestimmt. Die daraus resultierten Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt und diskutiert.

Der obere Graph in Abbildung 84 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität bei einem angelegten Magnetfeld H = 10 kOe in einem Temperaturbereich von 1,8-400 K. Die molare Suszeptibilität χ wird wie folgt berechnet:

$$\chi = \frac{M(T)}{H}$$

Der zugehörige χT-Plot ist in der unteren Grafik in Abbildung 84 dargestellt. CFA-14 zeigt eine maximale magnetische Suszeptibilität bei etwa 65 K. Oberhalb davon nimmt die Suszeptibilität mit steigender Temperatur kontinuierlich ab und unterhalb von 65 K nimmt sie zunächst ab, steigt jedoch unterhalb von etwa 20 K wieder stark an, je niedriger die Temperatur wird. Der χT-Plot fällt mit abnehmender Temperatur monoton ab. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine dominant antiferromagnetische Wechselwirkung.

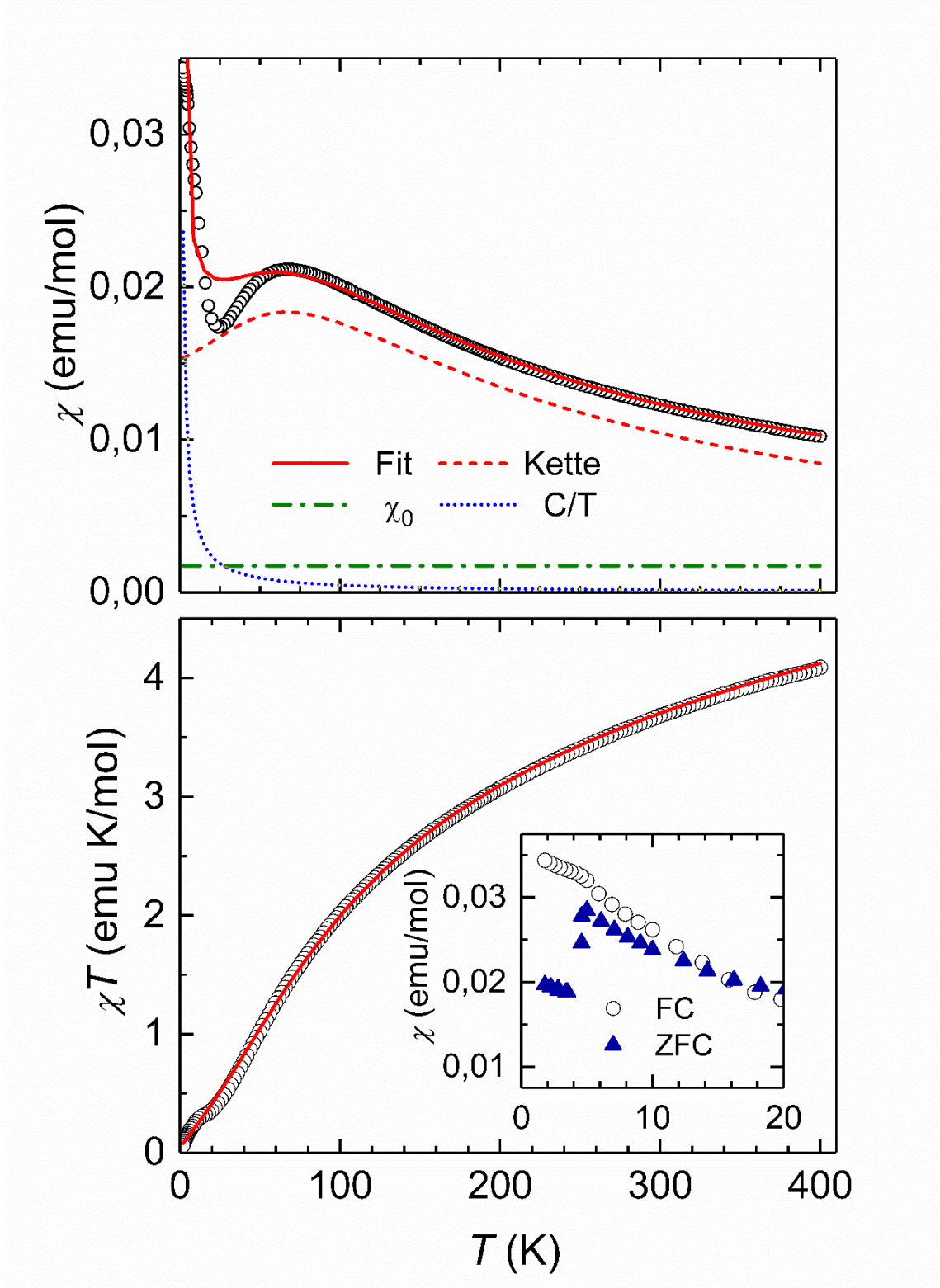


Abbildung 84 Oben: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von CFA-14; Unten: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mal Temperatur von CFA-14; Insert unten: Vergrößerte Darstellung des Bereichs unterhalb von 20 K.

In Abbildung 85 ist die feldabhängige Magnetisierung von CFA-14, gemessen bei verschiedenen Temperaturen (2, 5, 10, 300 K), dargestellt. Bei allen gezeigten Messkurven ist zunächst ein steiler Anstieg der Magnetisierung bei schwachen Feldern erkennbar. Bei höheren Feldern verläuft die Magnetisierung nahezu linear mit einer deutlich geringeren Steigung. Der steile Anstieg bei schwachen Feldern, welcher sogar bei Raumtemperatur beobachtet werden kann, resultiert aus einer geringen Menge an ferromagnetischen Verunreinigungen in der Probe. Diese Verunreinigungen verursachen einen rasch gesättigten Brillouin-ähnlichen Beitrag mit einer Größenordnung von 10^{-2} μ_B pro Formeleinheit. Vermutlich handelt es sich hierbei um Kobaltcluster, welche aufgrund ihrer geringen Menge (< 1 %) nicht durch Röntgendiffraktometrie detektierbar sind.

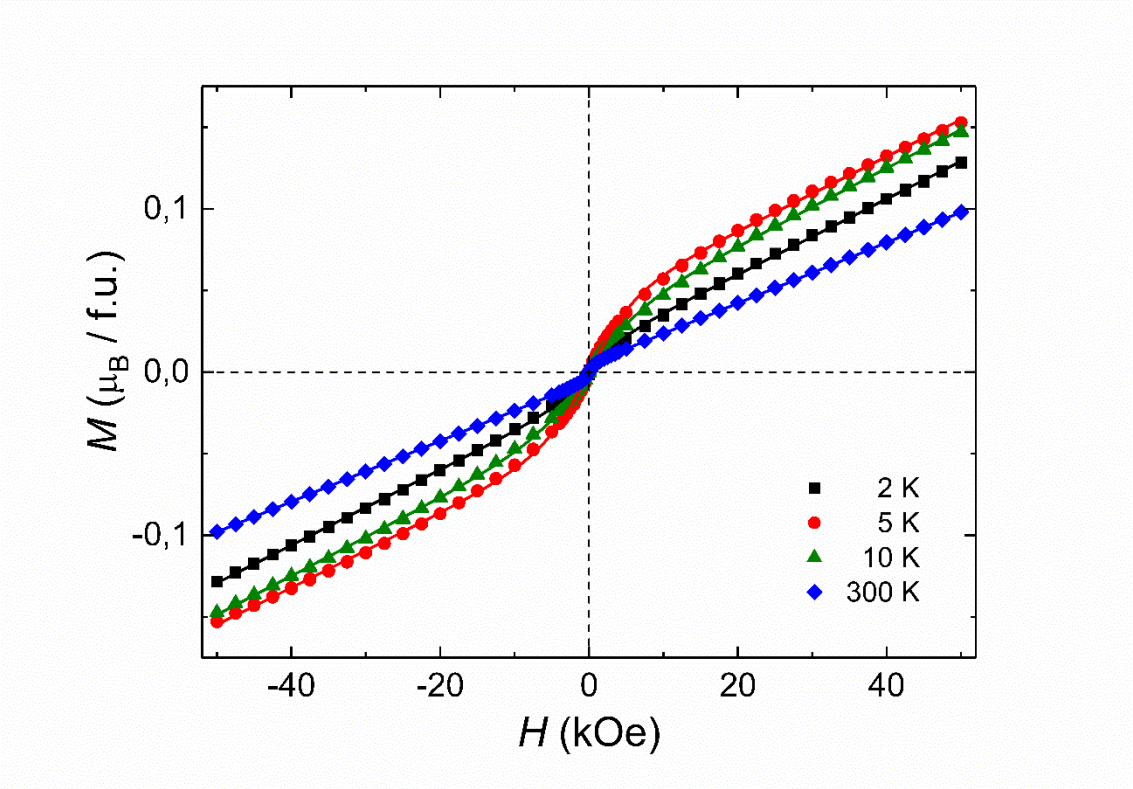


Abbildung 85 Feldabhängige Magnetisierung von CFA-14 gemessen bei verschiedenen Temperaturen.

Das Insert im unteren Graph in Abbildung 84 zeigt die vergrößerte Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von CFA-14 unterhalb von 20 K. Hierbei wurde die Probe sowohl unter Feld gekühlten Bedingungen (field-cooled; kurz: FC) als auch unter Nullfeld-Bedingungen (zero-field-cooled; kurz: ZFC) untersucht. Die Feldstärke betrug dabei 10 kOe. Die Messkurve der im Nullfeld aufgenommenen Daten zeigt unterhalb von 5 K einen deutlichen Knick, welcher charakteristisch für einen antiferromagnetischen Übergang ist. Diese Beobachtungen stimmen überein mit den Er-

gebnissen aus den Messungen der feldabhängigen Magnetisierung von CFA-14. Die aufgenommene Messkurve bei 2 K (schwarze Kurve in Abbildung 85) hat im Vergleich zu den Daten von 5 K (rote Kurve in Abbildung 85) eine geringere Steigung. Diese Daten wurden ebenfalls unter Nullfeld-Bedingungen gemessen.

Zur genaueren Analyse der magnetischen Daten müssen die Metallzentren von CFA-14 genau untersucht werden. In der Struktur von CFA-14 liegen tetraedrisch koordinierte Co^{2+}-Ionen mit einer $3d^7$ Elektronenkonfiguration vor, woraus sich ein Spin von s = 3/2 ergibt. Entlang der c-Achse bilden die Co^{2+}-Ionen eindimensionale Ketten aus. Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität oberhalb von 20 K mit dem Maximum bei 65 K erinnert stark an das temperaturabhängige Verhalten von antiferromagnetischen linearen Spin-Ketten. Aus diesem Grund wurden die Daten der Suszeptibilitätsmessungen von CFA-14 in Anlehnung an lineare Spin-Ketten mittels folgendem Hamiltonian beschrieben:

$$H = -2J \sum_{i=1}^{N} S_i S_{i+1} - g\mu_B \sum_{i=1}^{N} H S_i$$

Der erste Term in der Gleichung beschreibt dabei die Austauschkopplung (J) zwischen zwei benachbarten Spins S_i und S_{i+1} im Kristallgitter. Der zweite Term beschreibt die Zeeman Energie im externen Magnetfeld H. Im klassischen Grenzfall wird die Suszeptibilität eines antiferromagnetischen Austauschs durch folgende Gleichung beschrieben[233]:

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B T} \frac{1+u}{1-u}$$

$$u = \coth\left[\frac{2JS(S+1)}{k_B T}\right] - k_B T / 2JS(S+1)$$

Im nächsten Schritt wurde versucht einen Fit für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu berechnen. Hierfür wurde die Gleichung der Suszeptibilität eines antiferromagnetischen Austauschs verwendet und durch einen Curie-Beitrag von $\chi_{imp} = C/T$ (resultiert aus Spins von möglichen Verunreinigungen) und einen temperaturunabhängigen Beitrag χ_0, welcher verantwortlich ist für einen möglichen Diamagnetismus (< 0) oder temperaturunabhängigen Paramagnetismus (> 0) wie beispielsweise van-Vleck Beiträge (> 0), ergänzt. Der berechnete Fit ist als rote durchgezogene Linie in Abbildung 84 oben dargestellt, zusätzlich wurden auch die einzelnen Beiträge der Suszeptibi-

lität des Modells einer linearen Kette (gestrichelte rote Linie) sowie von χ_0 (gestrichelte grüne Linie) und χ_{imp} (gestrichelte blaue Linie) dargestellt.

Oberhalb von 40 K stimmt die Fitkurve gut mit den experimentellen Daten überein. Bei niedrigeren Temperaturen kommt es allerdings zu teilweise deutlichen Abweichungen. Das Minimum bei 23 K ist im Fit weniger ausgeprägt, außerdem zeigt er eine stärkere Abweichung vom Curie-Gesetz als die experimentellen Daten. Hierbei muss beachtet werden, dass die Formel zur Berechnung der Suszeptibilität für die lineare Spin-Kette anhand einer Annäherung im Hochtemperaturbereich ($T > J/k_B$) hergeleitet wurde und somit nicht erwartet werden kann, dass diese im Detail bei niedrigen Temperaturen passend ist. Der erzeugte Fit ist somit vor allem für den Bereich des Maximums der Suszeptibilität und für den Verlauf im Bereich höherer Temperaturen absolut zufriedenstellend. Es wurde außerdem versucht den Curie-Beitrag χ_{imp} durch das Hinzufügen einer Curie-Weiss-Temperatur als weiteren Fit-Parameter noch besser an die experimentellen Daten des Tieftemperaturbereichs anzugleichen, was jedoch erfolglos blieb. Aus dieser Beobachtung konnte geschlossen werden, dass der Anstieg der Suszeptibilität bei kleinen Temperaturen nicht nur aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen verursacht wird, sondern vielmehr auch intrinsischer Herkunft zu seinen scheint.

Aus den Messdaten der Suszeptibilität lässt sich mittels des linearen Ketten-Modells ein g-Faktor von 2,13 und ein antiferromagnetischer Austausch J/k_B = -18,5 K bestimmen. Der g-Wert ist im Vergleich zum spin-only-Wert von 2 leicht erhöht. Diese Erhöhung kommt aufgrund von Spin-Orbit-Kopplungen zustande, welche charakteristisch für Ionen mit mehr als halb vollen 3d-Schalen und tetraedrischen Ligandenfeldern sind.[234] Bei einer Feldstärke von 10 kOe beträgt der temperaturunabhängige Beitrag χ_0 = 0,00173 emu mol^{-1} (C = 0,47 emuK/mol) und wird vor allem durch die oben genannte geringe Menge an ferromagnetischen Verunreinigungen verursacht. Um diese Annahme zu bestätigen wurde zum Vergleich eine weitere Suszeptibilitätsmessung in einem externen Magnetfeld mit einer Stärke von 1 kOe durchgeführt. Aus den Daten dieser Messung ergibt sich ein etwa zehnmal höherer temperaturunabhängiger Beitrag von χ_0 = 0,0156 emu mol^{-1}.

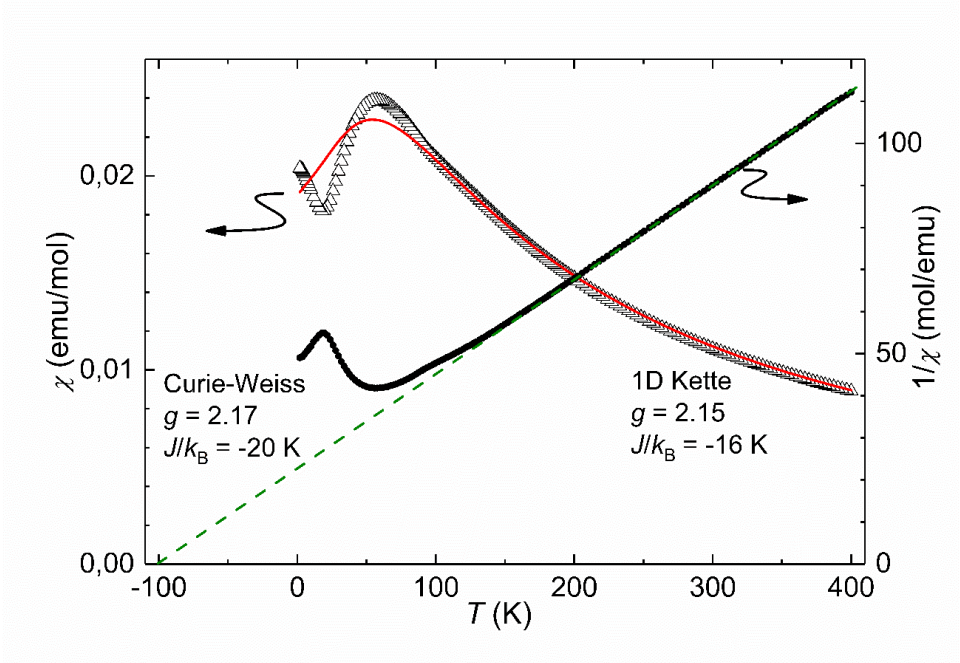


Abbildung 86 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (linke Achse) und der inversen Suszeptibilität (rechte Achse) von CFA-14 im Bereich von 1,8-400 K und einem magnetischen Feld von H = 50 kOe.

Um die relative Größenordnung des ferromagnetischen Beitrags so stark wie möglich zu reduzieren, wurde die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zusätzlich beim stärksten anlegbaren Feld (50 kOe) untersucht. In Abbildung 86 sind sowohl die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (linke Achse) als auch die der inversen Suszeptibilität (rechten Achse) dargestellt. Auch hier konnte die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wieder sehr gut durch das Modell der klassischen eindimensionalen Spin-Kette beschrieben werden. Der temperaturunabhängige Term χ_0 würde in einem starken Feld von 50 kOe negativ werden, da in diesem Fall der diamagnetische Beitrag mögliche paramagnetische van-Vleck Beiträge überwiegen würde. Aus diesem Grund wurde in der in Abbildung 86 rot dargestellten Fitkurve $\chi_0 = 0$ festgelegt. Daraus ergibt sich dann ein g-Faktor von 2,15 und ein antiferromagnetischer Austausch J/k_B = -16 K.

Alternativ können die Daten der inversen Suszeptibilität (rechte Achse) bei höheren Temperaturen auch durch einen Fit des Curie-Weiss-Gesetzes ermittelt werden. Der Fit ist als grüne Kurve in Abbildung 86 dargestellt. Mit der Annahme $1/\chi \sim T\text{-}\Theta$ ergibt sich ein g-Faktor von 2,17 und eine Curie-Weiss-Temperatur von Θ = -100 K. Die zugehörige Austauschkonstante J/k_B = -20 K wurde dabei aus der Molekularfeldtheorie $3k_B\Theta = 2ZJS(S+1)$ mit Hilfe der Curie-Weiss-Temperatur und Z = 2 nächste Nachbarn (basie-

rend auf dem Hamiltonian der linearen Spinkette im vorangegangenen Abschnitt) abgeschätzt.

Aus den beiden Fitkurven ergibt sich somit insgesamt ein durchschnittlicher g-Faktor von g = 2,15(2) und eine mittlere Austauschkonstante J/k_B = -18(2) K.

Der Vollständigkeit halber wurde die feldabhängige Magnetisierung aus Abbildung 85 bei 300 K mit der Curie-Weiss-Temperatur von Θ = -100 K analog ausgewertet. Daraus ergibt sich ein g-Faktor von g = 2,11. Dieser g-Wert liegt etwas unter dem Durchschnittswert der aus den einzelnen temperaturabhängigen Suszeptibilitäten ermittelt wurde. Diese Beobachtung ist jedoch übereinstimmend mit der Beobachtung, dass bei starken Magnetfeldern der Diamagnetismus allen anderen temperaturunabhängigen Beiträgen zur Suszeptibilität überwiegt. Folglich wird die Steigung der Magnetisierung durch den diamagnetischen Beitrag kleiner was einen niedrigeren g-Wert zur Folge hat.

Abschließend werden die Ergebnisse der magnetischen Messungen in diesem Abschnitt noch mit dem literaturbekannten kobalthaltigen MOF $Na_2Co_2(ox)_3(H_2O)_2$ verglichen.[235] Das MOF weist eine seltene leiterförmige Struktur auf und zeigt ebenfalls antiferromagnetische Eigenschaften. Die temperaturabhängige Suszeptibilität von $Na_2Co_2(ox)_3(H_2O)_2$ zeigt ein ähnliches breites Maximum wie es auch bei CFA-14 beobachtet wurde. Ein solches Maximum deutet auf das Auftreten antiferromagnetischer Korrelationen kurzer Reichweite innerhalb der Ketten hin, welche dafür verantwortlich sind, dass die Suszeptibilität zu niedrigeren Temperaturen hin unterdrückt wird. Auf den ersten Blick könnte vermutet werden, dass die Zunahme der magnetischen Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 25 K aufgrund von Spins an den Kettenenden oder durch Defekte zustande kommt, was ein Curie-ähnliches Verhalten bei niedrigen Temperaturen zur Folge hätte. Die starken Abweichungen des zugehörigen Fits von den experimentellen Daten wiederlegen jedoch diese Vermutung.

Die Ausbildung der antiferromagnetischen Ordnung bei etwa T_N = 5 K lässt sich potentiell durch die graduelle Ausbildung der Fernordnung entlang der Ketten bereits oberhalb von T_N erklären. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wurde auch in der Verbindung $LiCuVO_4$ beobachtet, welche ebenfalls aus Spin-Ketten aufgebaut ist.[236,237] Unterhalb von 2 K kann bei $LiCuVO_4$ die Ausbildung von einer dreidimensionalen Spiral-Spin-Struktur beobachtet werden. Allerdings konnte aus den Daten von antiferromagnetischen Resonanzmessungen gefolgert werden, dass die spiralförmige Ordnung entlang einzelner Ketten schon bei deutlich höheren Temperaturen eintritt,

da der charakteristische Resonanzmodus bereits bei 12 K aufgeklärt werden konnte.[237] Tatsächlich decken sich diese Ergebnisse auch mit dem beobachteten Anstieg der Suszeptibilität von $LiCuVO_4$ bei niedrigen Temperaturen. Verantwortlich für die Ausbildung der komplexen antiferromagnetischen Struktur in $LiCuVO_4$ ist laut den Autoren das Phänomen der sogenannten „magnetischen Frustration“. Im Gegensatz dazu könnte die spiralartige antiferromagnetische Struktur in CFA-14 aufgrund einer chiralen Kupplungsgeometrie durch OH-Brücken zwischen den Co^{2+}-Ionen induziert werden.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von CFA-14 wurden Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 87). Nach der Anregung mit UV-Licht (λ_{Ex} = 310 nm) zeigt das MOF eine breite Emission im sichtbaren Bereich zwischen 350 nm bis 400 nm mit einer maximalen Emission bei 360 nm. Die Emissionsbande des Liganden (ausführlich diskutiert in Kapitel 3.2.3) verschwindet. Die beobachtete Emission kommt vermutlich durch Ladungsübertragungen vom Liganden auf die Metallzentren (LMCT-Übergang) zustande. In der Literatur gibt es verschiedene Beispiele von MOFs und Koordinationspolymeren die ähnliche LMCT-Übergänge zeigen.[238,239]

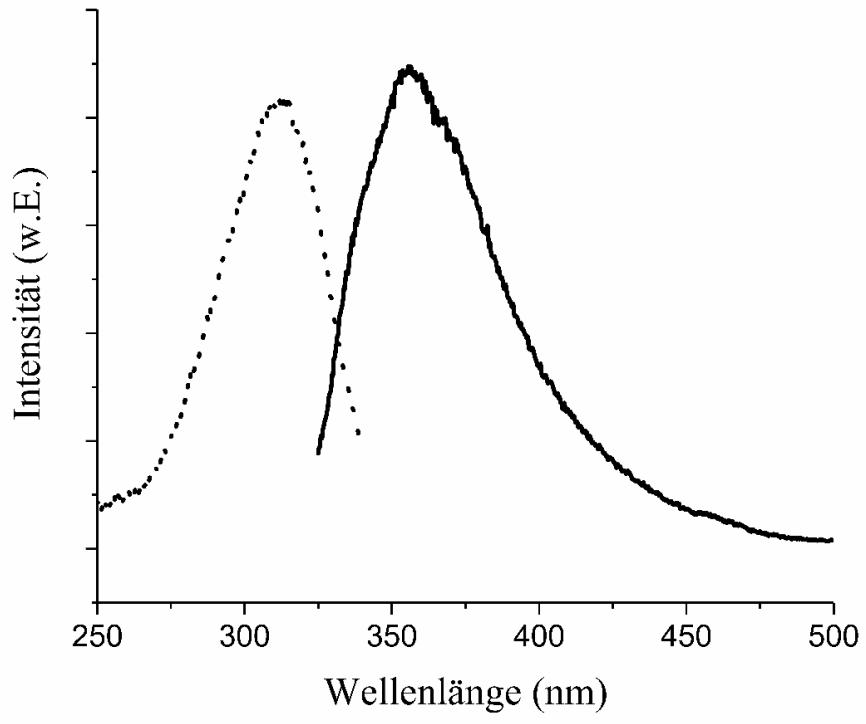


Abbildung 87 Festkörper Photolumineszenzspektren von CFA-14 bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 310 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 360 nm).

Die kräftig violette Farbe von CFA-14 ist ein starker Hinweis darauf, dass in dem Netzwerk tetraedrisch koordinierte Co(II)-Zentren vorliegen. Zur Aufklärung der Koordinationsumgebung der Co(II)-Zentren wurde ein Festkörper UV-Vis-Spektrum gemessen und anschließend mit den Spektren von verschiedenen anderen publizierten Co(II)-haltigen MOFs der Arbeitsgruppe Volkmer der Universität Augsburg verglichen. Die Kubelka-Munk transformierten Spektren von CFA-14, MFU-2, Co-MFU-4 und Co-MFU-4*l* sind in Abbildung 88 zusammengefasst. Alle Proben zeigen im sichtbaren Bereich bei etwa 550 nm eine aufgespaltete Absorptionsbande. Diese Bande ist charakteristisch für tetraedrisch koordinierte Co(II)-Ionen und resultiert aus dem erlaubten d-d Valenzelektronenübergang $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$.

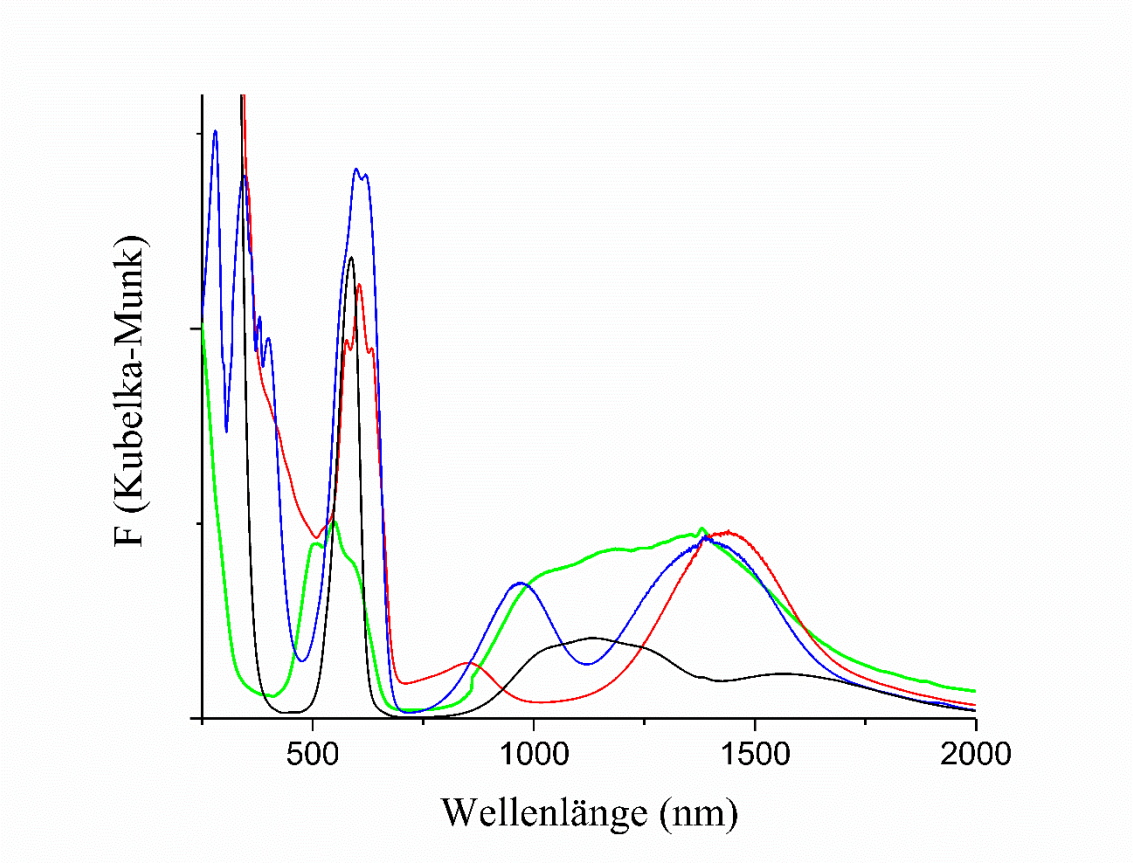


Abbildung 88 UV-Vis-Spektren verschiedener kobalthaltiger MOFs bei Raumtemperatur. Grün: CFA-14; Schwarz: MFU-2; Rot: Co-MFU-4*l*; blau: Co-MFU-4.

4.2.3.3 Zusammenfassung

Die Metall-organische Gerüstverbindung CFA-14 stellt das erste kobalthaltige FMOF dar, welches in der Arbeitsgruppe synthetisiert wurde. CFA-14 bildet sich aus dem organischen Ligand H_2-tfpb und Kobaltnitrat Hexahydrat in Methanol unter Zugabe von 2,6-Lutidin mittels solvothermaler Synthese im Heizblock.

Leider waren die synthetisierten Einkristalle des Netzwerks CFA-14 allesamt sehr klein. Die größten linsenförmigen Kristalle von CFA-14 hatten zwar eine Länge von 35 µm, jedoch waren sie aufgrund ihrer Form nur maximal 10 µm breit. Verschiedenste Versuche die Synthesebedingungen zu optimieren und somit größere Einkristalle mit höherer Streukraft zu erzeugen blieben ohne Erfolg. Zunächst wurde versucht, CFA-14 mittels Röntgenstrahlung am Einkristalldiffraktometer der Universität Augsburg zu vermessen. Die Kristalle streuten allerdings sehr schwach, weshalb keine Aufnahme eines vollständigen Datensatzes möglich war. Zur Aufklärung der Struktur wurde deshalb ein Datensatz eines CFA-14 Kristalls mittels Synchrotronstrahlung aufgenommen, aus welchem schließlich die Struktur vollständig gelöst werden konnte.

CFA-14 kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142) und besteht aus einer zweifach interpenetrierten, dreidimensionalen, mikroporösen Struktur. Eine Besonderheit stellen die eindimensionalen Ketten aus Co(II)-Ionen, welche jeweils durch Hydroxidreste und organische $tfpb^{2-}$-Liganden miteinander verbrückt sind und entlang der c-Achse verlaufen, dar. Entlang dieser Achse bildet CFA-14 außerdem stark hydrophobe, quadratische Kanäle aus. Der größte berechnete Porendurchmesser beträgt 4,5 Å.

Die Struktur von CFA-14 weist einige Ähnlichkeiten zu MFU-2 auf. Beide MOFs besitzen eindimensionale Kobalt(II)-Ketten aus tetraedrisch koordinierten Metallzentren und quadratische Kanäle entlang der c-Achse. Bei genauerer Betrachtung der beiden Strukturen werden allerdings strukturelle Unterschiede zwischen MFU-2 und CFA-14 deutlich. Im Gegensatz zu CFA-14 liegen in MFU-2 keine Hydroxidbrücken zwischen den Metallzentren vor, die Co(II)-Ionen sind ausschließlich durch N-Donor-Atome von vier verschiedenen $dmpz^{2-}$-Liganden koordiniert. Außerdem ist das Netzwerk von MFU-2 nicht interpenetriert, während das Gerüst von CFA-14 zweifach interpenetriert ist.

CFA-14 ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst oberhalb von 300 °C. Durchgeführte Sorptionsmessungen ergaben, dass das MOF eine permanente Porosität von fast 570 m^2g^{-1} und eine CO_2-Sorptionswärme von knapp 32 kJ mol^{-1} aufweist.

Zu den Besonderheiten von CFA-14 zählen zum einen die ausgeprägten Photolumineszenzeigenschaften und zum anderen die interessanten magnetischen Eigenschaften. Vor allem letztere wurden im Rahmen dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Mittels SQUID-Messungen konnte gezeigt werden, dass CFA-14 oberhalb von 25 K als linearer, kettenförmiger Antiferromagnet beschrieben werden kann. Bei sehr niedrigen Tem-

peraturen bildet sich eine antiferromagnetische Fernordnung aus. Als Ursache für dieses ungewöhnliche magnetische Verhalten wird vermutet, dass die spiralartige antiferromagnetische Struktur in CFA-14 aufgrund einer chiralen Kupplungsgeometrie durch OH-Brücken zwischen den Co^{2+}-Ionen induziert wird.

Eine noch detailliertere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften war aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht möglich. Um die magnetische Struktur von CFA-14 vollständig zu untersuchen, könnten im Rahmen weiterer Projekte beispielsweise Neutronenbeugungsexperimente an der Verbindung durchgeführt werden.

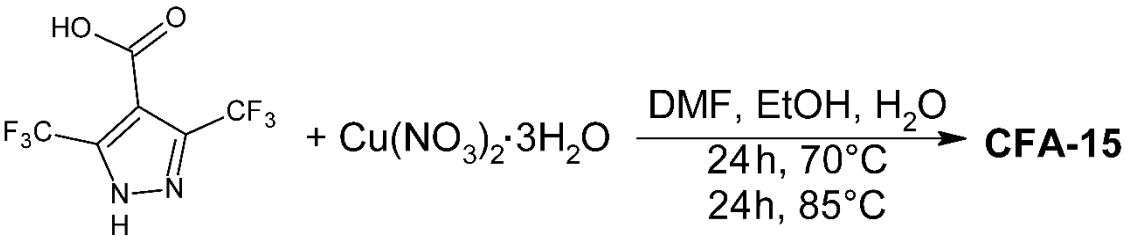
4.2.4 Coordination Framework Augsburg University-15 (CFA-15)

Das kristalline Netzwerk CFA-15 wird aus dem organischen Ligand H_2-tfpc und Kupfernitrat in einem Lösemittelgemisch aus DMF, EtOH und Wasser synthetisiert. Im Folgenden wird die Synthese des MOFs beschrieben, anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung der Struktur und eine Charakterisierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Daten wurden teilweise aus der veröffentlichten Literatur zu CFA-15 entnommen.[194]

4.2.4.1 Synthese von CFA-15

Das Netzwerk CFA-15 wird durch solvothermale Synthese im Heizblock hergestellt (Schema 7). Hierfür wird der organische Ligand H_2-tfpc zusammen mit Kupfernitrat Trihydrat in einem Gemisch aus DMF, EtOH und H_2O (1:1:1) gelöst und nach kurzem Rühren in einem verschlossenen Röhrchen zunächst für einen Tag bei 70 °C und anschließend für weitere 24 Stunden bei 85 °C in einem Heizblock gehalten. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit DMF, Wasser und EtOH gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60 %.

Direkt nach der Synthese enthält die Gerüstverbindung koordinierte DMF-Moleküle. Es ist möglich diese DMF-Moleküle durch thermische Behandlung zu entfernen und somit eine aktivierte Probe mit zugänglichen, ungesättigten und gleichzeitig reaktiven Metallzentren zu generieren. Eine detaillierte Vorschrift zur Aktivierung des MOFs ist dem folgenden Abschnitt über die Charakterisierung von CFA-15 (Kapitel 4.2.4.2) zu entnehmen.



Schema 7 Syntheseschema von CFA-15.

4.2.4.2 Charakterisierung von CFA-15

Die solvothermale Synthese von Kupfernitrat mit dem Liganden H_2-tfpc in einem Lösemittelgemisch aus DMF, EtOH und H_2O bei 85 °C führt zur Ausbildung von blauen Blockkristallen (Abbildung 89a). Diese sind teilweise allerdings stark verwachsen. Wird das Reaktionsgemisch zunächst für 24 Stunden bei 70 °C gehalten, anschließend auf 85 °C erwärmt und auf dieser Temperatur für weitere 24 Stunden gehalten, dann können dadurch Einkristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 40 µm synthetisiert werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass das Netzwerk auch nach dem Entfernen des freien Lösemittels aus den Poren weiterhin intakt ist und keine Risse oder Bruchstellen aufweist (Abbildung 89b).

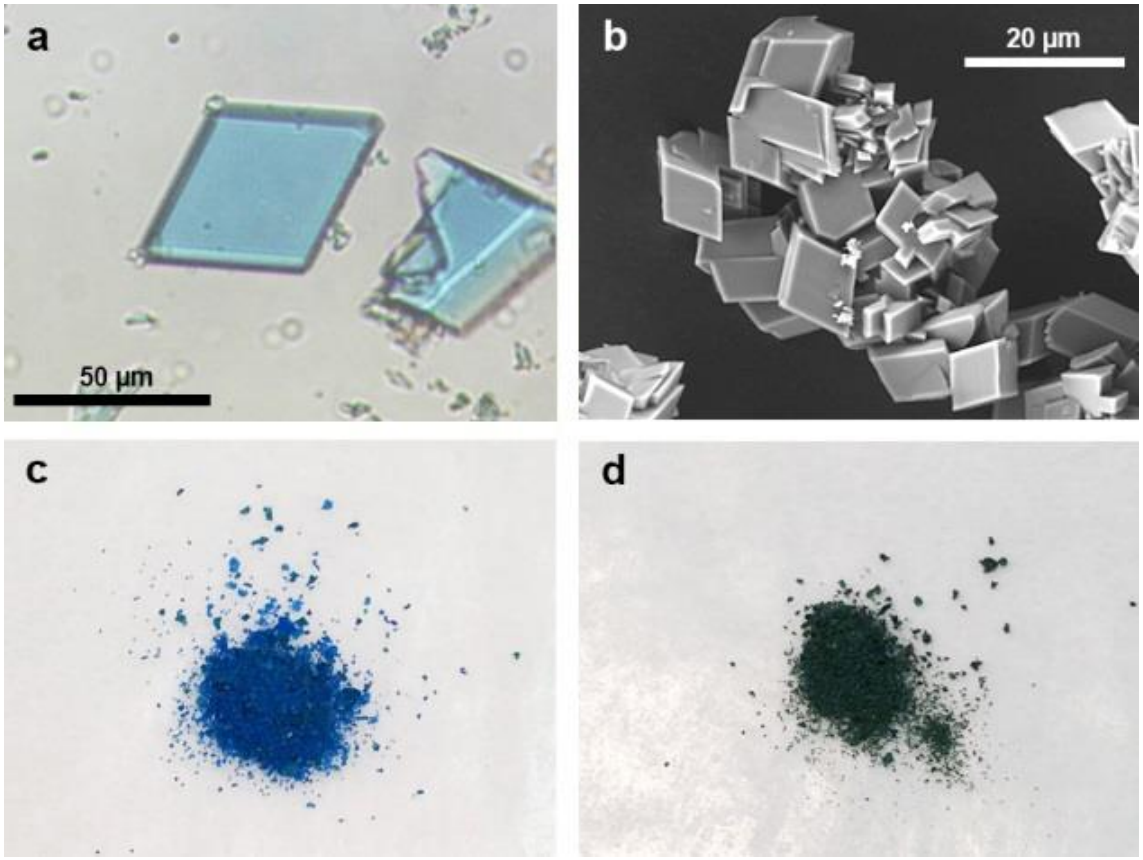


Abbildung 89 (a) Lichtmikroskopaufnahme von CFA-15; (b) Elektronenmikroskopaufnahme von CFA-15; (c) Pulverprobe von frisch synthetisiertem CFA-15; (d) Pulverprobe von aktiviertem CFA-15.

Zur Lösung der Kristallstruktur von CFA-15 wurde ein Einkristall aus einer frisch synthetisierten Probe entnommen, in LV CryoOil^{TM} überführt und am Lichtmikroskop gepickt. Anschließend wurde daran eine Röntgen-Strukturanalyse an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer bei 268 K durchgeführt. Die Struktur wurde mit dem

Bruker SHELXTL Software-Paket[210] über die direkte Methode gelöst und anschließend mit SHELXL[211] verfeinert. Sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden für das CFA-15 Netzwerk mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass CFA-15 im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $C2$ (Nr. 5) auskristallisiert und die Zusammensetzung $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$ aufweist. Die asymmetrische Einheit von CFA-15 besteht aus zwei Kupferatomen, einem $tfpc^{2-}$-Liganden, einem DMF-Molekül und einer OH-Gruppe. Die DMF-Moleküle sind in axialer Position an die Kupferzentren der Cu1-Atome gebunden. Zur Verdeutlichung wurde ein ORTEP-Plot der Verbindung in Abbildung 90 dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

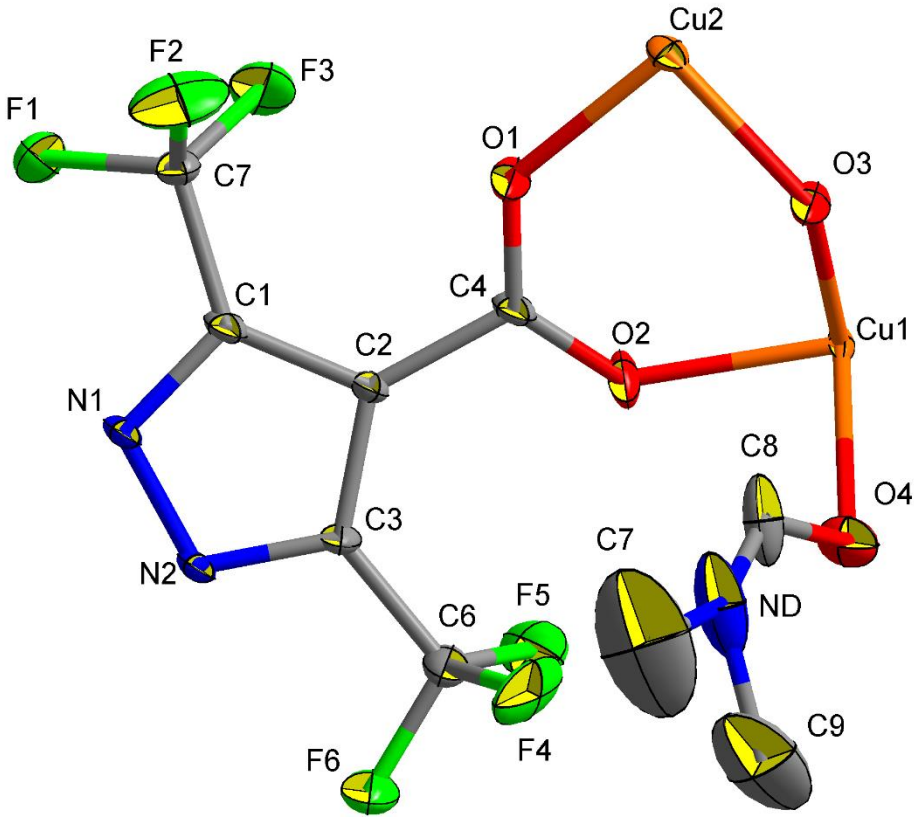


Abbildung 90 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt.

Abbildung 91 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-15. Das dreidimensionale Netzwerk weist zwei unterschiedliche Cu(II)-Zentren auf. Ein Cu(II)-Ion (gekennzeichnet als Cu1 in Abbildung 91) ist quadratisch-pyramidal koordiniert

(CuN_2O_3). Die beiden koordinierten Strickstoffatome stammen von zwei $tfpc^{2-}$-Liganden, ein Sauerstoffatom von einem dritten $tfpc^{2-}$-Liganden und die beiden anderen Sauerstoffatome jeweils von einer OH-Gruppe und einem DMF-Lösemittelmolekül. Die Basalebene ist somit von drei chelatbildenden $tfpc^{2-}$-Liganden und einer OH-Gruppe besetzt, zusätzlich befindet sich ein Sauerstoffatom von einem koordinierten DMF-Molekül auf der axialen Position. Das zweite Cu(II)-Ion (gekennzeichnet als Cu2 in Abbildung 91) befindet sich auf einer zweifachen kristallographischen Achse (Wyckoff Notation 2a) und weist eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie auf (CuO_4). Die vier koordinierten Sauerstoffatome stammen von zwei $tfpc^{2-}$-Liganden und zwei OH-Gruppen, welche in trans-Position zueinander angeordnet sind. Insgesamt liegen in CFA-15 somit asymmetrische, heteroverbrückte $[Cu_2(\mu\text{-}OR)(\mu\text{-}O_2CR')]^{2+}$-Kerne vor. Diese kommen eher selten in zweikernigen Cu(II)-Komplexen oder Gerüstverbindungen vor.[240-242] In den häufigsten Fällen kommt es zur Ausbildung von symmetrisch verbrückten Einheiten wie beispielsweise einer Paddle-Wheel-Einheit, $[Cu_2(\mu\text{-}O_2C\text{-}R)_4]$, oder einer doppelt Carboxylat-verbrückten Einheit, $[Cu_2(\mu\text{-}O_2C\text{-}R)_2(L)]^{2+}$, wobei L dabei einen neutralen zwei- oder dreizähnigen Liganden darstellt.[243-245] Innerhalb von CFA-15 sind die zweikernigen Einheiten V-förmig, der Winkel zwischen zwei basalen Ebenen beträgt etwa 124 °.

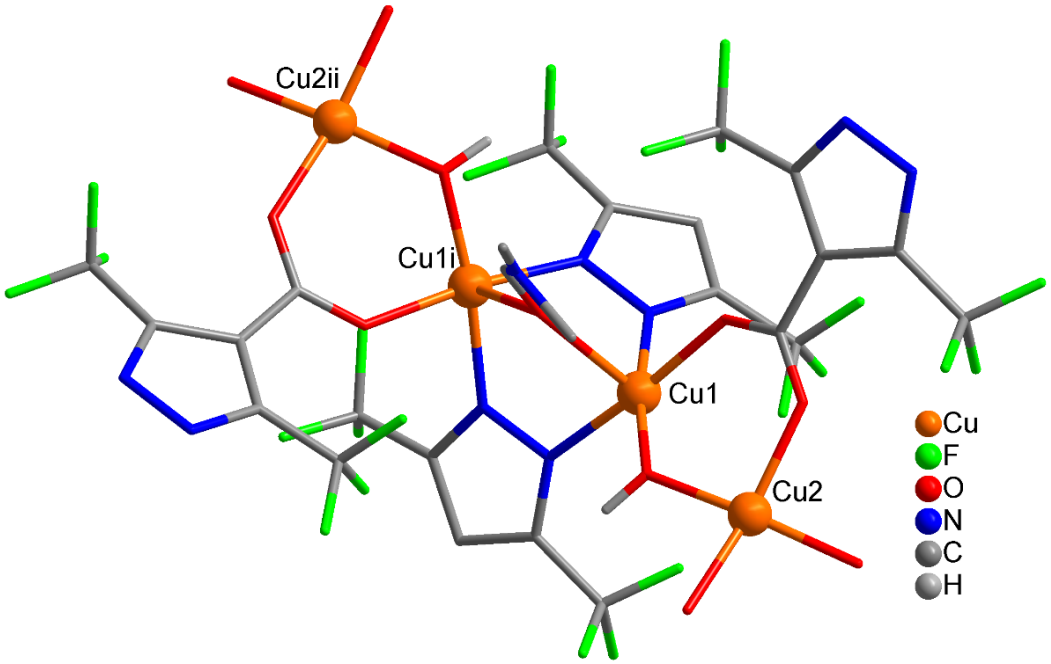


Abbildung 91 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-15.

Abbildung 92 zeigt die Packungsplots von CFA-15 aus Sicht entlang der b- und der c-Achse. Die $tfpc^{2-}$-Liganden, OH-Gruppen und DMF-Moleküle verbrücken die Cu(II)-Ionen in dem sich wiederholenden Modus {Cu1-Cu1-Cu2-Cu1-Cu1-Cu2} entlang linearer, eindimensionaler Ketten welche parallel zur kristallographischen c-Achse verlaufen (Abbildung 92a). Die einzelnen Ketten sind durch $tfpc^{2-}$-Liganden quervernetzt, wodurch sich ein dreidimensionales, mikroporöses, nicht-interpenetriertes Netzwerk ausbildet. Entlang der c-Richtung bilden sich eindimensionale rhombische Kanäle aus, welche durch die Fluoratome stark hydrophob sind. In das Zentrum der rhombischen Kanäle ragen DMF-Moleküle, welche jeweils zwei Cu1-Cu1i-Atome der Struktur verbrücken und auf der zweifachen kristallographischen Achse liegen (Abbildung 92b). Dadurch wird das eigentliche freie Porenvolumen von CFA-15 deutlich reduziert. Es ist möglich diese koordinierten DMF-Moleküle thermisch zu entfernen und dadurch offene Poren mit frei zugänglichen Cu(II)-Zentren zu generieren. Die Cu-N und Cu-O Abstände in CFA-15 weisen Werte von 2,000(10)-2,035(10) Å bzw. 1,876(9)-2,261(9) Å auf und stimmen somit gut mit den Bindungslängen strukturell verwandter Cu-MOFs überein.[74,139,192] Zwischen den einzelnen Metallzentren liegen keine nennenswerten Wechselwirkungen vor, da ihre Abstände dafür zu groß sind (Cu(1)···Cu(2) = 3,336 Å; Cu(1)···Cu(1´) = 3,264Å). Interessant ist in diesem Zusammenhang jedoch die Betrachtung der Cu···F-Abstände in CFA-15. Der kleinste Abstand (Cu(1)···F) beträgt 2,684 Å. Dieser Wert ist kleiner als die Summe der van der Waals Radien von Kupfer und Fluor (Cu: 1,96 Å; F: 1,35 Å) und lässt somit die Ausbildung schwacher Bindungen zwischen Cu(1) und den Fluoratomen des Liganden vermuten.

Der größte berechnete Porendurchmesser der Struktur beträgt 4,2 Å. Dies ist der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Fluoratomen von unterschiedlichen CF_3-Resten, abzüglich der van der Waals Radien von 1,35 Å für Fluor. Mit Hilfe der SQUEEZE-Software[198] wurde ein zugängliches Volumen von 230,9 $Å^3$ berechnet, was 19,3 % des Elementarzellenvolumens von CFA-15 darstellt.

Die kristallographischen Daten zur Strukturverfeinerung von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$ sind in

Tabelle 18 zusammengefasst.

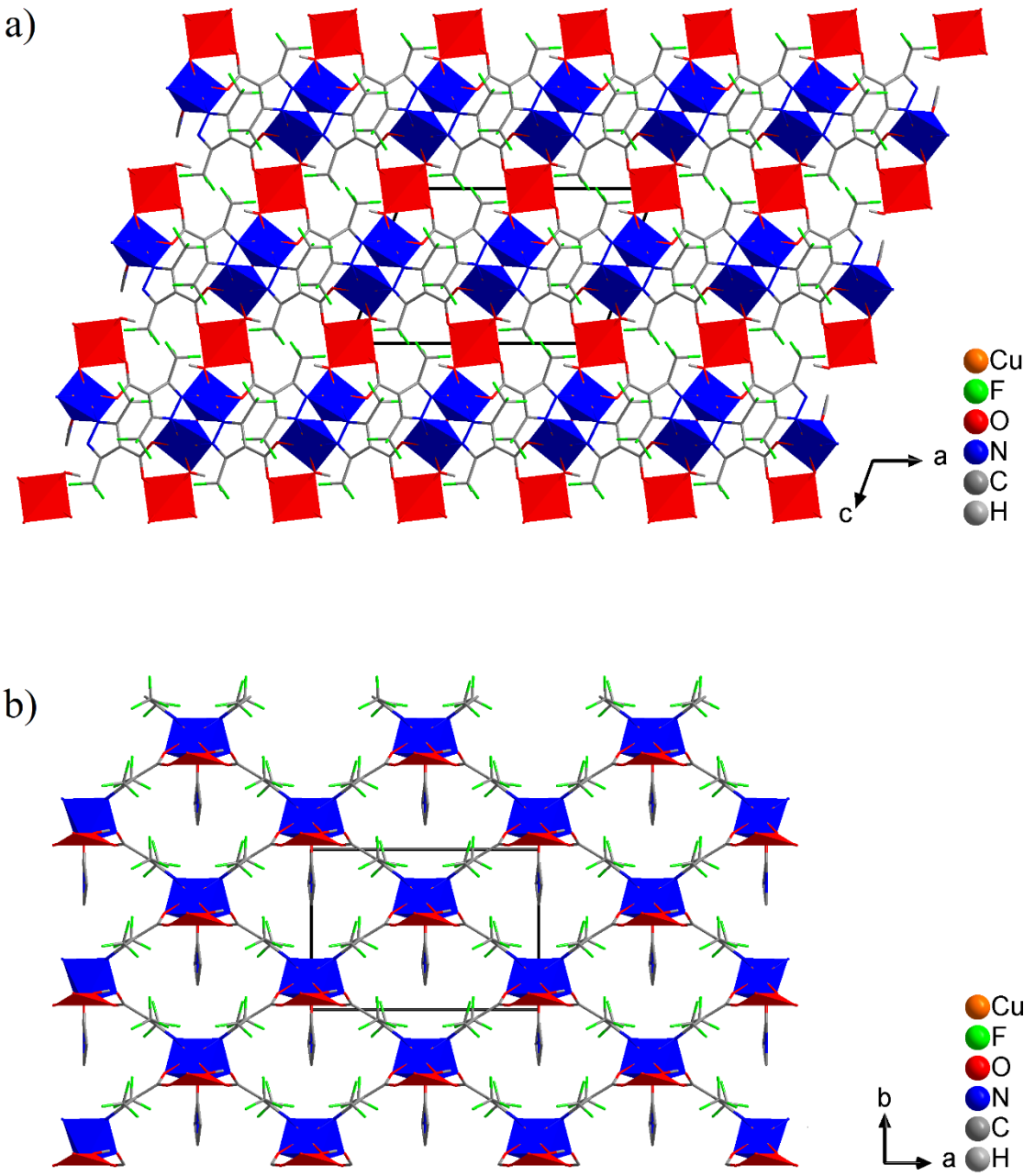


Abbildung 92 Packungsplot von CFA-15: (a) Sicht entlang der b-Achse; (b) Sicht entlang der c-Achse.

Tabelle 18 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$.

	$Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$
Empirische Formel	$C_{15}\ H_9\ Cu_3\ F_{12}\ N_5\ O_7$
Formelgewicht	789,89
Temperatur	268 K
Strahlung, Wellenlänge	$Mo_{K\alpha}$, 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2$, Nr. 5
Zellparameter	a = 14,2997(4) Å
	b = 9,4881(3) Å
	c = 9,3862(3) Å
	β = 109,7120(10) °
Volumen	1198,86(6) $Å^3$
Z	2
Berechnete Dichte	2,188 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	2,780 mm^{-1}
F(000)	770
Messbereich θ	2,626 ° bis 27,48 °
h,k,l-Bereich	$-18 \leq h \leq 18$,
	$-12 \leq k \leq 12$,
	$-12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	18173
Unabhängige Reflexe	2536 [R(int) = 0,0603]
Vollständigkeit bis θ_{max}	93,7 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	2536 / 182 / 211
Goodness-of-fit gegen F^2	1,147
Finale R Indizes [I > 2σ (I)]	R_1 = 0,0500
R Indizes (aller Reflexe)	wR_2 = 0,1114
Absoluter Strukturparameter	0,06(4)

Maximale und minimale Restelektronendichte	0,92 und -1,23 A^{-3}

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

CFA-15 enthält direkt nach der Synthese koordinierte DMF-Moleküle an den Cu1-Zentren. Diese können durch thermische Behandlung entfernt werden, wodurch ein Netzwerk mit ungesättigten, aktiven Metallzentren generiert wird. Hierfür werden die Lösemittelmoleküle aus der Probe bei 230 °C im Hochvakuum (1 h) entfernt. Durch das Entfernen der koordinierten Lösemittelmoleküle ändert sich auch die Koordinationsumgebung der Kupferzentren. Dies hat Auswirkungen auf die Farbe der Probe. Vor dem Entfernen des Lösemittels liegt CFA-15 als dunkelblaues Pulver vor (Abbildung 89c), nach der Aktivierung ändert sich die Farbe hin zu olivgrün (Abbildung 89d). Unterschiede zwischen frisch synthetisiertem und aktiviertem CFA-15 sind auch in aufgenommenen IR-Spektren und Röntgendiffraktogrammen erkennbar. In Abbildung 151 und Abbildung 152 im Anhang dieser Arbeit sind die aufgenommenen IR-Spektren von frisch synthetisiertem CFA-15 sowie von aktiviertem CFA-15 dargestellt. Während im IR-Spektrum der frisch synthetisierten Probe charakteristische Banden von koordinierten DMF-Molekülen auftreten (markiert mit * im dargestellten IR-Spektrum in Abbildung 152 im Anhang), verschwinden diese nach der Aktivierung. Durch das Entfernen der DMF-Moleküle kommt es zu Änderungen in der Koordinationsumgebung der Kupferzentren. Diese Änderungen in der Struktur des Netzwerks haben auch Auswirkungen auf das Pulverdiffraktogramm von aktiviertem CFA-15. Ein Vergleich der beiden Diffraktogramme ist im Anhang in Abbildung 153 gezeigt. Nach Entfernen der DMF-Moleküle verschwinden einzelne Reflexe, während die Hauptreflexe zu höheren 2Θ-Werten hin verschoben werden. Trotzdem bleibt insgesamt weiterhin ein kristallines Netzwerk erhalten. Eine Verschiebung zu höheren 2Θ-Werten kommt im Allgemeinen dann zustande, wenn die Elementarzelle kleiner wird.

Aufgrund der relativ kleinen Kristallgröße sowie der geringen Kristallinität war es nicht möglich die Struktur von aktiviertem CFA-15 mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Trotzdem gelange es, mit Hilfe der DICVOL- und TREOR 90-Software gemessene Daten einer Pulverprobe von aktiviertem CFA-15 zu indizieren und daraus Zellparameter zu bestimmen. Beide Programme schlagen ein ähnliches monoklines Kristallsystem mit folgenden Zellparametern vor: a = 13,868 Å,

b = 9,492 Å, c = 9,156 Å, β = 107,310 °, V = 1151 Å^3 (DICVOL, M_{20} = 25,2, F_{20} = 40,6 (0,0067, 73)) und a = 13,907 Å, b = 9,518 Å, c = 9,173 Å, β = 107,356 °, V = 1159 Å^3 (TREOR, M_{25} = 11, F_{25} = 22 (0,012171, 97)). Mittels der Software EXPO2014 konnte außerdem die Raumgruppe $C2$ (Nr. 5) ermittelt werden.[246] Da die ermittelten Zellparameter von aktiviertem CFA-15 sehr ähnlich zu den via Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Daten von frisch synthetisiertem CFA-15 sind und beide Proben mutmaßlich in derselben Raumgruppe kristallisieren, wurde die Struktur von frischem CFA-15 als Basis für durchgeführte DFT-Rechnungen genutzt, um daraus ein Kristallmodell von aktiviertem CFA-15 zu erhalten. Dieses wurde schließlich für eine Rietveld-Verfeinerung genutzt um die Struktur von aktiviertem CFA-15 vollständig aufzulösen (Software Jana2006).[247] Durch das Entfernen der koordinieren DMF Moleküle kommt es zu einer Verkleinerung der Elementarzelle um 46,5 Å^3.

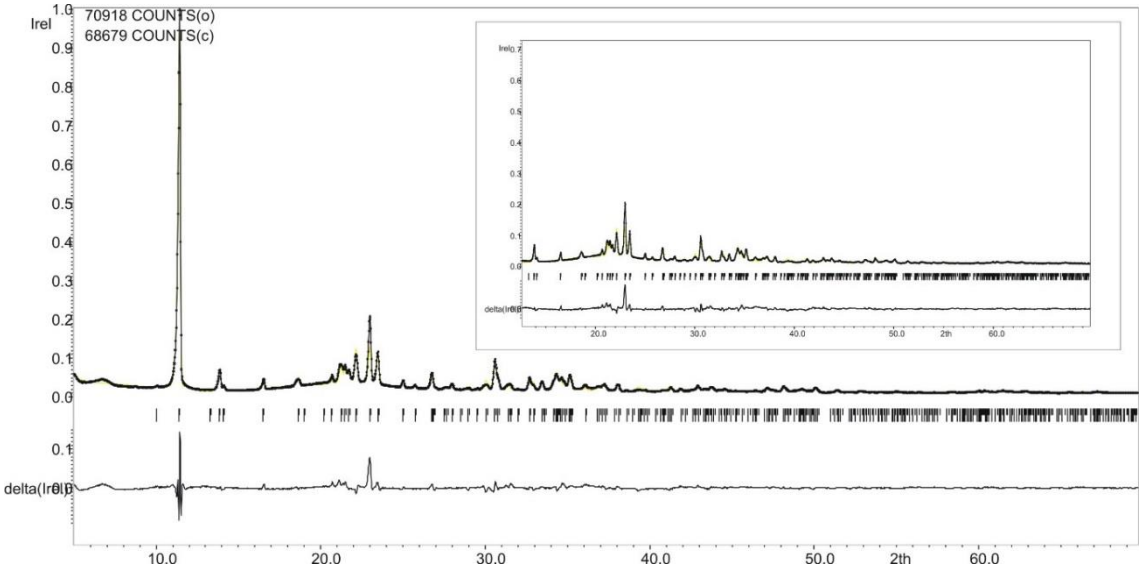


Abbildung 93 Rietveld-Verfeinerungsplots von aktiviertem CFA-15. Gepunktete und durchgezogene Linien zeigen experimentell erhaltenes und berechnetes Diffraktogramm. Die Differenzdarstellung der beiden Plots ist ganz unten geplottet. Das insertierte Fenster zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von 15 – 70 2Θ.

In Abbildung 94 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von aktiviertem CFA-15 dargestellt. Äquivalente Metallzentren werden durch die folgenden Symmetrietransformationen generiert: (1-x, y, 2-z) bei Cu1i und (x, y, 1+z) bei Cu2ii.

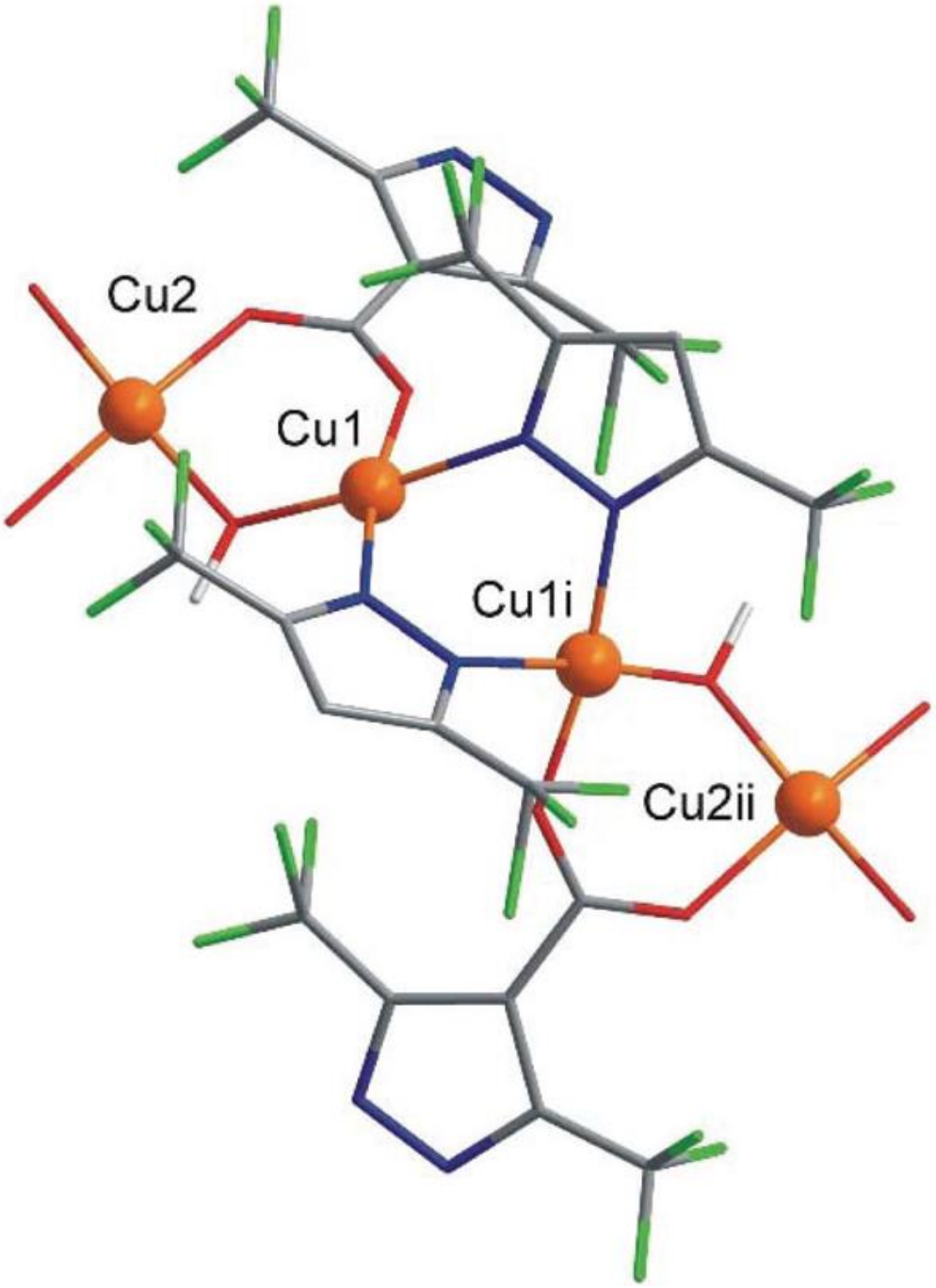


Abbildung 94 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von aktiviertem CFA-15.

Abbildung 95 zeigt eine überlagerte Darstellung der Packungsplots von frisch synthetisiertem CFA-15 (dargestellt in rot) und aktiviertem CFA-15 (dargestellt in grün). Die koordinierten DMF Moleküle in der frischen Probe sind in Gelb hervorgehoben.

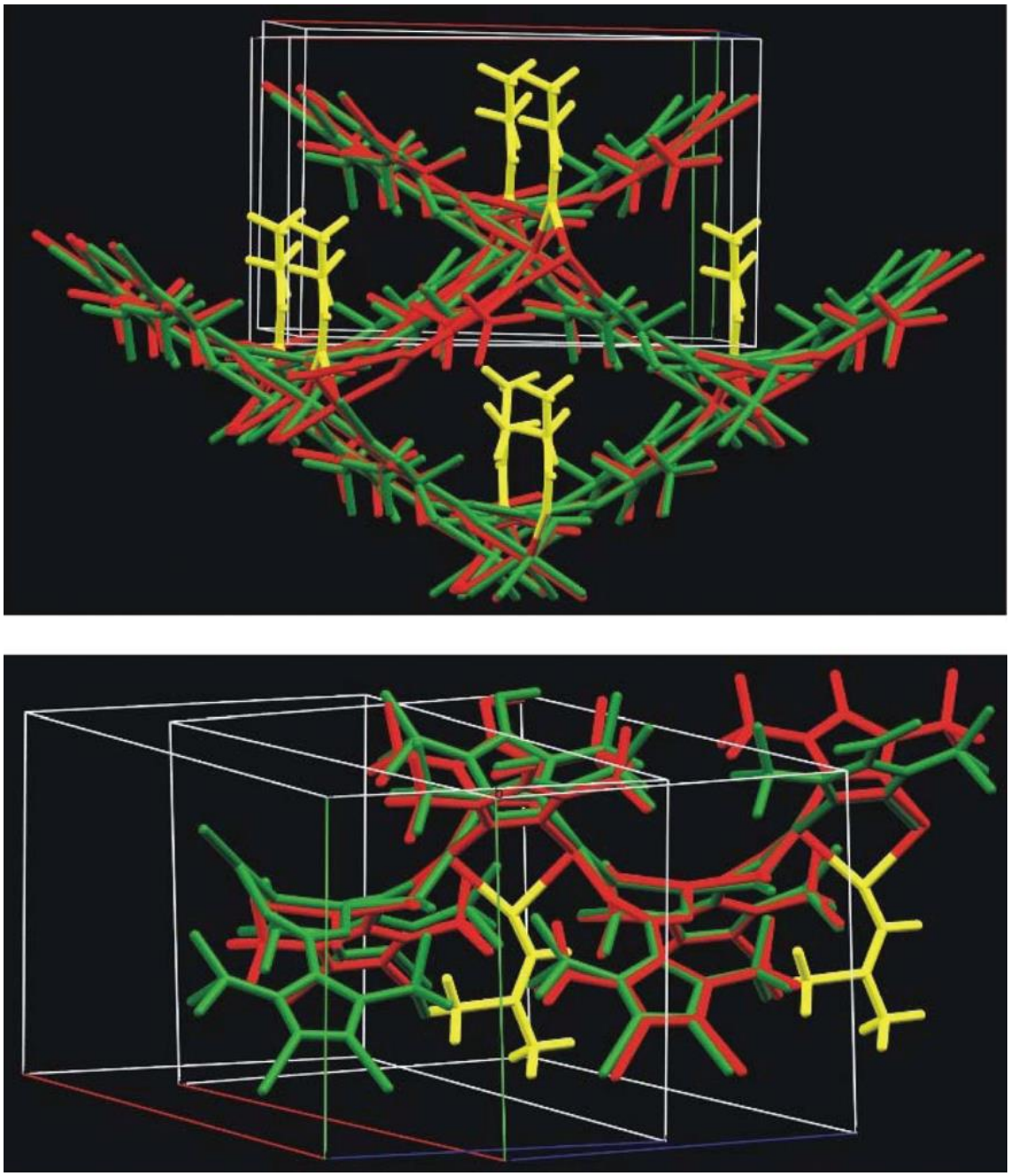


Abbildung 95 Überlagernde Darstellung der Packungsplots von CFA-15 (rot) und aktiviertem CFA-15 (grün). Koordinierte DMF-Moleküle sind in Gelb dargestellt.

Die tatsächlichen Zellparameter von aktiviertem CFA-15 können trotzdem nur durch eine Einkristallstrukturanalyse der aktivierten Probe oder mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelt werden. Die kristallographischen Daten zur Strukturverfeinerung von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2$ sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2$.

	$Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2$
Empirische Formel	$C_{12}\ H_2\ Cu_3\ F_{12}\ N_4\ O_6$
Formelgewicht	716,8
Temperatur	523 K
Strahlung, Wellenlänge	$Cu_{K\alpha}$, 1,5418 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2$, Nr. 5
Zellparameter	a = 13,829(2) Å
	b = 9,462(1) Å
	c = 9,143(1) Å
	β = 107,28(1) °
Volumen	1142,4(3) $Å^3$
Z	2
Berechnete Dichte	2,084 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	4,549 mm^{-1}
F(000)	690
Messbereich θ	5,00 ° bis 70,00 °
Goodness-of-fit gegen F^2	6,59
R_{wp}	11,97
R_p	9,41

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

Um Aussagen zur thermischen und strukturellen Stabilität von CFA-15 treffen zu können, wurden an der Probe temperaturabhängige XRD-Messungen und eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

Vor der Durchführung der TGA-Messung wurde die synthetisierte Probe abfiltriert, mit DMF, Wasser und EtOH gewaschen und bei 100 °C für 4 h im Vakuum getrocknet. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass keine frei beweglichen Lösemittelmoleküle mehr in den Poren sitzen. In Abbildung 96 ist die gemessene TGA-Kurve für CFA-15 unter Stickstoffstrom dargestellt. Zunächst ist die Masse von CFA-15 bis etwa 200 °C konstant. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zur Abspaltung der koordinierten

DMF-Moleküle, was an einem ersten Massenverlust zwischen 220–250 °C sichtbar ist. Die Massenverluststufe ist nicht klar definiert. Oberhalb von 250 °C kommt es zu einer rapiden Zersetzung des Netzwerks.

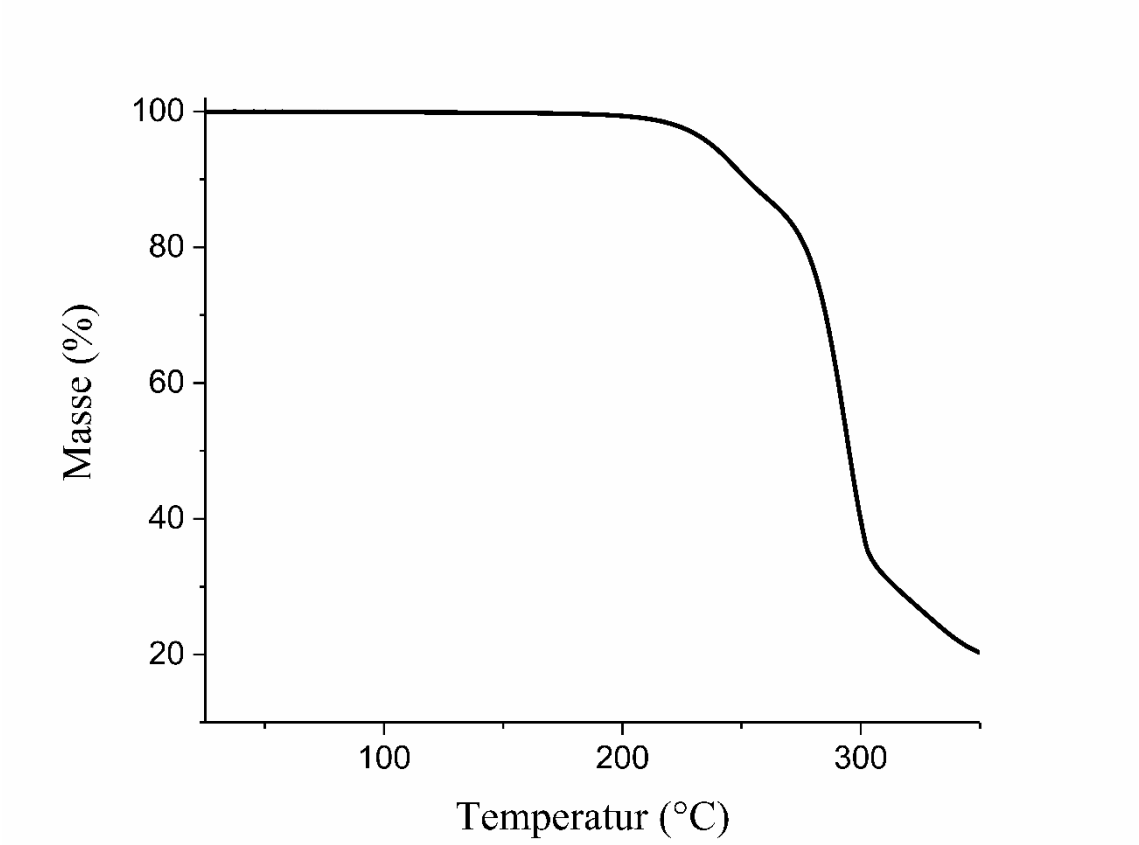


Abbildung 96 Thermogravimetrische Analyse von CFA-15 unter N_2-Atmosphäre.

Die gemessenen temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme von CFA-15 sind in Abbildung 97 dargestellt. Zusätzlich wurde ein auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse simuliertes XRD geplottet (schwarze Kurve). Beide Diffraktogramme sind identisch, womit sich eine Phasenreinheit der Probe bestätigen lässt. Die temperaturabhängigen XRD-Messungen unterstreichen die Ergebnisse aus der TGA-Messung. CFA-15 ist bis 150 °C stabil (Abbildung 97, dunkelblaue Kurve). Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu Änderungen im Pulverdiffraktogramm, was ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung ist, welche durch das Entfernen der koordinierten DMF-Moleküle bedingt ist. Einzelne Reflexe verschwinden und die Intensität der Reflexe bei höheren 2Θ-Werten nimmt ab. Oberhalb von 250 °C zersetzt sich das Netzwerk vollständig, bei 400 °C kommt es zur Ausbildung von elementarem Kupfer als neue kristalline Phase (Reflexlagen bei 43 ° und 51 ° 2Θ, PDF Nr. 4-836).

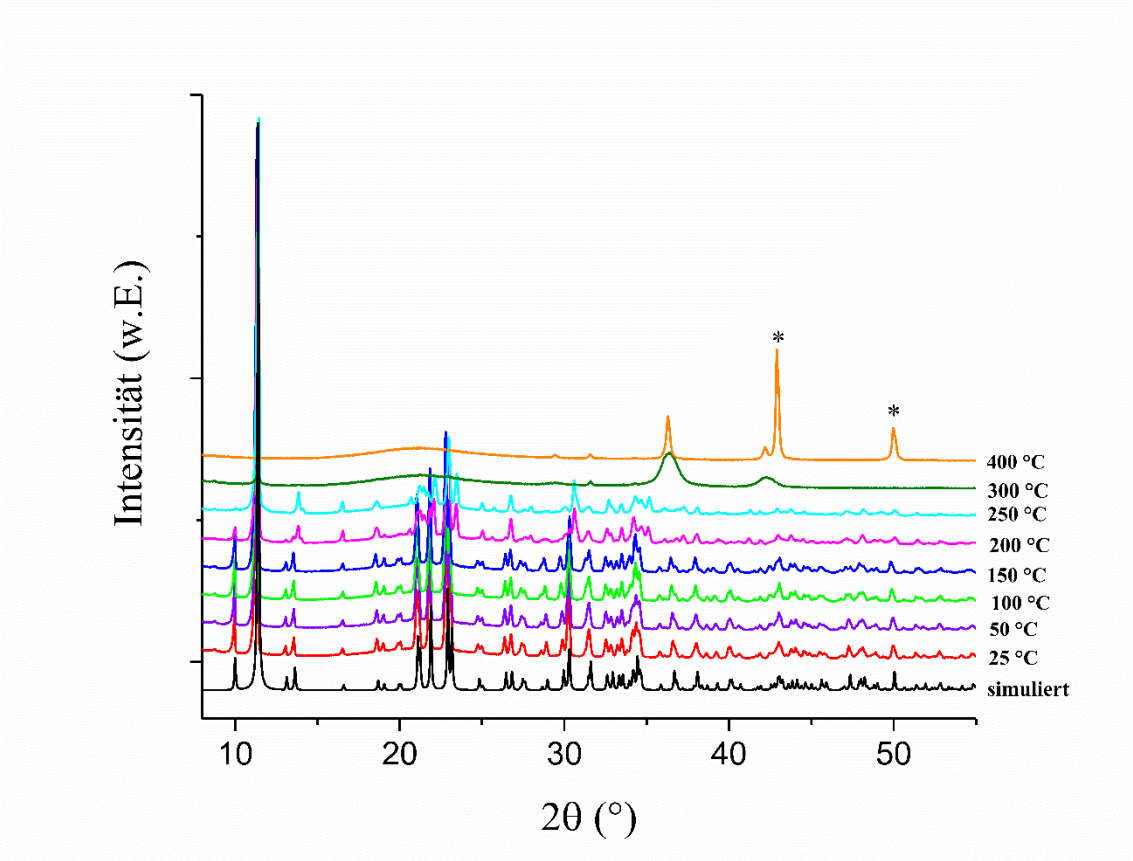


Abbildung 97 VTXRPDs von CFA-15 von 25 - 400 °C. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert.

Zur Untersuchung der Porositätseigenschaften von CFA-15 wurden Sorptionsisothermen aufgenommen. Vor der Messung wurde die Probe aktiviert. Aus den Stickstoff Adsorptionsisothermen von CFA-15 bei 77 K konnte lediglich eine Oberfläche von etwa 90 – 100 m^2g^{-1} ermittelt werden, während sich aus den bei 194 K unter CO_2 aufgenommenen Daten eine BET-Oberfläche von etwa 340 m^2g^{-1} ergibt. Wie bei den Sorptionsmessungen von CFA-13 im Abschnitt 4.2.2.2 erklärt, liegt der Grund für die höhere Oberfläche unter CO_2 darin begründet, dass CO_2 aufgrund seines kleineren kinetischen Durchmessers sowie der deutlich höheren Messtemperaturen leichter in die Poren des Netzwerks eindringen kann.

In Abbildung 98 sind die CO_2 Adsorptions- und Desorptionsisothermen von CFA-15, gemessen bei 194,7 K, dargestellt. Die Probe zeigt den charakteristischen Verlauf der Isothermen vom Typ-I, welcher typisch für mikroporöse Materialien ist. Die maximale Gasaufnahme bei p/p_0 = 0,99 beträgt 63,28 cm^3/g, was einem Gesamtporenvolumen von 0,079 cm^3/g entspricht. Die leichte Hysterese in den Isothermen deutet darauf hin, dass es sich bei CFA-15 um ein flexibles Netzwerk handelt. Das Mikroporenvolumen von

CFA-15 beträgt 37 cm^3g (bestimmt bei p/p_0 = 0,2). Die BET-Oberfläche von CFA-15 wurde im Bereich von p/p_0 = 0,02 – 0,07 ermittelt und beträgt 340 m^2/g.

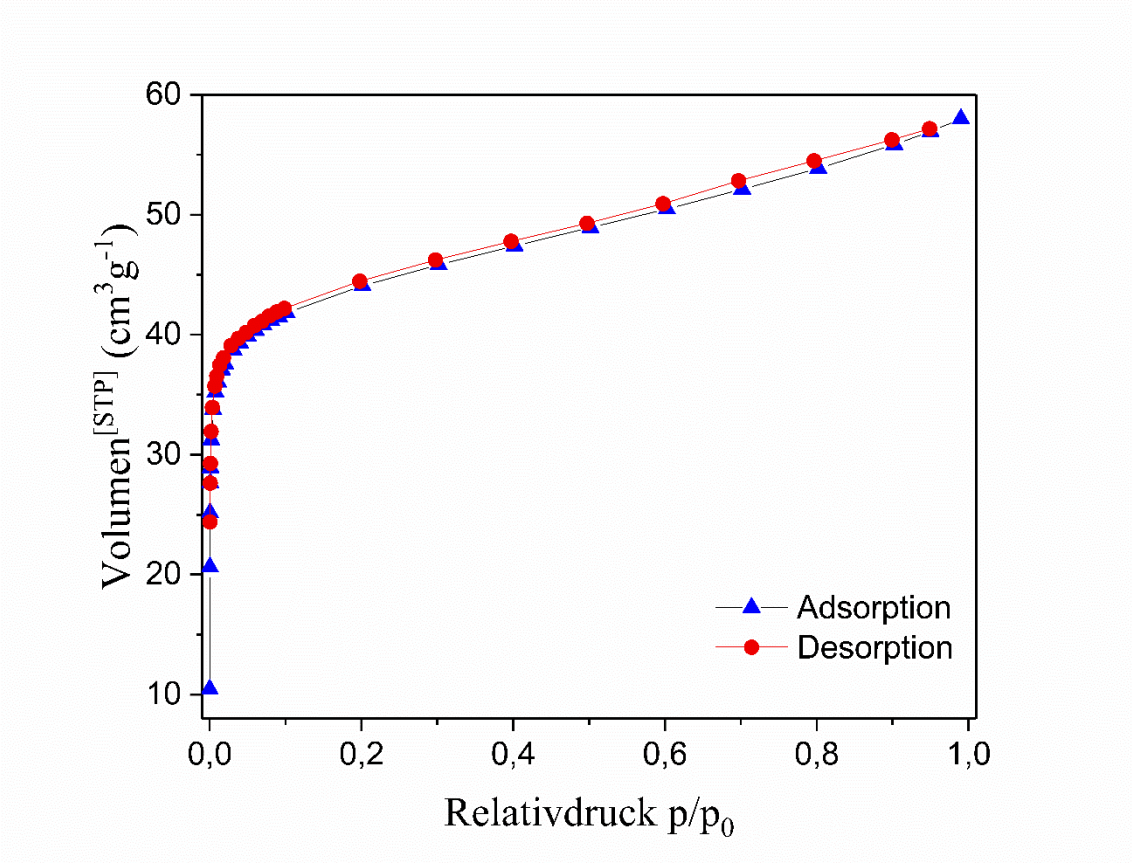


Abbildung 98 Argon Adsorptions- (blau) und Desorptionsisotherme (rot) von CFA-15 bei 194,7 K unter CO_2.

MOFs mit ungesättigten Metallzentren stellen vielversprechende Materialien für Anwendungen in der Aufreinigung und Trennung von Gasen sowie als molekulare Siebe dar. Da auch CFA-15 nach der Aktivierung ungesättigte Metallzentren aufweist, wurden die Sorptionswärmen für die Aufnahme verschiedener Gase ermittelt. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Zur Bestimmung der Sorptionswärmen für CO_2, CO, H_2 und O_2 in CFA-15 wurden jeweils Sorptionsisothermen in verschiedenen Temperaturbereichen aufgenommen und anschließend ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 99 sowie in Tabelle 20 zusammengefasst.

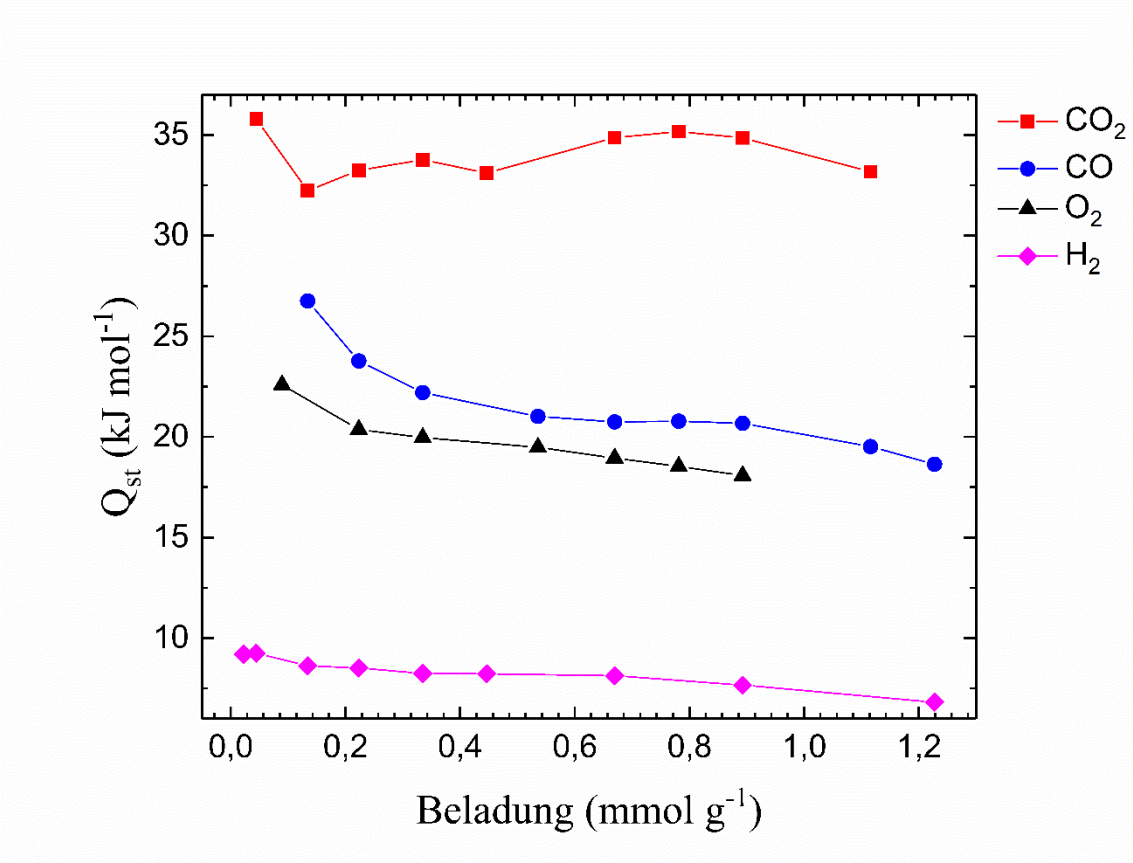


Abbildung 99 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO_2, CO, O_2 und H_2 in CFA-15.

Typische Werte für CO_2-Sorptionswärmen literaturbekannter MOFs liegen zwischen 25-35 kJmol^{-1},[226] in Ausnahmefällen wurden Werte bis zu 90-96 kJmol^{-1} erreicht.[227,228] In diesen Fällen ist das CO_2 allerdings so stark am Netzwerk gebunden, dass es nur entfernt werden kann, wenn dabei das MOF zerstört wird. Die Sorptionswärme von CO_2 in CFA-15 erreicht einen Wert von 33 kJmol^{-1}. Dieser Wert liegt oberhalb des Wertes für die Sublimationswärme des Adsorbats (CO_2: 26 kJmol^{-1}).[248] Die ermittelte Sorptionswärme von Kohlenstoffmonoxid in CFA-15 beträgt 27 kJmol^{-1} bei geringer Beladung und nimmt bei höherer Beladung ab auf unter 20 kJmol^{-1}, was typischen Werten von physisorbiertem CO entspricht. Die Sorptionswärmen für O_2 und H_2 betragen 20 kJmol^{-1} bzw. 8 kJmol^{-1} und entsprechen in etwa den Sublimationswärmen der jeweiligen Adsorbate. Somit handelt es sich auch bei den Wechselwirkungen mit diesen Gasen um reine Physisorptionsprozesse. Typische Sorptionswärmen für physisorbierten Wasserstoff in MOFs liegen zwischen 5-10 kJmol^{-1}.[249] Kommt es zur Ausbildung echter Bindungen in Form von Metallhydriden, so steigen die ermittelten Sorptionswärmen auf Werte zwischen 15-24 kJmol^{-1} an.[250] Eine Ausnahme stellt hierbei das MOF Cu^{I}-MFU-4*l* dar, welches im Theorieteil dieser Arbeit vorgestellt wurde. Cu^{I}-MFU-4*l*

erreicht Sorptionswärmen von bis zu 32 $kJmol^{-1}$ für Wasserstoff und 53 $kJmol^{-1}$ für Sauerstoff.[49]

Tabelle 20 Sorptionswärmen verschiedener Gase in CFA-15.

Gas	Temperatur-bereich [K]	Sorptionswärme bei geringer Beladung [$kJmol^{-1}$]	Sorptionswärme bei hoher Beladung [$kJmol^{-1}$]
CO_2	273-293	36	33
CO	183-213	27	20
O_2	183-213	22,5	18
H_2	97-112	9,2	6,8

Zur genaueren Untersuchung der Beladung von CFA-15 mit Kohlenstoffdioxid wurden DRIFT-Spektren aufgenommen. Hierfür wurde ein Bruker Equinox Infrarotspektrometer durch eine Praying-Mantis-Zelle mit Tieftemperatur-Reaktionskammer erweitert.

Die aktivierte Probe wurde zunächst mit Kaliumbromid als Verdünnungsmaterial gemörsert. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe unter Stickstoff-Atmosphäre auf 120 °C erwärmt um adsorbierte Lösemittelmoleküle zu entfernen und anschließend ein FT-IR Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen (schwarze Kurve in Abbildung 100). Dann wurde der Stickstoff in der Reaktionskammer durch CO_2-Gas (Fluss: 37 $mlmin^{-1}$) ersetzt und die Kammer auf -70 °C abgekühlt. Nach 30 Minuten wurde der Gasfluss wieder auf Stickstoff umgestellt und die Kammer gründlich gespült um freie Gas-Moleküle zu entfernen. Anschließend wurde die Temperatur stufenweise bis auf 15 °C erhöht, während bei jeder Temperaturstufe ein Spektrum aufgenommen wurde. Die vollständigen Spektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit (Abbildung 162), verschiedene Bereiche der aufgenommenen Spektren sind außerdem in Abbildung 100 vergrößert dargestellt. Bevor die gemessenen Spektren diskutiert werden, folgen im nächsten Abschnitt einige allgemeine theoretische Grundlagen zur Sorption von CO_2.

Das IR-Spektrum von freiem CO_2-Gas weist im Allgemeinen zwei charakteristische Banden auf. Zum einen zeigt das Spektrum eine Bande bei etwa 2349 cm^{-1}, welche von antisymmetrischen ν_3-Streckschwingungen verursacht wird, zum anderen verursachen ν_2-Deformationsschwingungen der Gasmoleküle eine weitere Bande bei etwa 668 cm^{-1}.

Kommt es nun zur Adsorption von CO_2-Gasmolekülen in CFA-15, so führt dies zu Änderungen im IR-Spektrum. Typischerweise werden sowohl die ν_2- als auch die ν_3-Bande rotverschoben, zusätzlich kommt es zu einer Aufspaltung der ν_2-Bande. Die Lage der Banden ist dabei stark von der Adsorptionsposition des Gasmoleküls im Sorbens abhängig. Normalerweise liegt die ν_3-Bande im Bereich von 2328-2368 cm^{-1}, während die gesplittete ν_2-Bande zwischen 645-669 cm^{-1} zu finden ist.[251] In den meisten Fällen wird CO_2 durch schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Quadrupol- oder van der Waals Wechselwirkungen am Sorbens gebunden. Ein Beispiel hierfür stellt die Adsorption von CO_2 an die Kupferzentren von HKUST-1 dar. Als Folge auf die ausgebildeten nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen Sorbat und Sorbens wird eine Verschiebung der ν_3-Bande zu 2339 cm^{-1} und der ν_2-Bande zu 665 cm^{-1} beobachtet, zusätzlich kommt es zur Ausbildung einer Schulter der ν_2-Bande bei 667 cm^{-1}.[252] Neben der Ausbildung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen kann es unter bestimmten Umständen auch zur Ausbildung einer koordinativen Bindung zwischen CO_2 und dem Metallzentrum kommen.[253] Zusätzlich kann es bei hoher Beladung mit CO_2 auch noch zu Wechselwirkungen zwischen den CO_2-Molekülen kommen. Durch diese intermolekularen $O{=}C{=}O\cdots C{=}O_2$-Wechselwirkungen kommt es zu Änderungen einzelner Bindungslängen und -winkel in den CO_2-Molekülen. Diese Deformationen haben zur Folge, dass sich aufgrund des Symmetrieverlusts weitere Banden bzw. Schultern im Bereich der antisymmetrischen ν_3-Streckschwingungen ausbilden können.[251]

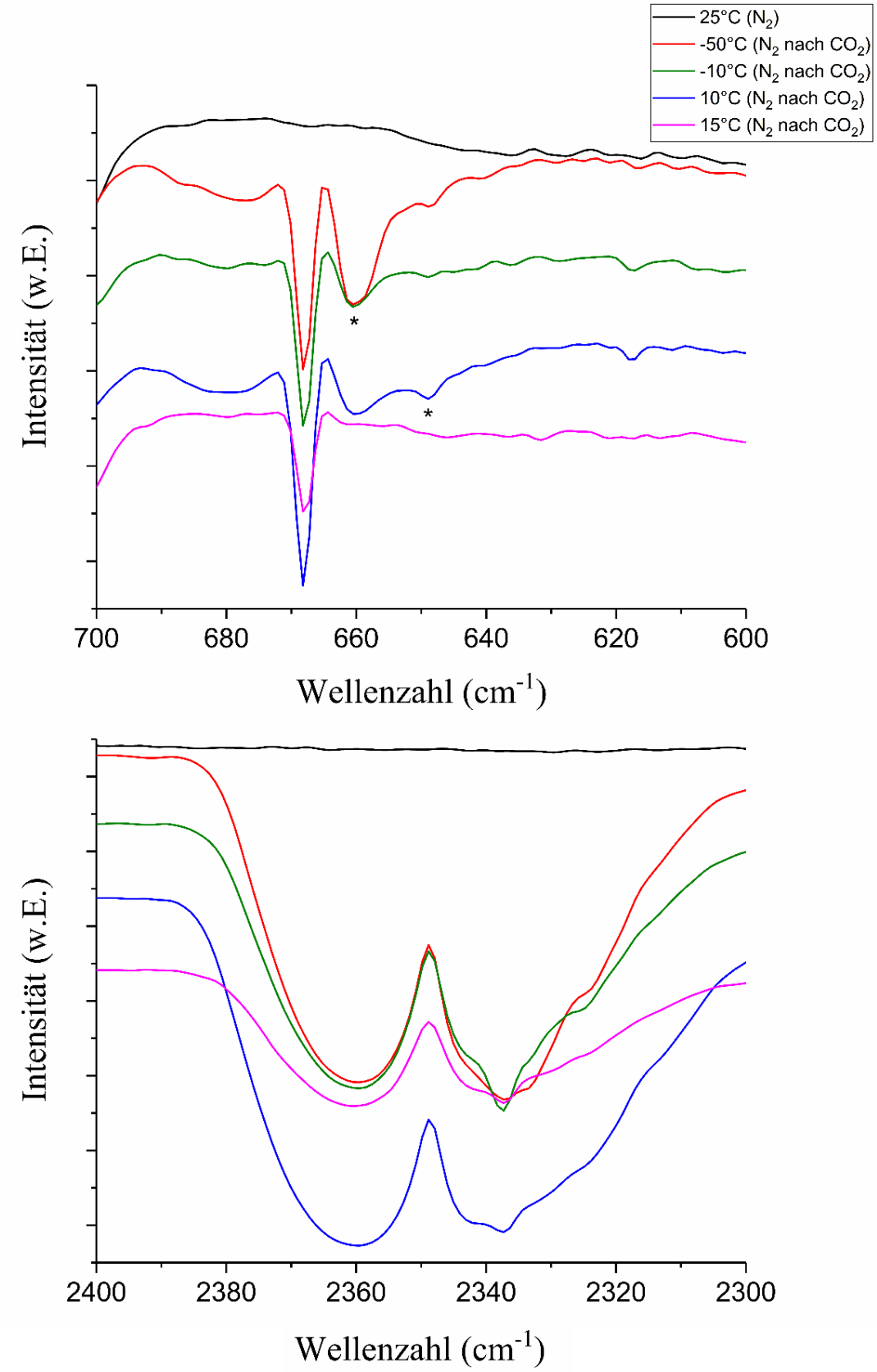


Abbildung 100 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 nach der Beladung mit CO_2. Vergrößerte Darstellung des Bereichs der ν_2-Deformationsschwingungen (oben) und der antisymmetrischen ν_3-Streckschwingungen (unten) bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 100 oben sind die aufgenommenen in-situ DRIFT-Spektren im Bereich von 700 – 600 cm^{-1} dargestellt. Die Banden der ν_2-Deformationsschwingungen von CFA-15 liegen bei 660 cm^{-1} und 648 cm^{-1}, die Mitte liegt bei etwa 655 cm^{-1} und ist somit um 12,3 cm^{-1} verschoben im Vergleich zur Bande von freiem CO_2-Gas. Im Vergleich zu HKUST-1 sind die ν_2-Banden bei der Adsorption von CO_2 in CFA-15 stärker rotverschoben. Dies liegt daran, dass die Cu(II)-Zentren im fluorierten CFA-15 umgeben sind von stark elektronenziehenden Koordinationspartnern wodurch die Elektronendichte an den Metallzentren noch weiter herabgesetzt wird. Zur besseren Darstellung der Banden der antisymmetrischen ν_3-Streckschwingungen wurde der Bereich von 2400-2300 cm^{-1} in Abbildung 100 unten vergrößert dargestellt. Im Bereich von 2350-2320 cm^{-1} zeigt das Spektrum eine breite Bande mit einem Zentrum bei 2337 cm^{-1} und mehreren Schultern bei 2342, 2339, 2332 und 2323 cm^{-1}. Diese Schultern könnten durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen CO_2-Molekülen verursacht werden, wie sie im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurden. Durch die Adsorption von CO_2 in CFA-15 kommt es neben den genannten Änderungen im Bereich der ν_2- und ν_3-Schwingungen zu weiteren Verschiebungen in den Spektren (Dargestellt in Abbildung 163 im Anhang): 948 → 953 cm^{-1}, 1590 → 1598 cm^{-1}, 1550 → 1545 cm^{-1}, 1506 → 1503 cm^{-1} und 1416 → 1414 cm^{-1}. Diese Banden können den C-H-Deformationsschwingungen sowie den C=C-Streckschwingungen der aromatischen Liganden zugeordnet werden, welche sich aufgrund von kleinen strukturellen Änderungen durch die Adsorption von CO_2 in CFA-15 leicht verschieben.

Der ermittelte hohe Wert der Sorptionswärme von CO_2 in CFA-15 sowie die deutliche Rotverschiebung der Banden in den DRIFT-Spektren verglichen mit den Banden von freiem CO_2-Gas zeigen, dass CFA-15 das Gas stark adsorbieren kann. Trotzdem liegt bisher kein Beweis vor, ob es bei der Beladung von CFA-15 mit CO_2 zur Ausbildung richtiger chemischer Bindungen kommt oder ob es sich ausschließlich um einen Physisorptionsprozess handelt.

Weitere Untersuchungen des Sorptionsverhaltens von CFA-15 wurden mit Stickstoffmonoxid durchgeführt. Vor allem für Anwendungen in der Medizin ist die Speicherung von NO von hohem Interesse.[254-258] Allerdings stellt die reversible Beladung von Materialien mit NO die Wissenschaftler oft vor Herausforderungen und Probleme. Dies liegt unter anderem daran, dass NO mit kleinen Spuren von Wasser oder Sauerstoff aus der Luft sehr leicht reagiert. Dabei bilden sich salpetrige Säuren bzw. Salpetersäure, welche anschließend mit dem aromatischen System der Liganden stabile Nitroverbindungen

ausbilden. Innerhalb der Struktur von CFA-15 gibt es keine CH- oder NH-Funktionen, die nitriert werden könnten. Neben der hohen Wasserstabilität könnte die starke Hydrophobie des fluorierten MOFs zusätzlich eine Disproportionierung von NO verhindern. Aus diesen Gründen wurde neben der Beladung mit Kohlenstoffdioxid auch eine Beladung mit Stickstoffmonoxid untersucht. Hierfür wurde erneut ein Bruker Equinox Infrarotspektrometer durch eine Praying-Mantis-Zelle mit Tieftemperatur-Reaktionskammer erweitert und ebenfalls DRIFT-Spektren aufgenommen. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse gezeigt und diskutiert.

Das aktivierte CFA-15 wurde zunächst mit Kaliumbromid als Verdünnungsmaterial gemörsert. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe unter Stickstoff-Atmosphäre auf 120 °C erwärmt um adsorbierte Lösemittelmoleküle zu entfernen und anschließend ein FT-IR Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen (schwarze Kurve in Abbildung 101). Dann wurde der Stickstoff in der Reaktionskammer durch ein NO-Gasgemisch (5 % NO in Ar) ersetzt und die Kammer auf -140 °C abgekühlt. Nach 30 Minuten wurde der Gasfluss wieder auf Stickstoff umgestellt und die Kammer gründlich gespült um freie Gasmoleküle zu entfernen. Anschließend wurde die Temperatur stufenweise bis auf 140 °C erhöht und dabei jeweils ein Spektrum aufgenommen. Abschließend wurde die Reaktionskammer wieder auf 40 °C abgekühlt und schließlich ein letztes Spektrum gemessen (violette Kurve in Abbildung 101). Die vollständigen Spektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit (Abbildung 164 und Abbildung 165), der Bereich von 2000-1500 cm^{-1} einiger Spektren ist außerdem in Abbildung 101 vergrößert dargestellt.

Es kommt zur Ausbildung verschiedener neuer Banden in den aufgenommenen IR-Spektren. Die Banden bei 2763, 2450-2400, 1768, 1605, 1435, 1450-1350 und 833 cm^{-1} können sich bildenden Stickoxidspezies (NO_2 und N_2O_4) zugewiesen werden, während die Banden bei 3435 und 2150-2050 cm^{-1} durch Reaktionsprodukte zwischen NO_2/N_2O_4 und CFA-15 entstehen. Diese Nebenprodukte wurden auch bei ähnlichen Versuchen in der Literatur dokumentiert.[259] Obwohl für die DRIFT-Messungen hochreines Gas (> 99,999 %) verwendet wurde, konnten diese Verunreinigungen nicht vermieden werden. Da für die Messungen lediglich eine minimale Menge MOF (ca. 0,1 mg) benötigt wird, reicht bereits das Vorhandensein geringster Spuren dieser Verunreinigungen aus um die oben beschriebenen Nebenprodukte zu erzeugen. Nach Abzug aller eben aufgezählten Banden bleiben schließlich noch zwei neue Banden im IR-Spektrum bei 1882 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} übrig, diese sind in Abbildung 101 mit * gekennzeichnet.

Schon vor der Beladung mit NO zeigt das aktivierte CFA-15 eine IR-Bande bei 1680 cm^{-1}. In den Spektren nach der Beladung ist diese Bande jedoch breiter und zeigt außerdem eine Schulter bei 1690 cm^{-1}. Aus diesem Grund können die Banden bei 1882 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} beide einem neu gebildeten stabilen NO-CFA-15 Komplex zugeschrieben werden.

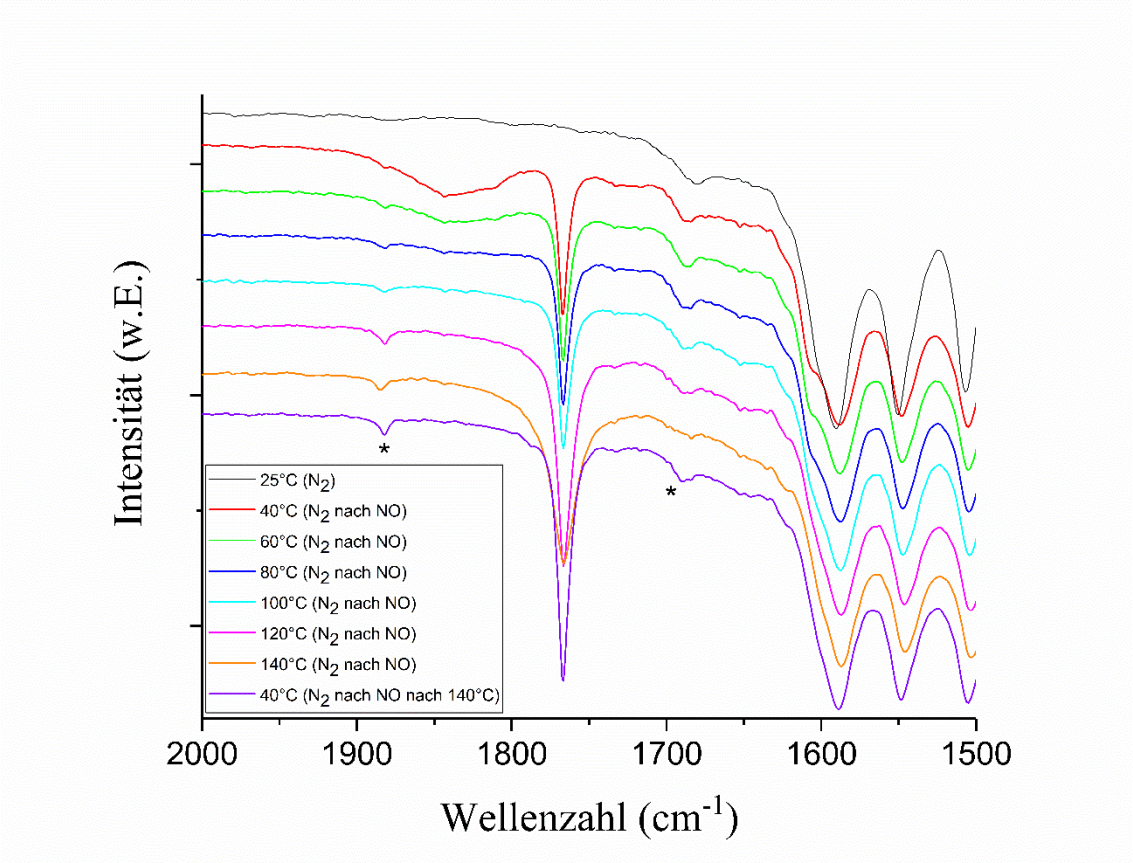


Abbildung 101 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 nach der Beladung mit NO. Die schwarze Kurve zeigt die Probe unter N_2 bei Raumtemperatur ohne vorherigen NO-Kontakt.

Neben der Entstehung neuer Banden im IR-Spektrum spricht auch die Farbänderung der Probe durch die Beladung mit NO für die Bildung eines stabilen NO-CFA-15-Komplexes. Während die Pulverprobe (verdünnt mit KBr) vor der Beladung eine blassgrüne Farbe aufweist, kommt es bei der Bindung von NO zu einer starken Farbvertiefung. Ein Vergleich von aktiviertem CFA-15 und dem NO-CFA-15-Komplex, jeweils verdünnt mit KBr, ist in Abbildung 102 dargestellt. Da diese Farbänderung mit bloßem Auge sichtbar ist, ist auch ein Einsatz von CFA-15 im Bereich der NO-Sensorik denkbar.

Abbildung 102 Vergleich der Farben von aktiviertem CFA-15 vor (unteres Glasröhrchen) und nach (oberes Glasröhrchen) Beladung mit NO.

Bei der Beladung mit NO gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie und wo das Gasmolekül adsorbiert werden kann. An Kupferzentren wird NO häufig End-On gebunden, wobei die Metallzentren verschiedene Oxidationsstufen einnehmen können wie beispielsweise [Cu(III)-NO]$^{-}$, Cu(II)-NO$^{\cdot}$ oder Cu(I)-NO^{+}.[260-264] In zweikernigen, hydroxidverbrückten Kupfereinheiten kann es außerdem in seltenen Fällen zur Bildung von NO_2-[Cu-O-Cu] kommen, in denen gleich zwei NO-Moleküle binden.[263] Wie im Abschnitt zur CO_2-Adsorption beschrieben, können sich auch bei der Beladung mit NO die Banden im IR-Spektrum aufgrund der stark elektronenziehenden Koordinationspartner an den Metallzentren verschieben. Einzig durch die Lage der neu entstandenen Banden bei 1882 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} lassen sich keine Aussage treffen, wie genau NO an die Cu(II)-Zentren von CFA-15 koordiniert. Um die Bindung von NO in CFA-15 vollständig aufzuklären, könnten in weiterführenden Arbeiten verschiedene mögliche Komplexe berechnet werden um daraus theoretische IR-Spektren zu simulieren, welche anschließend mit den experimentellen Daten verglichen werden können. Im Rahmen dieser Ar-

beit kann keine endgültige Aussage getroffen werden auf welche Weise die NO-Moleküle in CFA-15 adsorbiert werden.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von CFA-15 wurden Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 103). Aufgrund ihrer intrinsischen paramagnetischen Eigenschaften haben Metalle mit d^9-Elektronenkonfiguration (wie auch Cu(II)) einen starken Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften eines Materials. Häufig agiert Cu^{2+} dabei als Fluoreszenz-Auslöscher (Quenching). Auch für aktiviertes CFA-15 kann eine Art Fluoreszenzauslöschung beobachtet werden, da im gesamten gemessenen Wellenlängenbereich keine Emissionsbande beobachtet werden kann (Abbildung 103, blaue Linie). Interessanterweise zeigt frisch synthetisiertes CFA-15 nach der Anregung mit UV-Licht (λ_{Ex} = 416 nm) eine breite Emissionsbande im sichtbaren Bereich zwischen 450 - 550 nm mit einer maximalen Emission bei 481 nm. Im Vergleich zum Liganden H_2-tfpc ist das Emissionsmaximum von CFA-15 rotverschoben hin zu höheren Wellenlängen. Diese Emission kommt vermutlich dadurch zustande, dass die DMF-Moleküle an die Cu1-Zentren binden. Auch in der Literatur gibt es einige Beispiele, bei denen kleine Moleküle an Cu^{2+}-Zentren binden und somit eine Fluoreszenzauslöschung bzw. Fluoreszenzverstärkung verursachen, welche auf einem photoinduzierten Elektronentransfermechanismus basieren.[31,265-268] Interessant wäre es nun herauszufinden, ob es möglich ist, die ausgelöschte Emission wieder herzustellen wenn man beispielsweise CO_2 oder auch NO an die ungesättigten Metallzentren bindet. Sollte dies möglich sein, dann wäre CFA-15 von großem Interesse bei der Entwicklung neuer Sensor-Materialien. Leider war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich, diese Untersuchungen im Rahmen der Doktorarbeit abzuschließen. Daher kann zu diesem Zeitpunkt keine Aussage getroffen werden, ob sich CFA-15 als fluoreszierender Sensor einsetzen lässt.

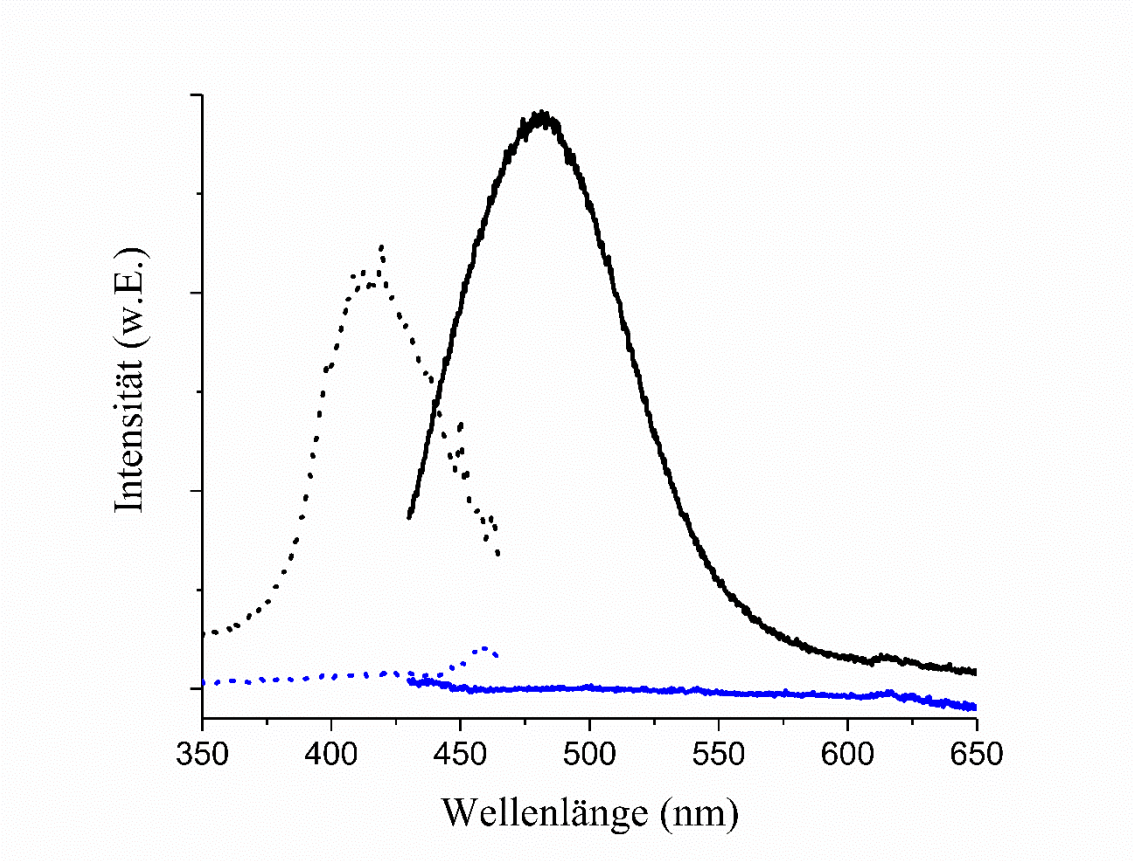


Abbildung 103 Festkörper Photolumineszenzspektren von frisch synthetisiertem CFA-15 (schwarz) und aktiviertem CFA-15 (blau) bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linien: Emissionsspektren; Gestrichelte Linien: Anregungsspektren.

Die dunkelblaue Farbe von frisch synthetisiertem CFA-15 ist ein Hinweis darauf, dass in dem Netzwerk Cu(II)-Zentren vorliegen. Zur Aufklärung der Koordinationsumgebung der Cu(II)-Zentren innerhalb des MOFs wurde die Probe mittels Festkörper UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert. Abbildung 104 zeigt das Kubelka-Munk transformierte Spektrum von frisch synthetisiertem CFA-15. Das MOF zeigt zwei stark ausgeprägte Absorptionsbanden bei 350 nm und 650 – 750 nm. Die Absorptionsbande bei 350 nm kommt durch Elektronenübertragungen innerhalb der Liganden zustande. Die Absorptionsbanden bei 650 – 750 nm können d-d Übergängen der Cu(II)-Zentren zugeordnet werden. Die Absorptionsbanden von CFA-15 stimmen gut mit den Literaturdaten der MOFs HKUST-1 und CFA-13 überein, welche ebenfalls Cu(II)- Einheiten enthalten.[192,222,223]

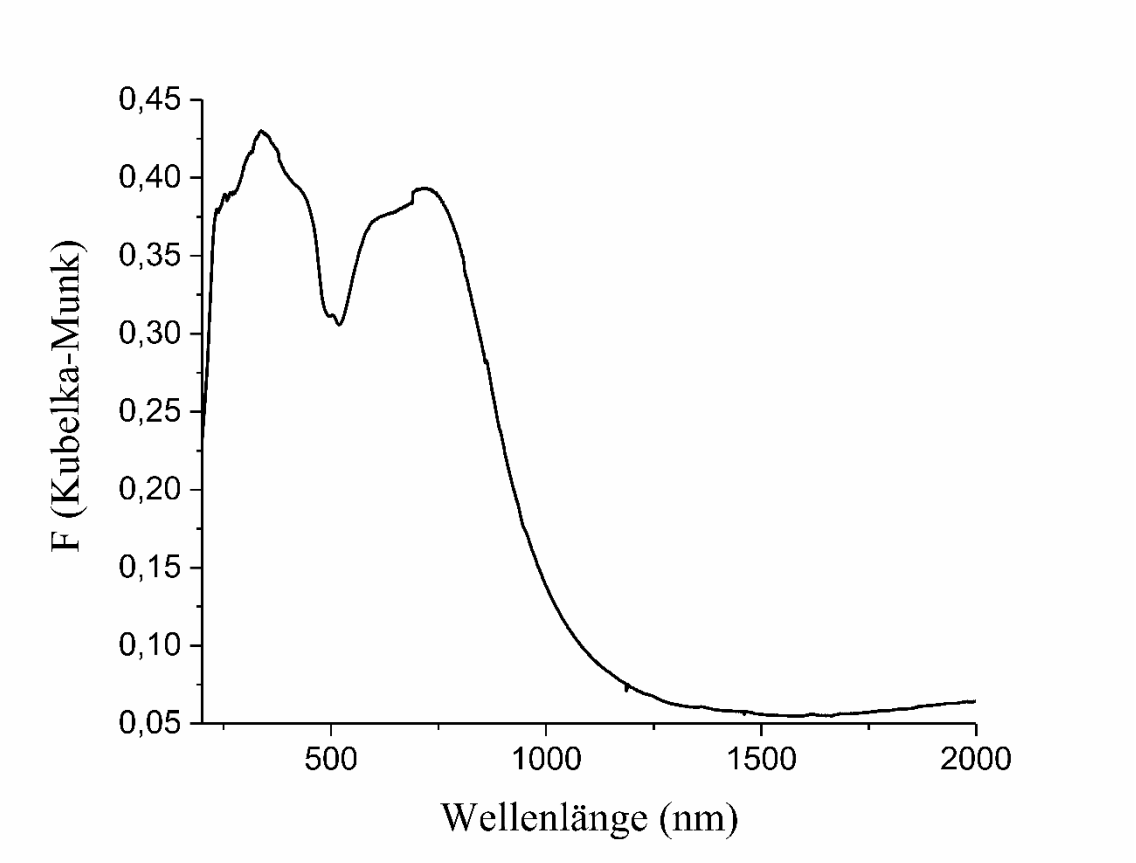


Abbildung 104 UV-Vis-Spektrum von CFA-15 bei Raumtemperatur.

4.2.4.3 Zusammenfassung

Während in CFA-4 ausschließlich Cu(I)-Zentren vorliegen, existieren in CFA-13 sowohl Cu(I)- als auch Cu(II)-Zentren innerhalb einer Struktur. CFA-15 stellt nun das erste fluorierte MOF der Arbeitsgruppe Volkmer dar, in dem ausschließlich Cu(II)-Zentren vorhanden sind. CFA-15 lässt sich durch solvothermale Synthese aus dem bifunktionellen Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure und Kupfer(II)nitrat Trihydrat in einem Gemisch aus DMF, Ethanol und Wasser herstellen. Nur wenn diese Lösemittel exakt im Verhältnis 1:1:1 eingesetzt werden, bilden sich die dunkelblauen Blockkristalle von CFA-15 aus, anderenfalls entsteht entweder ein amorpher Niederschlag oder ein Gemisch aus CFA-15 und unbekannten Verunreinigungen/Fremdphasen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das MOF vollständig charakterisiert und auf seine thermischen und chemischen Eigenschaften untersucht.

CFA-15 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $C2$ (Nr. 5) und weist die Zusammensetzung $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$ auf. Innerhalb des dreidimensionalen Netzwerks liegen zwei unterschiedliche Cu(II)-Zentren vor. Während ein Cu(II)-Ion quadratisch pyramidal koordiniert ist, weist das zweite Metallzent-

rum eine verzerrte quadratisch planare Geometrie auf. Insgesamt liegen in CFA-15 somit asymmetrische, heteroverbrückte $[Cu_2(\mu\text{-}OR)(\mu\text{-}O_2CR')]^{2+}$-Kerne vor, die in dieser Form nur selten vorkommen.

Das Netzwerk ist aus linearen, eindimensionalen Cu(II)-Ketten aufgebaut, welche entlang der c-Richtung verlaufen und im Modus {Cu1-Cu1-Cu2-Cu1-Cu1-Cu2} verbrückt sind. Die einzelnen Ketten sind durch $tfpc^{2-}$-Liganden quervernetzt, wodurch sich ein dreidimensionales, mikroporöses, nicht-interpenetriertes Netzwerk ausbildet. Entlang der c-Richtung weist CFA-15 eindimensionale rhombische Kanäle mit einem Durchmesser von 4,2 Å auf, welche durch die Fluoratome stark hydrophobe Eigenschaften aufweisen. In das Zentrum der rhombischen Kanäle ragen DMF-Moleküle, welche jeweils zwei Cu1-Cu1-Atome der Struktur verbrücken.

Durch thermische Behandlung bei 230 °C im Hochvakuum ist es möglich die koordinierten DMF-Moleküle zu entfernen, während die Struktur stabil bleibt. Das aktivierte CFA-15 weist koordinativ ungesättigte Metallzentren auf. Mittels Rietveld-Verfeinerung konnte die Struktur der aktivierten Verbindung verfeinert werden.

MOFs mit ungesättigten Metallzentren stellen vielversprechende Verbindungen für verschiedenste Anwendungen dar. So ist beispielsweise ein Einsatz des MOFs in der Aufreinigung von Gasgemischen oder Flüssigkeiten oder als molekulares Sieb denkbar. Auch die aktivierte Form von CFA-15 wurde auf mögliche potentielle Anwendungen getestet. CFA-15 zeigt eine relativ hohe Sorptionswärme bei der Beladung mit CO_2 im Vergleich zu anderen getesteten Gasen (CO, H_2 und O_2). Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass CFA-15 mit Stickstoffmonoxid einen stabilen Komplex ausbildet, allerdings kann zum jetzigen Zeitpunkt keine endgültige Aussage getroffen werden auf welche Weise die NO-Moleküle in CFA-15 adsorbiert werden. Um die Bindung von NO in CFA-15 vollständig aufzuklären, könnten in weiterführenden Arbeiten verschiedene mögliche Komplexe berechnet werden um daraus theoretische IR-Spektren zu simulieren, welche anschließend mit den experimentellen Daten verglichen werden können.

Außerdem besitzt CFA-15 interessante Fluoreszenzeigenschaften. Während frisch synthetisiertes CFA-15 eine breite Emissionsbande im sichtbaren Bereich zeigt, kommt es durch das Entfernen der koordinierten DMF-Moleküle aus der Struktur zu einer Fluoreszenzauslöschung.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine phasenreine Synthese für das MOF entwickelt, außerdem wurde das Netzwerk vollständig charakterisiert und auf seine thermischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Aus zeitlichen Gründen konnten lediglich erste Versuche für potentielle Anwendungen von CFA-15 durchgeführt werden. Die ersten Ergebnisse scheinen vielversprechend, trotzdem sollten weitere Untersuchungen folgen. Zum einen sollte untersucht werden, ob es möglich ist, die ausgelöschte Emission wiederherzustellen, wenn man beispielsweise CO_2 oder NO an die ungesättigten Metallzentren bindet. Wenn aktiviertes CFA-15 beispielsweise CO_2 in Gegenwart von einem hohen H_2O-Überschuss selektiv binden würde und sich dabei auch noch das Fluoreszenzverhalten ändert, dann wäre dies ein interessantes Sensormaterial für technische Anwendungen. Auch denkbar wäre der Einsatz als Filtermembran oder als NO-Sensor, da sich durch Ausbildung des stabilen NO-Komplexes die Farbe des Materials deutlich ändert. Neben weiteren Untersuchungen zum Einsatz als NO-Depotsystem sollten auch die magnetochemischen Eigenschaften von CFA-15 untersucht werden. In der Literatur zeigen verbrückte Cu(II)-Komplexe häufig starke Spin-Kopplungen bis hin zu sogenannten Superaustauschwechselwirkungen.[240,245,269] Dadurch, dass in CFA-15 die selten vorkommenden asymmetrisch, heteroverbrückten $[Cu_2(\mu\text{-}OR)(\mu\text{-}O_2CR')]^{2+}$-Kerne vorliegen, könnte auch CFA-15 besondere magnetochemische Eigenschaften aufweisen.

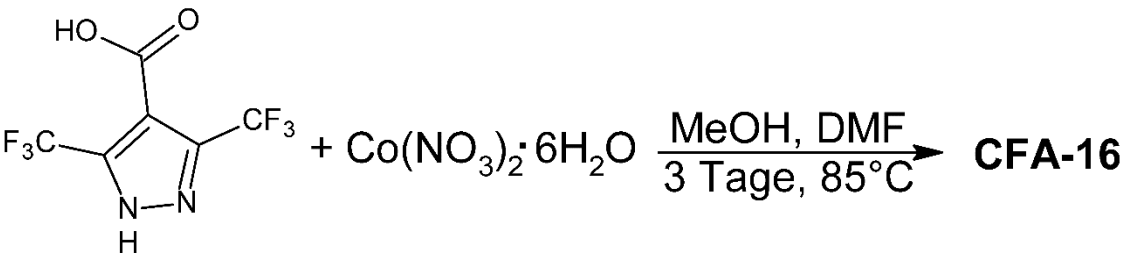
4.2.5 Coordination Framework Augsburg University-16 (CFA-16)

Coordination Framework Augsburg University-16 (CFA-16) wird aus dem organischen Ligand H_2-tfpc und Kobaltnitrat hergestellt. Im Folgenden wird die Synthese des Netzwerks beschrieben, anschließend folgt eine Beschreibung der Struktur und eine Charakterisierung verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften.

4.2.5.1 Synthese von CFA-16

CFA-16 wird mittels solvothermaler Synthese im Heizblock hergestellt (Schema 8). Hierfür wird der organische Ligand H_2-tfpc zusammen mit Kobaltnitrat Hexahydrat in einem Gemisch aus DMF und Methanol gelöst. Nach kurzem Rühren wird das verschlossene Röhrchen für drei Tage bei 85 °C in einen Heizblock gehalten. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit DMF und Methanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 92 %.

Direkt nach der Synthese enthält das Netzwerk koordinierte DMF-Moleküle. Es ist möglich diese Lösemittelmoleküle durch thermische Behandlung zu entfernen. Eine detaillierte Vorschrift zur Aktivierung des MOFs ist dem folgenden Abschnitt über die Charakterisierung von CFA-16 (Kapitel 4.2.5.2) zu entnehmen.



Schema 8 Syntheseschema von CFA-16.

4.2.5.2 Charakterisierung von CFA-16

Die solvothermale Synthese von Kobaltnitrat Hexahydrat mit H_2-tfpc in einem Lösemittelgemisch aus DMF und MeOH bei 85 °C führt zur Ausbildung von violetten Blockkristallen (Abbildung 105a). Diese Synthesebedingungen liefern zwar ein sauberes, phasenreines Produkt, jedoch sind die Kristalle stark verwachsen. Durch langsames Aufheizen des Reaktionsgemischs mit einer konstanten Heizrate von 0,2 °C pro Minute

auf eine Endtemperatur von 85 °C können Einkristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 40 µm synthetisiert werden (Abbildung 105b).

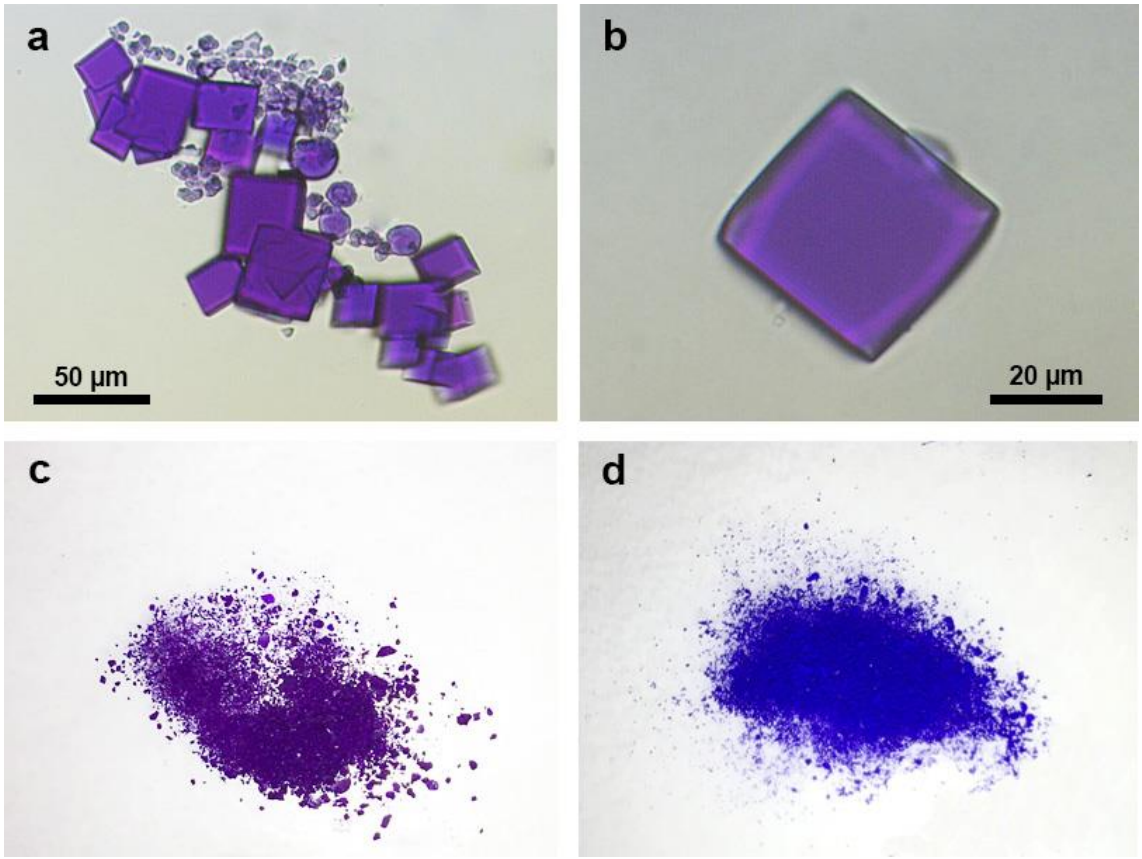


Abbildung 105 (a,b) Lichtmikroskopaufnahmen von CFA-16; (c) Pulverprobe von frisch synthetisiertem CFA-16; (d) Pulverprobe von bei 250 °C aktiviertem CFA-16.

CFA-16 enthält direkt nach der Synthese koordinierte DMF-Moleküle an den Metallzentren. Diese können durch thermische Behandlung entfernt werden (24 Stunden bei 250 °C im Hochvakuum). Durch das Entfernen der koordinierten Lösemittelmoleküle ändert sich auch die Koordinationsumgebung der Kobaltzentren, was Auswirkungen auf die Farbe der Probe hat. Frisch nach der Synthese liegt CFA-16 als violettes Pulver vor (Abbildung 105c), nach Aktivierung der Probe ändert sich die Farbe hin zu dunkelblau (Abbildung 105d). Unterschiede zwischen frisch synthetisiertem und aktiviertem CFA-16 sind auch in den IR-Spektren erkennbar. In Abbildung 166 und Abbildung 167 im Anhang dieser Arbeit sind die aufgenommenen IR-Spektren von frisch synthetisiertem CFA-16 sowie von aktiviertem CFA-16 dargestellt. Während im IR-Spektrum der frisch synthetisierten Probe charakteristische Banden von koordinierten DMF-Molekülen auftreten (markiert mit * im dargestellten IR-Spektrum in Abbildung 167), verschwinden diese nach der Aktivierung.

Zur Lösung der Kristallstruktur von CFA-16 wurde aus einer frisch synthetisierten Probe ein Einkristall entnommen, in LV CryoOil™ überführt und am Lichtmikroskop gepickt. Anschließend wurde daran eine Strukturanalyse an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer bei 100 K durchgeführt. Die Struktur wurde mittels des Bruker SHELXTL Software Pakets[210] über die direkte Methode gelöst und anschließend mit SHELXL[211] verfeinert. Sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden für das CFA-16 Netzwerk mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass CFA-16, ähnlich zu CFA-14, im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) auskristallisiert und die Zusammensetzung $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$ aufweist. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Kobaltatomen, zwei $tfpc^{2-}$-Liganden und zwei DMF-Molekülen. Zur Verdeutlichung wurde ein ORTEP-Plot der Verbindung in Abbildung 106 dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit entfernt. Sowohl die DMF-Moleküle aus auch ein $tfpc^{2-}$-Ligand, welcher sich im Inversionszentrum von CFA-16 befindet, weisen eine hohe Fehlordnung auf.

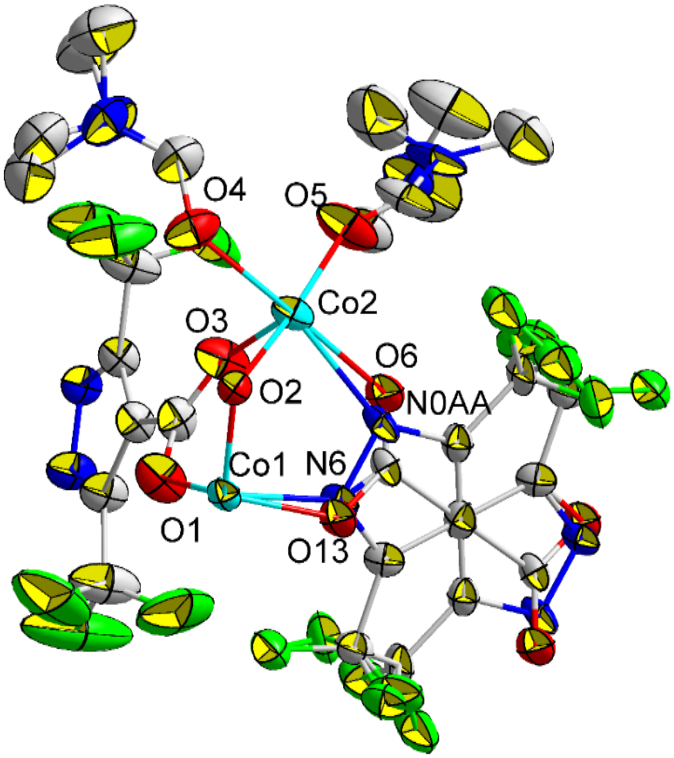


Abbildung 106 ORTEP-style Darstellung der asymmetrischen Einheit von $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

In Abbildung 107 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-16 dargestellt. Abgesehen vom Atom C4AA, welches zum fehlgeordneten $tfpc^{2-}$-Liganden gehört und im Inversionszentrum liegt, liegen alle anderen Atome von CFA-16 auf allgemeinen Punktlagen. Das dreidimensionale Netzwerk weist $[Co_4DMF_4]$-Einheiten auf, in denen zwei unterschiedliche Co(II)-Zentren vorliegen.

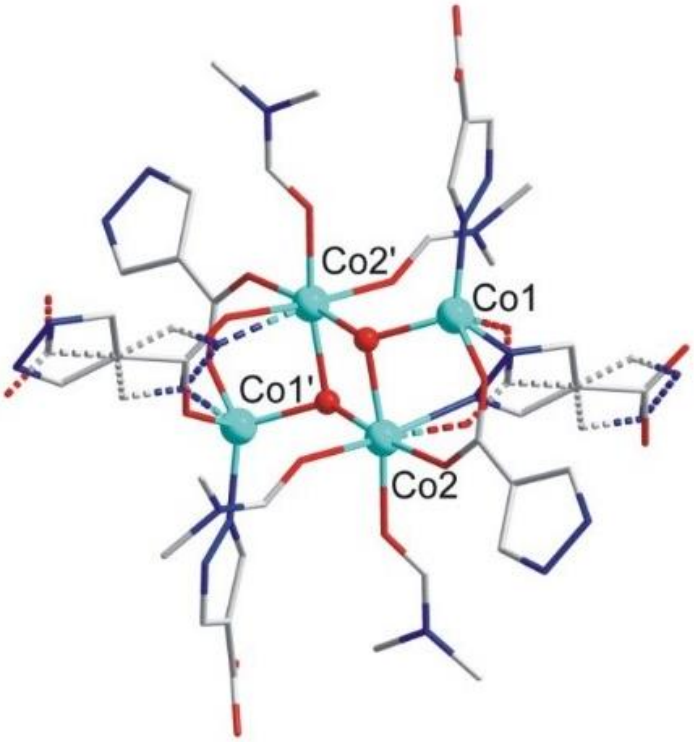


Abbildung 107 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-16. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Metallzentren zu generieren: (') 1-x, 1-y, 1-z.

Ein Co(II)-Ion (gekennzeichnet als Co1 in Abbildung 107) ist tetraedrisch koordiniert, wobei diese Koordination durch ein Sauerstoffatom eines $tfpc^{2-}$-Liganden, ein Sauerstoffatom einer verbrückten OH-Gruppe, ein Stickstoffatom eines weiteren $tfpc^{2-}$-Liganden und einem Stickstoff- (Sauerstoff) Atom eines zusätzlichen fehlgeordneten $tfpc^{2-}$Liganden zustande kommt. Das zweite Co(II)-Ion (gekennzeichnet als Co2 in Abbildung 107) ist oktaedrisch koordiniert durch zwei Sauerstoffatome von zwei DMF-Molekülen, zwei Sauerstoffatomen von zwei Hydroxylgruppen, einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe eines $tfpc^{2-}$-Liganden und einem Sauerstoff- (Stickstoff) Atom eines zusätzlichen fehlgeordneten $tfpc^{2-}$Liganden. Die Bindungsabstände zwischen den Co-Ionen und N-Donor-Atomen in CFA-16 liegen zwischen 1,972(4)-2,281(17) Å, während der Abstand zwischen den Metallzentren und den O-Donor Atomen Werte von 1,944(4)-2,120(3) Å annimmt. Die Co···Co-Abstände zwischen zwei benachbarten Me-

tallzentren betragen 3,142 Å (Co1···Co2´ bzw Co2···Co1´), 3,213 Å (Co2···Co2´) und 3,669 Å (Co1···Co2 bzw Co1´···Co2´). Diese Werte stimmen gut mit denen von strukturell ähnlichen cobalthaltigen Verbindungen überein.[45,193,225]

Abbildung 108 zeigt einen Ausschnitt des Packungsplots von CFA-15 aus Sicht entlang der a-Achse. Die [Co_4DMF_4]-Einheiten werden dabei als blaue Polyeder dargestellt. Sie sind durch $tfpc^{2-}$-Liganden miteinander verbunden, wodurch sich ein dreidimensionales, nicht-poröses Netzwerk ausbildet. Stellt man sich mehrere [Co_4DMF_4]-Einheiten zusammen als Ebenen vor, welche sich senkrecht zur (100)-Ebene in die b- und c-Richtung ausbreiten, so kann man sich die Struktur von CFA-16 bildlich auch als eine Art Schichtstruktur vorstellen.

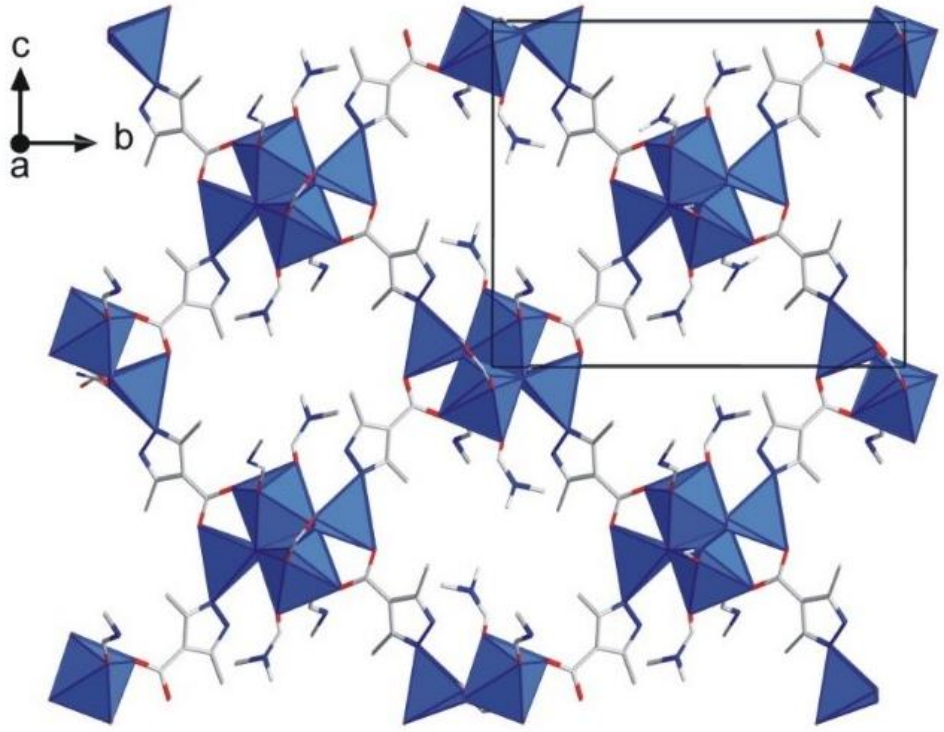


Abbildung 108 Packungsplot von CFA-16. Sicht entlang der a-Achse. Fluor- und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine Einkristallstrukturanalyse an aktiviertem CFA-16 durchgeführt, jedoch konnte mit Hilfe der SQUEEZE-Software[198] unter der Annahme, dass alle koordinierten DMF-Moleküle aus der Struktur entfernt werden können, ein zugängliches Porenvolumen von 1048,3 $Å^3$ berechnet werden (Messfühlerradius: 1,67 Å, entspricht dem van der Waals Radius für Argon). Dieser Wert stellt 42,6 % des ursprünglichen Elementarzellenvolumens von CFA-16 dar (2458,6 $Å^3$).

Die kristallographischen Daten zur Strukturverfeinerung von $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$ sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$.

	$Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$
Empirische Formel	$C_{15}\ H_{15}\ Co_2\ F_9\ N_5\ O_6$
Formel	$C_{30}\ H_{30}\ Co_4\ F_{18}\ N_{10}\ O_{12}$
Formelgewicht	650,18
Temperatur	100 K
Strahlung, Wellenlänge	$Mo_{K\alpha}$, 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14
Zellparameter	a = 9,6373(3) Å
	b = 17,4611(6) Å
	c = 14,8066(5) Å
	β = 99,3340(10) °
Volumen	2458,63(14) $Å^3$
Z	4
Berechnete Dichte	1,757 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1,457 mm^{-1}
F(000)	1292
Kristallgröße	0,1 × 0,1 × 0,1 mm
Messbereich θ	2,439 ° bis 25,296 °
h,k,l-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$,
	$-20 \leq k \leq 21$,
	$-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	23584
Unabhängige Reflexe	4467 [R(int) = 0,0927]
Vollständigkeit bis θ_{max}	99,6 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	4467 / 812 / 480
Goodness-of-fit gegen F^2	1,127

Finale R Indizes [I > 2σ (I)]	R_1 = 0,0621
R Indizes (aller Reflexe)	wR_2 = 0,1303
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,567 und -0,428 A^{-3}

[a]: $R_1 = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$; [b]: $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2-F_c^2)2]/\Sigma[w(F_0^2)2]^{1/2}$.

Um Aussagen zur thermischen und strukturellen Stabilität von CFA-16 treffen zu können, wurden an der Probe temperaturabhängige XRPD-Messungen und thermogravimetrische Analysen durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

In Abbildung 109 sind die unter Stickstoffstrom gemessenen TGA-Kurven dargestellt. Die rote Kurve zeigt das thermogravimetrische Profil von frisch synthetisiertem CFA-16, welches nach der solvothermalen Synthese abfiltriert, mit DMF und Methanol gewaschen und danach direkt gemessen wurde. Vor der Durchführung der TGA-Messung der schwarzen Kurve wurde die synthetisierte Probe abfiltriert, mit DMF und MeOH gewaschen und anschließend für 24 Stunden bei 250 °C im Vakuum getrocknet um koordinierte und freie Lösemittelmoleküle aus den Poren zu entfernen.

CFA-16 weist eine hohe thermische Stabilität auf, was daran zu erkennen ist, dass die Masse der aktivierten Probe zunächst bis etwa 300 °C konstant bleibt. Oberhalb dieser Temperatur beginnt langsam die Zersetzung des Netzwerks was durch einen leichten Massenverlust deutlich wird. Ab ungefähr 390 °C wird das Netzwerk schlagartig komplett zersetzt. Die frisch synthetisierte Probe zeigt eine große Massenverluststufe zwischen 150-200 °C. In diesem Temperaturbereich werden freie und koordinierte DMF-Lösemittelmoleküle aus der Struktur entfernt. Oberhalb von 200 °C verlaufen die TGA-Profile der beiden Proben nahezu identisch.

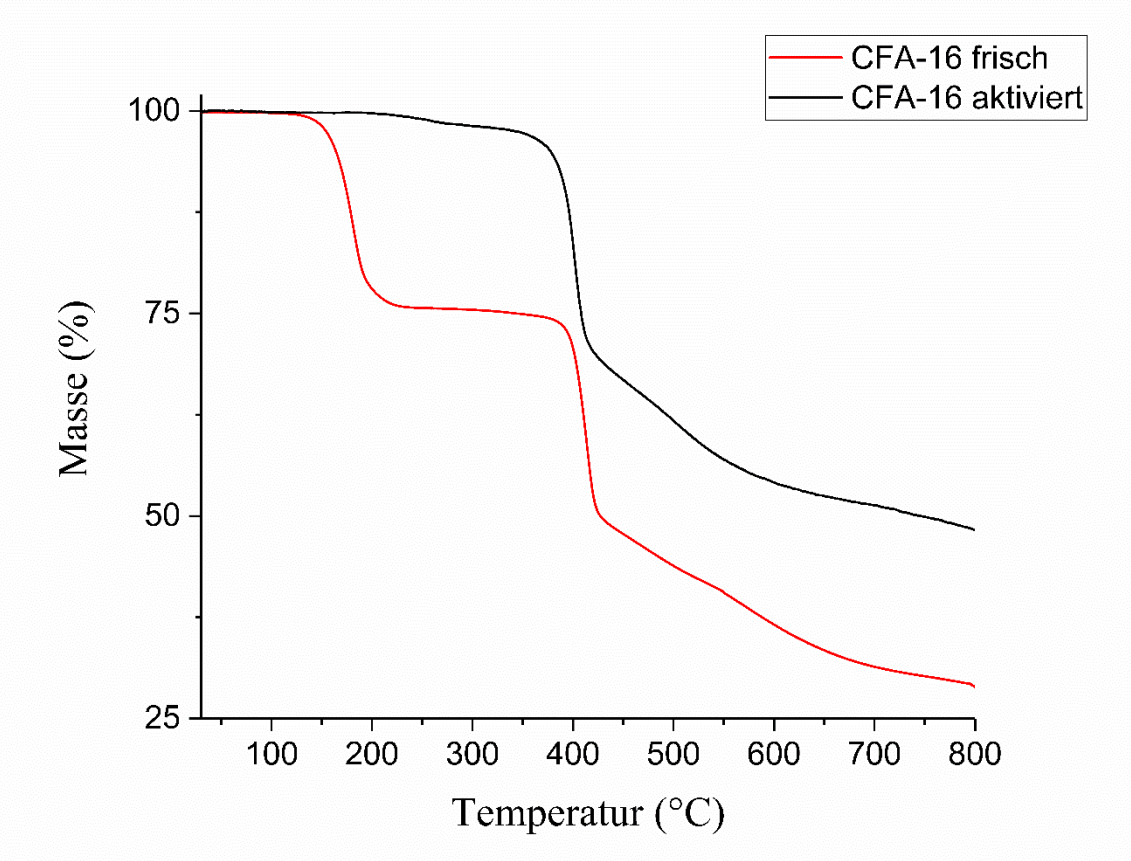


Abbildung 109 Thermogravimetrische Analyse von CFA-16 unter N_2-Atmosphäre. Rote Kurve: Frisch synthetisierte Probe; schwarze Kurve: CFA-16 aktiviert bei 250 °C im Vakuum.

In Abbildung 110 sind die gemessenen temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme von CFA-16 dargestellt. Zusätzlich wurde ein auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse simuliertes XRD geplottet (schwarze Kurve), welches identische Reflexlagen zeigt. Die temperaturabhängigen XRPD-Messungen unterstreichen die Ergebnisse aus der TGA-Messung. CFA-16 ist zunächst bis 100 °C stabil (Abbildung 110, hellgrüne Kurve). Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Freisetzung der Lösemittelmoleküle. Durch das Entfernen der koordinierten DMF-Moleküle kommt es zu Änderungen in der Koordinationsumgebung der Kobaltzentren, daher bildet sich nach der Strukturumwandlung eine neue kristalline Phase aus, welche schließlich bis 350 °C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe bei höheren 2Θ-Werten ab, was ein Hinweis darauf ist, dass die Fernordnung innerhalb des MOFs zerstört wird. Oberhalb von 400 °C zersetzt sich das Netzwerk vollständig.

Dass die in CFA-16 koordinierten DMF-Moleküle durch thermische Behandlung der Probe aus der Struktur entfernt werden können, wird neben der Farbänderung der Pulverprobe auch durch das Verschwinden der DMF-Banden im gemessenen IR-Spektrum

der aktivierten Probe gezeigt. Leider war es bisher nicht möglich, die lösemittelfreie Hochtemperaturphase zwischen 150-400 °C vollständig durch eine Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Es war jedoch möglich, die bei 250 °C gemessenen Pulverdaten zu indizieren und daraus mit Hilfe der DICVOL- und TREOR 90-Software-Pakete Zellparameter zu bestimmen. Beide Programme schlagen ein tetragonales Kristallsystem vor, wobei sich die Zellparameter teilweise deutlich unterscheiden und beide Vorschläge keinen hohen Gütefaktor aufweisen: a = b = 14,268 Å, c = 12,819 Å, V = 2609 Å^3 (DICVOL, M_{15} = 11,5; F_{15} = 8,6 (0,0129; 136)) und a = b = 14,311 Å, c = 20,576 Å, V = 4214 Å^3 (TREOR, M_{15} = 9, F_{15} = 5 (0,014919, 207)). Die tatsächlichen Zellparameter von aktiviertem CFA-16 könnten durch eine Einkristallstrukturanalyse oder durch eine Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten ermittelt werden.

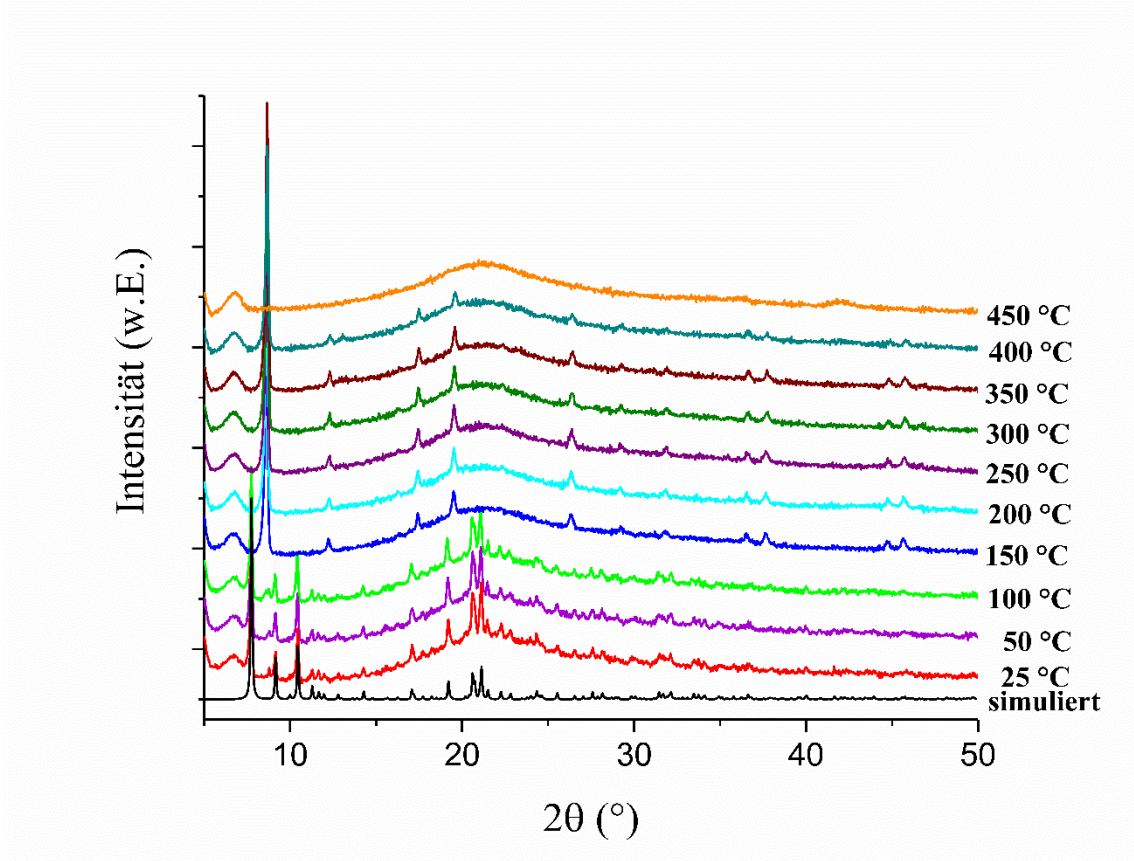


Abbildung 110 VTXRPDs von CFA-16 von 25-450 °C. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert.

Die Einkristallstrukturanalyse hat ergeben, dass es sich bei CFA-16 um ein dreidimensionales, nicht-poröses Netzwerk handelt. Erste Berechnungen haben allerdings auch gezeigt, dass sich nach dem Entfernen der koordinierten DMF-Moleküle ein poröses

Netzwerk ausbildet. Um die Porositätseigenschaften von aktiviertem CFA-16 genauer zu untersuchen, wurden Argon Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei 77 K aufgenommen.

In Abbildung 111 sind die Sorptionsisothermen von aktiviertem CFA-16, gemessen bei 77 K, dargestellt. Die Probe zeigt den charakteristischen Verlauf der Isothermen vom Typ-I, welcher typisch für mikroporöse Materialien ist. Bei 87 K nimmt CFA-16 bei p/p_0 = 0,96 eine maximale Gasmenge von 277 cm^3/g auf, was einem totalen Porenvolumen von 0,34 cm^3/g entspricht. Das Mikroporenvolumen von aktiviertem CFA-16 wurde bei p/p_0 = 0,2 ermittelt und beträgt 177 cm^3/g. Die BET-Oberfläche wurde im Bereich von p/p_0 = 0,06-0,1 ermittelt und beträgt 685 m^2/g.

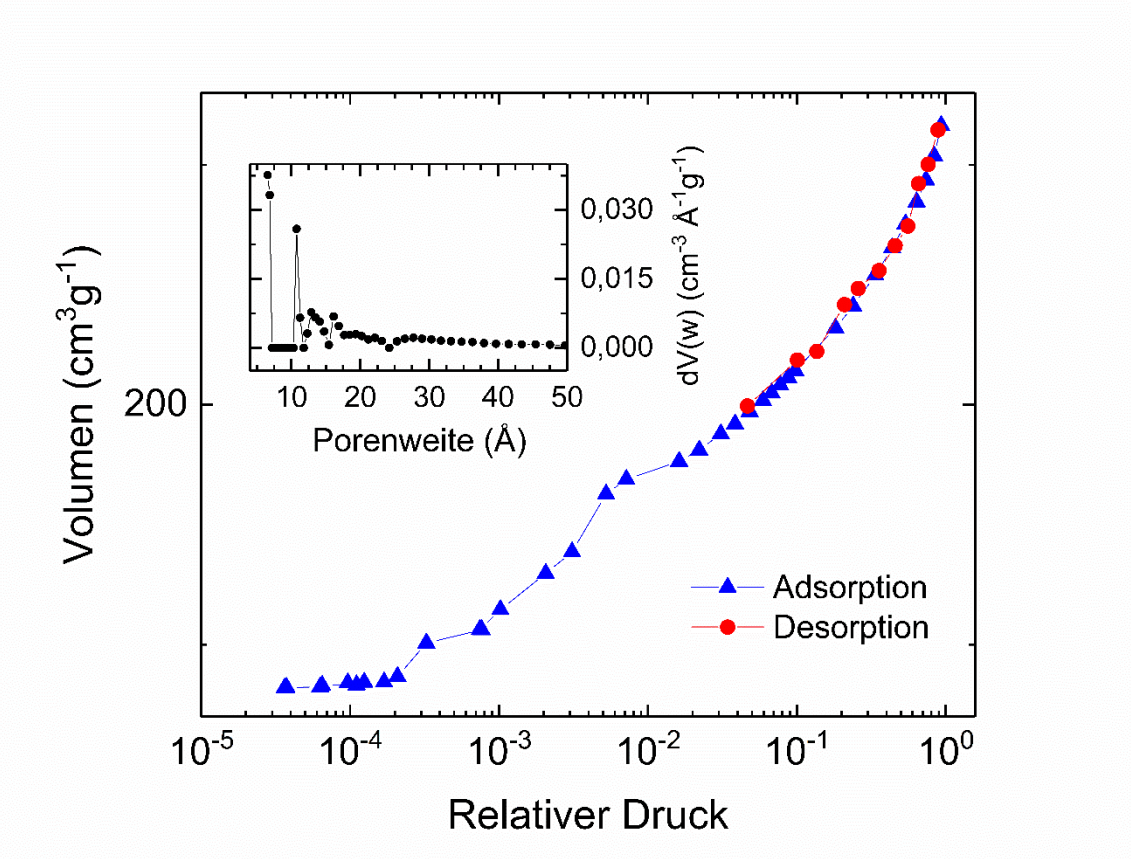


Abbildung 111 Argon Adsorptions- (blau) und Desorptionsisothermen (rot) von CFA-16 bei 77 K. Die eingefügte Abbildung zeigt die Porengrößenverteilung von CFA-16 (berechnet aus den Sorptionsdaten mittels NLDFT-Modell).

Des Weiteren wurde aus den Sorptionsdaten durch die NLDFT-Methode die Porengrößenverteilung von CFA-16 bestimmt (Abbildung 111, eingefügte Abbildung). In der Verbindung liegen zwei Arten von Mikroporen vor. Zum einen existieren kleine Poren mit einem Durchmesser unter 6,5 Å und zum anderen liegen größere Poren zwischen 10-12 Å (Maximum bei etwa 10,7 Å) vor.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von CFA-16 wurden Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 112). Nach der Anregung mit UV-Licht (λ_{Ex} = 340 nm) zeigt CFA-16 eine breite Emission im sichtbaren Bereich zwischen 360 nm bis 460 nm mit einer maximalen Emission bei 410 nm. Im Gegensatz zur Emissionsbande des Liganden (ausführlich diskutiert in Kapitel 3.2.3), ist die Emission des MOFs energieärmer und somit zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Die beobachtete Emission kommt vermutlich durch Ladungsübertragungen von den Metallzentren auf die Liganden (MLCT-Übergang) zustande. In der Literatur gibt es verschiedene Beispiele von MOFs und Koordinationspolymeren die ähnliche MLCT-Übergänge zeigen.[270,271]

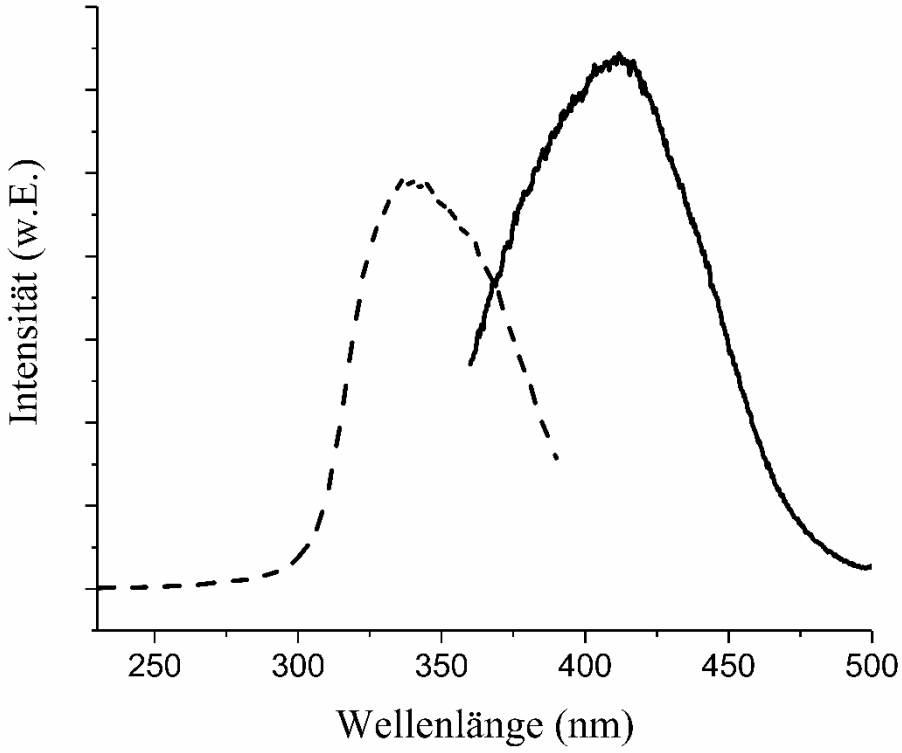


Abbildung 112 Festkörper Photolumineszenzspektren von CFA-16 bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 340 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 410 nm).

Koordinationsverbindungen haben häufig charakteristische Farben, welche aufgrund der Koordinationsgeometrien der Metallzentren zustande kommen. Oktaedrisch koordinierte Co(II)-Zentren im high-Spin Zustand sind beispielsweise häufig hellrot, während

tetraedrisch koordinierte Co(II)-Komplexe normalerweise deutlich farbintensiver sind und als grünblaue bis hin zu violetten Verbindungen vorliegen.

Zur Aufklärung der Koordinationsumgebung der Co(II) Zentren in CFA-16 wurden Festkörper UV-Vis-Spektren von der frisch synthetisierten sowie der aktivierten Probe gemessen. Die kräftig violette Farbe von frisch synthetisiertem CFA-16 ist ein Hinweis darauf, dass in dem Netzwerk tetraedrisch koordinierte Co(II)-Zentren vorliegen. Der Farbwechsel von violett zu blau nach der Aktivierung zeigt an, dass sich durch die thermische Behandlung die Koordinationsumgebung der Metallzentren ändert. In Abbildung 113 sind die Kubelka-Munk transformierten UV-VIS-NIR-Spektren von frisch synthetisiertem CFA-16 (blaue Kurve) und aktiviertem CFA-16 (schwarze Kurve) dargestellt. Die ausgeprägte Absorptionsbande mit einem Maximum im sichtbaren Bereich bei 580 nm (mit Schulter bei 480 nm) ist charakteristisch für tetraedrisch koordinierte Co(II)-Ionen und resultiert aus dem erlaubten d-d-Valenzelektronenübergang $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$. In Abbildung 113 sind außerdem die UV-Vis-Spektren von CFA-14 (pinke Kurve),[193] MFU-1 (grüne Kurve) und MFU-2 (rote Kurve) dargestellt.[45] Diese MOFs enthalten allesamt ebenfalls tetraedrisch koordinierte Co(II)-Zentren und die Lage der Absorptionsbanden stimmen gut mit denen von CFA-16 überein. Bei genauerer Betrachtung des gemessenen UV-Vis-Spektrums von frisch synthetisiertem CFA-16 sind neben den Banden der tetraedrisch koordinierten Metallzentren auch Signale zu erkennen, welche der oktaedrisch koordinierten Co(II)-Spezies zugeordnet werden können und nach der thermischen Behandlung verschwinden. Die charakteristischen Banden von oktaedrisch koordinierten Zentren haben eine deutlich geringere Intensität als die tetraedrischen Signale. Sie sind als kleine Schultern an den tetraedrischen Banden mit Maxima bei etwa 480 nm und 920 nm zu erkennen. Diese Absorptionsbanden resultieren aus den erlaubten d-d-Valenzelektronenübergängen $^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ und $^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$. Die Maxima dieser Absorptionsbanden stimmen gut mit denen des oktaedrisch koordinierten Co(II)-Komplexes $[Co_5Tp^*_4(Me_2bta)_6]$ überein.[272]

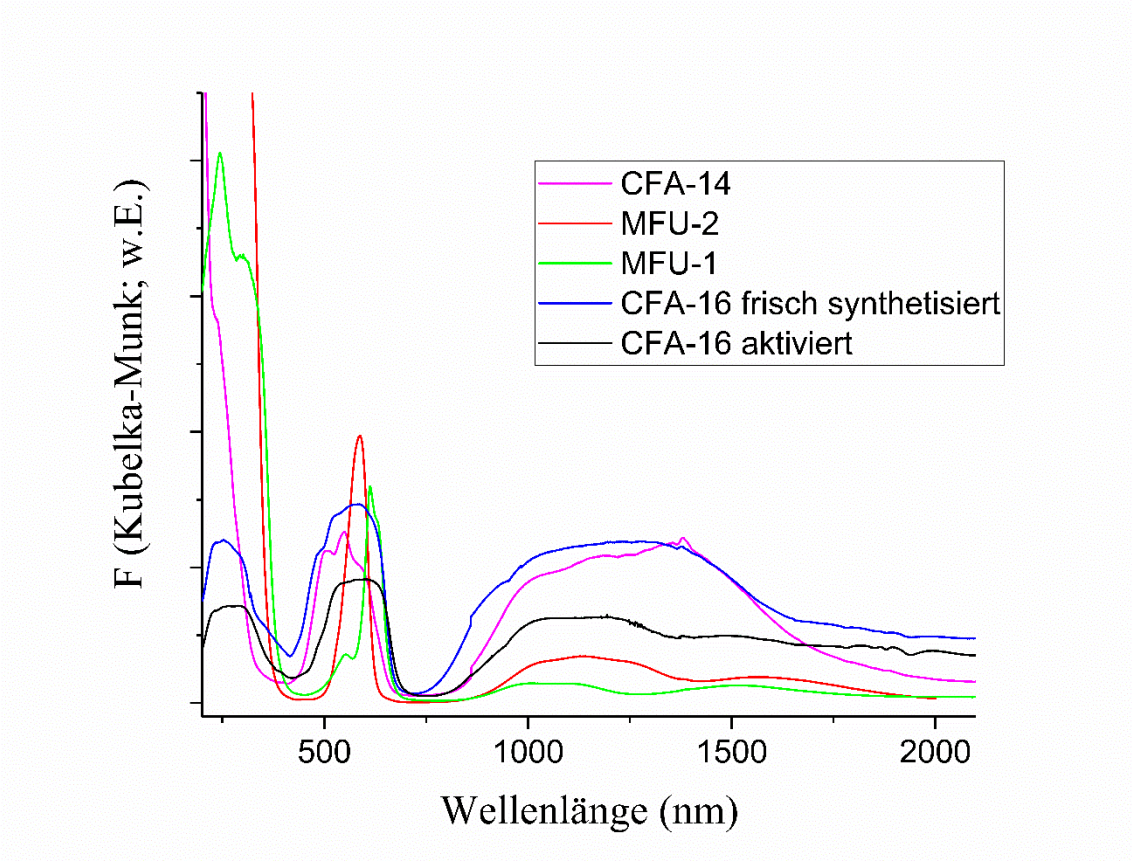


Abbildung 113 UV-Vis-Spektren von verschiedenen Co(II)-haltigen MOFs bei Raumtemperatur: frisch synthetisiertes CFA-16 (blau); aktiviertes CFA-16 (schwarz); MFU-1 (grün); MFU-2 (rot) und CFA-14 (magenta).

4.2.5.3 Zusammenfassung

Das dreidimensionale und zunächst nicht-poröse Netzwerk CFA-16 hat die Zusammensetzung $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$ und bildet sich bei der solvothermalen Synthese des bifunktionellen Liganden 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure und Kobalt(II)nitrat Hexahydrat in einem Gemisch aus DMF und Methanol. CFA-16 kristallisiert dabei im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) aus. Eine ähnliche Raumgruppe wurde bereits für das kupferhaltige MOF (Me_2NH_2)[CFA-13] ermittelt ($P2_1/n$ (Nr. 14)), welches aus demselben organischen Ligand hergestellt wird.

Abgesehen vom Atom C4AA, welches zu einem fehlgeordneten $tfpc^{2-}$-Liganden gehört und im Inversionszentrum liegt, liegen alle anderen Atome von CFA-16 auf allgemeinen Punktlagen. Das dreidimensionale Netzwerk weist $[Co_4(DMF)_4]$-Einheiten auf, welche durch $tfpc^{2-}$-Liganden miteinander verbunden sind. Innerhalb dieser Einheiten liegen sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Co(II)-Zentren vor.

Bei frisch synthetisiertem CFA-16 handelt es sich um ein nicht-poröses Material. Durch thermische Behandlung ist es jedoch möglich, die koordinierten DMF-Moleküle aus der Struktur von CFA-16 zu entfernen (24 Stunden bei 250 °C im Hochvakuum). Durch das Entfernen der Lösemittelmoleküle ändert sich die Koordinationsumgebung der Kobaltzentren. Durchgeführte UV-Vis-Messungen zeigen, dass nach dem Aktivieren nur noch tetraedrisch koordinierte Metallzentren vorliegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine phasenreine Synthese des Netzwerks CFA-16 entwickelt sowie die Umwandlung in die aktivierte, poröse Phase durch Entfernen des Lösemittels bei 250 °C beschrieben. Darüber hinaus wurde die Struktur von frisch synthetisiertem CFA-16 mittels einer Einkristallstrukturanalyse vollständig aufgeklärt. Von beiden Verbindungen wurde die thermische Stabilität untersucht, außerdem wurden Sorptionsmessungen mit der aktivierten Probe durchgeführt sowie die Fluoreszenzeigenschaften von frisch synthetisiertem CFA-16 diskutiert.

Die weitere Untersuchung der chemischen Eigenschaften beider Proben sollte in zukünftigen Arbeiten fortgeführt werden. Dabei sollte zunächst die genaue Struktur von aktiviertem CFA-16 ermittelt werden, dies könnte beispielsweise durch eine Einkristallstrukturanalyse oder auch durch eine Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten erfolgen. Außerdem sollten die magnetischen Eigenschaften der aktivierten Probe untersucht werden. Durch das Entfernen der koordinierten DMF-Moleküle kommt es ähnlich wie bei CFA-15 zur Ausbildung ungesättigter Metallzentren. In weiteren Experimenten könnte untersucht werden, ob es sich hierbei um reaktive Zentren handelt, an die sich beispielsweise Gasmoleküle binden lassen. Ist dies der Fall, so wäre ein Einsatz von CFA-16 in der Aufreinigung von Gasgemischen oder Flüssigkeiten denkbar. Analog zu CFA-15 sollte außerdem untersucht werden, ob das Entfernen der koordinierten Lösemittelmoleküle auch in CFA-16 einen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften hat. Kobalthaltige MOFs kommen häufig in der (Redox)Katalyse zum Einsatz. Aufgrund der hohen Stabilität wäre auch die Verwendung von CFA-16 in diesem Anwendungsgebiet denkbar, weshalb unbedingt katalytische Testreaktionen damit durchgeführt werden sollten.

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

5 Zusammenfassung und Ausblick

Nach der ausführlichen Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse folgt in diesem Kapitel eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Dissertation sowie ein Ausblick auf künftige Untersuchungen, die sich dieser Arbeit anschließen könnten.

Ziel der praktischen Arbeiten während dieser Dissertation war die Synthese neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen aus den fluorierten Liganden 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol (H_2-tfpb) und 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat (H_2-tfpc). Der Ligand H_2-tfpb wurde in der Masterarbeit von Julia Fritzsche erfolgreich entwickelt.[47] Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Synthese weiter optimiert und die Analyse des Liganden fortgeführt, sodass nun eine vollständige Charakterisierung vorliegt, welche mittlerweile auch publiziert wurde.[190] H_2-tfpb stellt einen interessanten Liganden zur Synthese neuer MOFs dar. Aufgrund seiner räumlichen Struktur ist es denkbar daraus MOFs mit großen Poren zu synthetisieren, wobei es in derartigen Poren durch CF_3-Reste des Liganden häufig zur Ausbildung hydrophober Kanäle mit vollständig fluorierten Porenwänden kommen kann. Große Poren in Kombination mit „inerten“ Kanalwänden sind vor allem für MOFs mit Anwendungen in der Katalyse von großem Interesse.

Die Synthese des Liganden H_2-tfpc war literaturbekannt.[187] Diese Vorschrift wurde im Rahmen der Doktorarbeit an einigen Stellen leicht modifiziert. Da bisher keine kristallographischen Daten von H_2-tfpc vorlagen, wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit Einkristalle des Liganden synthetisiert, vermessen und eine Strukturlösung erstellt. Aufgrund der geringeren räumlichen Größe wird erwartet, dass sich aus diesem Liganden eher Netzwerke mit kleiner Porengröße aufbauen lassen. Durch die Kombination von zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen innerhalb eines organischen Moleküls ist die Ausbildung verschiedener SBUs innerhalb eines MOFs denkbar.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die beiden Liganden in solvothermalen Synthesen mit verschiedenen Kupfer- und Kobaltsalzen umgesetzt. Da es sich bei den gebildeten Netzwerken um die ersten FMOFs der Arbeitsgruppe von Professor Volkmer handelt, dienen die Ergebnisse zunächst der Grundlagenforschung um die zugrundeliegenden Systeme zu verstehen, welche bei der Synthese häufig zur Ausbildung unerwarteter und unvorhergesehener Strukturen neigen. Ein Ziel dieser und auch zukünftiger Arbei-

ten auf diesem Themengebiet bleibt jedoch die Synthese neuer FMOFs, die ungesättigte, frei zugängliche und möglichst reaktive Metallzentren besitzen und gleichzeitig thermisch sowie chemisch stabil sind. In weiteren Versuchen sollte daran schließlich die Aktivierung kleiner Moleküle wie Sauerstoff getestet werden, außerdem sollte untersucht werden ob sich solche Verbindungen für redoxkatalytische Reaktionen eignen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, fünf neue kristalline Netzwerke herzustellen, die zum Teil sehr interessante Eigenschaften besitzen. Bei Cu(I)[CFA-4], CFA-13, CFA-14 und CFA-15 handelt es sich und permanent poröse Metall-organische Gerüstverbindungen. CFA-16 ist direkt nach der Synthese nicht-porös, durch thermische Aktivierung können jedoch koordinierte Lösemittel aus dem Netzwerk entfernt werden, wodurch sich schließlich ebenfalls ein stabiles, poröses Netzwerk ausbildet. Da die beiden Liganden H_2-tfpb und H_2-tfpc sehr gut löslich sind, könnten sie in zukünftigen Arbeiten mit weiteren Metallsalzen in den verschiedensten Lösemitteln und Lösemittelgemischen umgesetzt werden, um so weitere neue MOFs zu entwickeln. Bisher wurden zudem fast ausschließlich solvothermale Synthesen im Heizblock durchgeführt, denkbar wären auch weitere Kristallisationsexperimente im Autoklav oder einer Mikrowelle.

Zu Beginn dieser Arbeit wird das MOF Coordination Framework Augsburg University-4 (Cu(I)[CFA-4]) vorgestellt. Die Synthese des Netzwerks wurde in der Masterarbeit von Julia Fritzsche entwickelt, im Rahmen dieser Arbeit konnte die Charakterisierung vervollständigt und die Ergebnisse dazu publiziert werden.[47,190] Anders als erwartet besitzt die Struktur von M[CFA-4] nicht die klassischen dreikernigen $[Cu_3(pz)_3]$-Einheiten, welche wie im Theorieteil beschrieben häufig bei der Umsetzung von Cu(I)-Salzen mit Pyrazolatliganden entstehen. Stattdessen ist M[CFA-4] aus fünfkernigen, negativ geladenen $\{Cu^{I}_5(pz)_6\}^-$-SBUs aufgebaut, welche in dieser Form erstmalig in einem MOF aufgetreten sind. Die negative Ladung des Gitters wird dabei durch fehlgeordnete Cu(I)-Ionen, welche in den Poren angeordnet sind, kompensiert. Durch einen postsynthetischen Kationenaustausch ist es möglich die freien Cu^+-Ionen in den Poren von Cu(I)[CFA-4] durch andere (Erd)-Alkaliionen auszutauschen und somit die verwandten Netzwerke M[CFA-4] ($M = K^+$, Cs^+, Ca^{2+}) herzustellen. Das besondere an der Struktur der M[CFA-4]-Familie sind die großen eindimensionalen hydrophoben Kanäle (Durchmesser 14,3 Å) sowie die hohe permanente Porosität von bis zu 1600 m^2g^{-1} (K[CFA-4]).

Durch eine einfache Synthese in der Mikrowelle ist es möglich große Mengen MOF innerhalb kurzer Zeit herzustellen. Eine Synthese im Gramm-Maßstab ist vor Allem dann wichtig, wenn an der Verbindung praktische Anwendungen getestet werden sollen oder das Netzwerk zum Kauf angeboten werden soll.

Die Familie der M[CFA-4]-Verbindungen stellt eine Gruppe von MOFs mit guter Wasserstabilität sowie hoher thermischer Stabilität dar. In den Poren von Cu(I)[CFA-4] befinden sich direkt nach der Synthese DMF-Moleküle, welche an die freien Cu^{+}-Ionen koordiniert sind. Das Entfernen dieser Lösemittelmoleküle führt zur Ausbildung einer Hochtemperaturphase, welche bis heute nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Um die Struktur dieser Phase vollständig aufzuklären wäre beispielsweise die Vermessung der lösemittelfreien Kristalle am Synchrotron denkbar.

Die freien Cu^{+}-Ionen in Cu(I)[CFA-4] sind nach Entfernen des Lösemittels reaktiv und können CO binden. Die Kupferatome innerhalb der SBU von M[CFA-4] sind durch die CF_3-Gruppen soweit abgeschirmt, dass sie vollständig stabil gegenüber Oxidation sind, wodurch M[CFA-4] beispielsweise interessant für potentielle Anwendungen im Bereich der Photonik ist.

M[CFA-4] zeigt ein interessantes selektives und sensitives Fluoreszenzverhalten gegenüber nitroaromatischen Verbindungen, was das MOF zu einem vielversprechenden Kandidaten bei der Entwicklung neuer photolumineszierender Materialien sowie für Anwendungen in der Sensor Technologie macht. Um diese Eigenschaften umfassender zu untersuchen, wird ein Fluoreszenzspektromer mit abgeschlossener Kammer benötigt. Daher wurden im Rahmen dieser Dissertation lediglich Vorversuche zu diesem Thema durchgeführt. Für praktische Anwendungen, beispielsweise als Sprengstoffsensor, ist es wichtig, dass das Material eine extrem hohe Sensitivität zeigt. Zur Sensitivität von M[CFA-4] konnten bisher keine quantitativen Aussagen getroffen werden, hierfür wird ein luftdicht verschlossener Versuchsaufbau benötigt um darin mit möglichst kleinen Mengen MOF Tests durchzuführen.

Um den Einfluss der Fluoratome auf das chemische Verhalten gebildeter FMOFs untersuchen und verstehen zu können ist es sinnvoll isostrukturelle fluorierte und nichtfluorierte MOFs zu synthetisieren und systematisch miteinander zu vergleichen. Der Ligand H_2-tfpb stellt die isostrukturelle Verbindung des Liganden 1,4-Bis(3,5-Dimethyl)pyrazol dar, aus welchem der Arbeitskreis Volkmer bereits erfolgreich die MOFs MFU-1 und MFU-2 synthetisieren konnte. Es ist möglich die Metallzentren in

MFU-1 zu oxidieren, jedoch sind die enthaltenen Kobaltzentren durch die Methylreste der Liganden sterisch abgeschirmt und dadurch nicht gut zugänglich, wodurch mögliche koordinative Bindungen gehemmt werden. Selbst wenn es gelingen würde die Kobaltzentren zu erreichen, würde es vermutlich zur Ausbildung von starken Wechselwirkungen zwischen dem Gast und den Wasserstoffatomen der Methylreste des Liganden kommen. Im einem fluorierten isostrukturellen MOF zu MFU-1 sollten die CF_3-Reste so inert sein, dass in diesem Fall keine störenden Wechselwirkungen auftreten würden. Die Verbindung wäre dann von großem Interesse um daran die Adsorption von molekularem Sauerstoff zu untersuchen. Leider gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht die fluorierte Isostruktur von MFU-1 zu synthetisieren. Analoge Reaktionsbedingungen wie sie zur Herstellung von MFU-1 genutzt werden, führten lediglich zur Ausbildung amorpher Niederschläge. Durch ein Screening verschiedenster Reaktionsbedingungen, welches zum Teil im Rahmen der Bachelorarbeit von Daniel Schmidtner mit dem Titel „Versuche zur Synthese neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen (MOFs) mit perfluorierten Pyrazolat-Linkern“,[224] (betreut im Rahmen dieser Arbeit von Julia Fritzsche) erfolgte, gelang schließlich die Synthese des robusten und thermisch sehr stabilen MOFs CFA-14. Nach Erfolgreicher Charakterisierung der Verbindung und Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften konnten die Ergebnisse mittlerweile auch publiziert werden.[193] Die Struktur von CFA-14 weist einige Ähnlichkeiten zu MFU-2 auf. Beide MOFs besitzen eindimensionale Kobalt(II)-Ketten aus tetraedrisch koordinierten Metallzentren und quadratische Kanäle entlang der c-Achse. Bei genauerer Betrachtung der beiden Strukturen werden allerdings strukturelle Unterschiede zwischen MFU-2 und CFA-14 deutlich. Im Gegensatz zu CFA-14 liegen in MFU-2 keine Hydroxidbrücken zwischen den Metallzentren vor, die Co(II)-Ionen sind ausschließlich durch N-Donor Atome von vier verschiedenen $dmpz^{2-}$-Liganden koordiniert. Außerdem ist das Netzwerk von MFU-2 nicht interpenetriert, während das Gerüst von CFA-14 zweifach interpenetriert vorliegt.

CFA-14 zeigt interessante magnetische Eigenschaften, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Oberhalb von 25 K kann CFA-14 als linearer, kettenförmiger Antiferromagnet beschrieben werden. Bei sehr niedrigen Temperaturen bildet sich eine antiferromagnetische Fernordnung aus. Um die magnetische Struktur von CFA-14 vollständig zu untersuchen, könnten im Rahmen weiterer Projekte beispielsweise Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt werden.

Der Ligand 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxylat konnte zum Aufbau dreier völlig unterschiedlicher MOF-Strukturen genutzt werden, die in dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert werden konnten. Bei der Synthese von CFA-13 und CFA-15 wird H_2-tfpc jeweils mit Kupfernitrat umgesetzt. Durch Variation des Salz-zu-Linker-Verhältnisses sowie der Reaktionstemperatur und durch Beimischen von Ethanol und Wasser zur DMF-Lösung bilden sich zwei völlig unterschiedliche Netzwerke aus. Durch Umsetzung des Liganden mit Kobaltnitrat Hexahydrat bildet sich zudem CFA-16 aus.

Zunächst wurde durch solvothermale Synthese von H_2-tfpc und Kupfer(II)nitrat Trihydrat in DMF das gemischt-valente MOF (Me_2NH_2)[CFA-13] hergestellt. Auch in diesem MOF kommt es nicht zur Ausbildung der erwarteten dreikernigen $[Cu_3(pz)_3]$-Einheiten, stattdessen liegen ungewöhnliche, in MOFs erstmals beobachtete, $[Cu^I_3(pz)_4]^-$-SBUs vor. Zusätzlich dazu kommt es zur Ausbildung von zweikernigen $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel-SBUs, welche häufig bei der Umsetzung von Liganden mit Carboxylat-Donorfunktionen mit Kupfer aufgebaut werden. Wie bei CFA-4 ist auch bei (Me_2NH_2)[CFA-13] das Gitter insgesamt negativ geladen. Um diese negative Ladung zu kompensieren, befinden sich Dimethylammonium-Kationen in den Poren des Netzwerks. Diese können durch andere Alkaliionen ausgetauscht werden, wodurch sich die verwandten Netzwerke M[CFA-13] ($M = K^+$, Cs^+) ausbilden.

Bei den Verbindungen der CFA-13-Familie handelt es sich um sehr flexible Netzwerke. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die in der Struktur vorliegenden Cu^I- als auch die Cu^{II}-Zentren reaktiv sind und verschiedene Gasmoleküle binden können, außerdem zeigt (Me_2NH_2)[CFA-13] interessante Fluoreszenzeigenschaften.

Mit dem Einsatz des Liganden H_2-tfpc zur MOF-Synthese wurde jedoch eine andere Idee verfolgt: wie im Theorieteil im Abschnitt 2.4 beschrieben, bildet sich unter solvothermalen Bedingungen aus 3,5-Dimethyl-4-carboxypyrazol mit dem passenden Kupfersalz das flexible Koordinationspolymer $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ aus.[149] Der Ligand 3,5-Dimethyl-4-carboxypyrazol ist hierbei isostrukturell zum fluorierten H_2-tfpc. Zwischen den Metallzentren von $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ existieren verbrückte Wassermoleküle, welche über mehrere Schritte entfernt werden können, wodurch konvergente, frei zugängliche und offene Koordinationsstellen generiert werden können. Trotz der ungesättigten Metallzentren ist die Verbindung sehr stabil an Luft, wobei die offenen Metallzentren allerdings nicht gut zugänglich für Gastmoleküle

sind, da die Methylreste des Liganden nach Entfernen der verbrückten Wassermoleküle räumlich „ausklappen“ und mehr Platz einnehmen. Auch wenn die Autoren bisher keine Untersuchungen dazu veröffentlicht haben, könnte es theoretisch möglich sein kleine Moleküle wie Sauerstoff an die aktiven Zentren von $[Cu_2(dmcapz)_2]_n$ zur binden.

Anders als zunächst angenommen bildet H_2-tfpc unter analogen Reaktionsbedingungen nicht das isostrukturelle fluorierte Koordinationspolymer aus. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen war es bisher nicht möglich, diese Verbindung herzustellen. Durch ein Screening verschiedenster Reaktionsbedingungen gelang schließlich die Synthese des dreidimensionalen, mikroporösen Netzwerks CFA-15, welches einige Ähnlichkeiten in seiner Struktur aufweist.

CFA-15 lässt sich durch solvothermale Synthese aus H_2-tfpc und Kupfer(II)nitrat Trihydrat in einem Gemisch aus DMF, Ethanol und Wasser herstellen und weist die Zusammensetzung $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$ auf. Innerhalb des dreidimensionalen Netzwerks liegen sowohl quadratisch pyramidal als auch verzerrte quadratisch planar koordinierte Cu(II)-Zentren vor. CFA-15 ist aus linearen, eindimensionalen Cu(II)-Ketten aufgebaut, welche entlang der c-Richtung verlaufen und durch $tfpc^{2-}$-Liganden quervernetzt sind. Ähnlich zu $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$ sind auch die Metallzentren in CFA-15 durch Lösemittelmoleküle verbrückt, jedoch handelt es sich bei CFA-15 nicht um Wassermoleküle sondern um das höher siedende Lösemittel DMF. Diese DMF-Moleküle ragen in die Kanäle der Struktur. Durch thermische Behandlung gelang es die koordinierten DMF-Moleküle aus der Struktur zu entfernen und somit eine aktivierte Form von CFA-15 zu generieren, welche die gewünschten ungesättigten, reaktiven Metallzentren enthält.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine phasenreine Synthese für das MOF entwickelt, außerdem wurde das Netzwerk vollständig charakterisiert und hinsichtlich seiner thermischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Die aktivierte Form von CFA-15 wurde außerdem auf mögliche potentielle Anwendungen getestet. CFA-15 zeigt eine relativ hohe Sorptionswärme bei der Beladung mit CO_2 im Vergleich zu anderen getesteten Gasen (CO, H_2 und O_2). Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass CFA-15 mit Stickstoffmonoxid einen stabilen Komplex ausbildet. Außerdem besitzt CFA-15 interessante Fluoreszenzeigenschaften.

Die gezeigten ersten Versuche zu potentiellen Anwendungen von CFA-15 scheinen vielversprechend, weshalb weitere Untersuchungen folgen sollten. Zum einen sollte

untersucht werden, ob es möglich ist, die ausgelöschte Emission wiederherzustellen, wenn man beispielsweise CO_2 oder NO an die ungesättigten Metallzentren bindet. Wenn aktiviertes CFA-15 in der Lage ist CO_2 in Gegenwart von einem hohen H_2O-Überschuss selektiv zu binden und sich dabei zudem das Fluoreszenzverhalten ändern würde, dann wäre dies ein hochinteressantes Sensormaterial für technische Anwendungen. Auch denkbar wäre der Einsatz als Filtermembran oder als NO-Sensor, da sich durch Ausbildung des stabilen NO-Komplexes die Farbe des Materials deutlich ändert. Neben weiteren Untersuchungen zum Einsatz als NO-Depotsystem sollten auch noch die magnetochemischen Eigenschaften von CFA-15 untersucht werden, da verbrückte Cu(II)-Komplexe in der Literatur häufig starke Spin-Kopplungen bis hin zu sogenannten Superaustauschwechselwirkungen zeigen.[240,245,269]

Anders als die bisher vorgestellten Verbindungen liegt CFA-16 nach der Synthese zunächst als nicht-poröses Netzwerk vor. CFA-16 hat die Zusammensetzung $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$ und bildet sich bei der solvothermalen Synthese von H_2-tfpc und Kobalt(II)nitrat Hexahydrat in einem Gemisch aus DMF und Methanol. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine phasenreine Synthese des Netzwerks entwickelt sowie die Struktur mittels einer Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Ähnlich zu CFA-15 liegen auch in der Struktur von CFA-16 koordinierte DMF-Moleküle vor. Durch thermische Behandlung gelang es die zunächst nicht-poröse Probe in ein poröses Netzwerk umzuwandeln, welches ungesättigte Metallzentren enthält. Neben der Untersuchung der thermischen Stabilität von CFA-16 wurden Sorptionsmessungen mit der aktivierten Probe durchgeführt sowie die Fluoreszenzeigenschaften von frisch synthetisiertem CFA-16 diskutiert.

In zukünftigen Arbeiten sollte die Untersuchung der chemischen Eigenschaften fortgeführt werden, weiterhin sollte dazu zunächst die genaue Struktur von aktiviertem CFA-16 ermittelt werden, dies könnte beispielsweise durch eine Einkristallstrukturanalyse oder auch durch eine Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten erfolgen. In weiteren Experimenten sollte untersucht werden, ob es sich bei den ungesättigten Metallzentren um reaktive Zentren handelt, an die sich beispielsweise Gasmoleküle binden lassen. Ist dies der Fall, so wäre ein Einsatz von CFA-16 in der Aufreinigung von Gasgemischen oder Flüssigkeiten denkbar. Analog zu CFA-15 sollte außerdem untersucht werden, ob das Entfernen der koordinierten Lösemittelmoleküle auch in CFA-16 einen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften hat. Kobalthaltige MOFs kommen häufig in der (Re-

dox)Katalyse zum Einsatz. Aufgrund der hohen Stabilität wäre auch die Verwendung von CFA-16 in diesem Anwendungsgebiet denkbar, weshalb unbedingt katalytische Testreaktionen damit durchgeführt werden sollten.

Zusammenfassend wurde durch den Einsatz fluorierter Liganden zur MOF-Synthese die Möglichkeit zur Forschung an einem für die Arbeitsgruppe neuen und spannenden Forschungsgebiet eröffnet. Anders als erwartet lassen sich durch den Einsatz fluorierter Liganden nicht einfach isostrukturelle Verbindungen zu bekannten MOFs herstellen, vielmehr kommt es oft zur Ausbildung völlig neuer Systeme mit unerwarteten Strukturen. Allein im Rahmen dieser Arbeit konnten fünf neue kristalline Netzwerke hergestellt werden, wobei alle drei hergestellten Kupfer-MOFs aus demselben Salz synthetisiert wurden. Die hohe Kristallisationsfreude der fluorierten Liganden lässt auf die Entdeckung vieler weiterer neuer MOF-Strukturen in zukünftigen Arbeiten hoffen.

Um den Einfluss der Fluoratome auf das chemische Verhalten gebildeter FMOFs untersuchen und verstehen zu können, wäre nun auch zu versuchen die nicht-fluorierten Analoga zu CFA-4, CFA-13, CFA-14, CFA-15 und CFA-16 herzustellen und anschließend systematisch miteinander zu verglichen.

Ein Ziel der Arbeit war die Synthese neuer FMOFs, die ungesättigte, frei zugängliche und möglichst reaktive Metallzentren besitzen und gleichzeitig eine hohe thermische sowie chemische Stabilität aufweisen. Mit CFA-15 und CFA-16 konnte sowohl ein kupfer- als auch ein kobalthaltiges MOF hergestellt werden, welche nach Entfernen koordinierter Lösemittelmoleküle ungesättigte Metallzentren besitzen. Erste Experimente an CFA-15 lassen vermuten, dass es sich hierbei um reaktive Zentren handelt. Ob dies auch bei CFA-16 der Fall ist sollte in weiteren Arbeiten ausführlich untersucht werden.

Anhang und Ergänzungen

NMR-Spektren der in Abschnitt 3.2 beschriebenen organischen Moleküle:

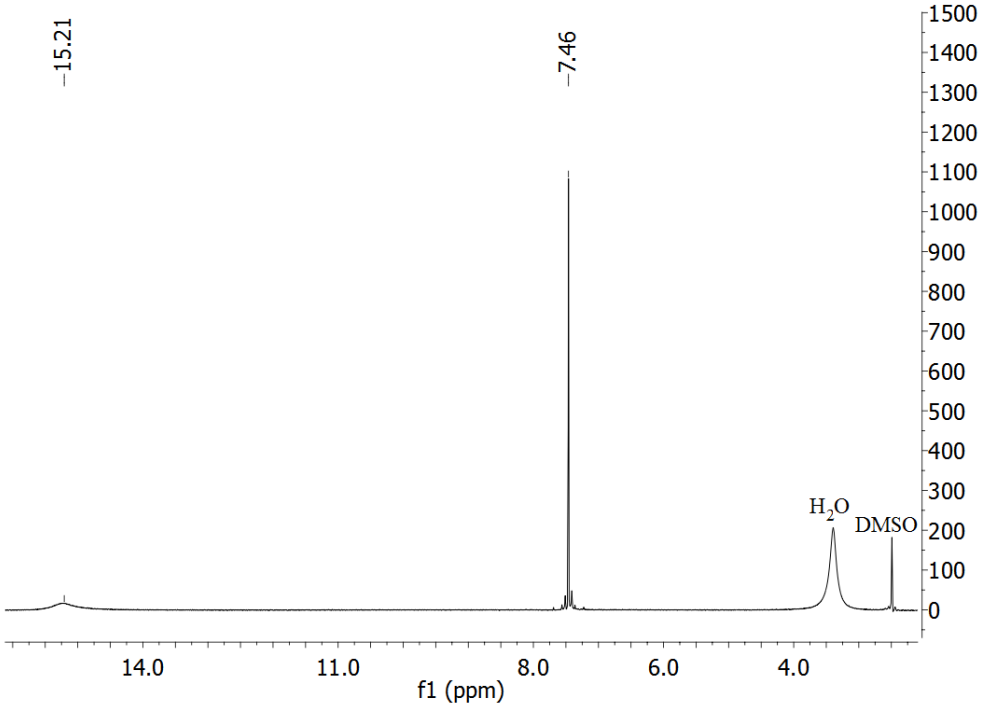


Abbildung 114 ^{1}H-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO.

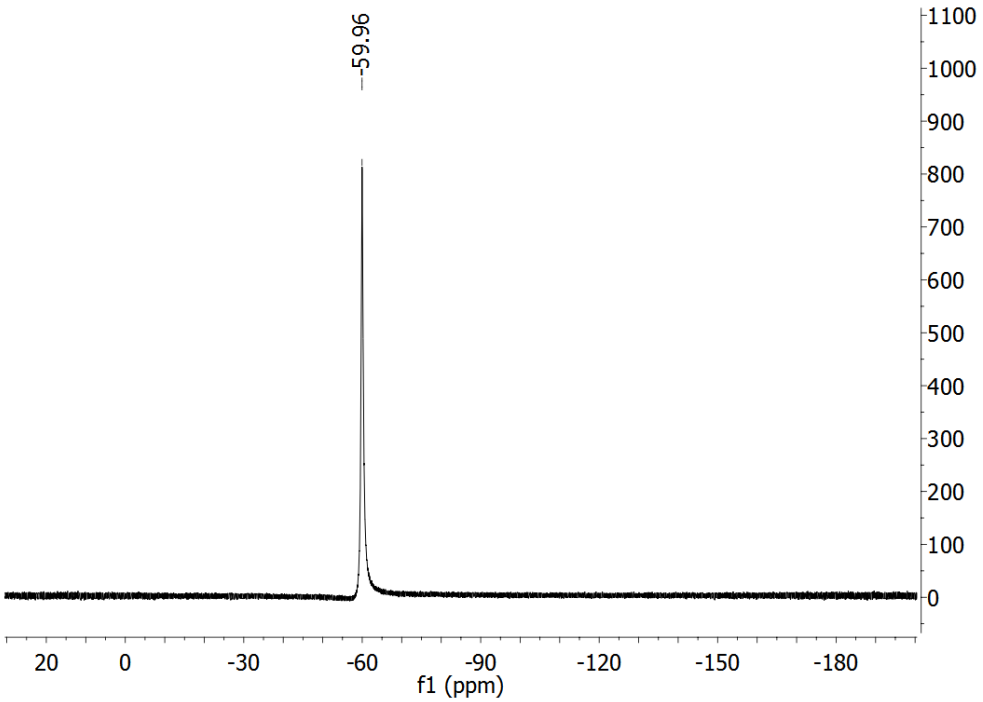


Abbildung 115 ^{19}F-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO.

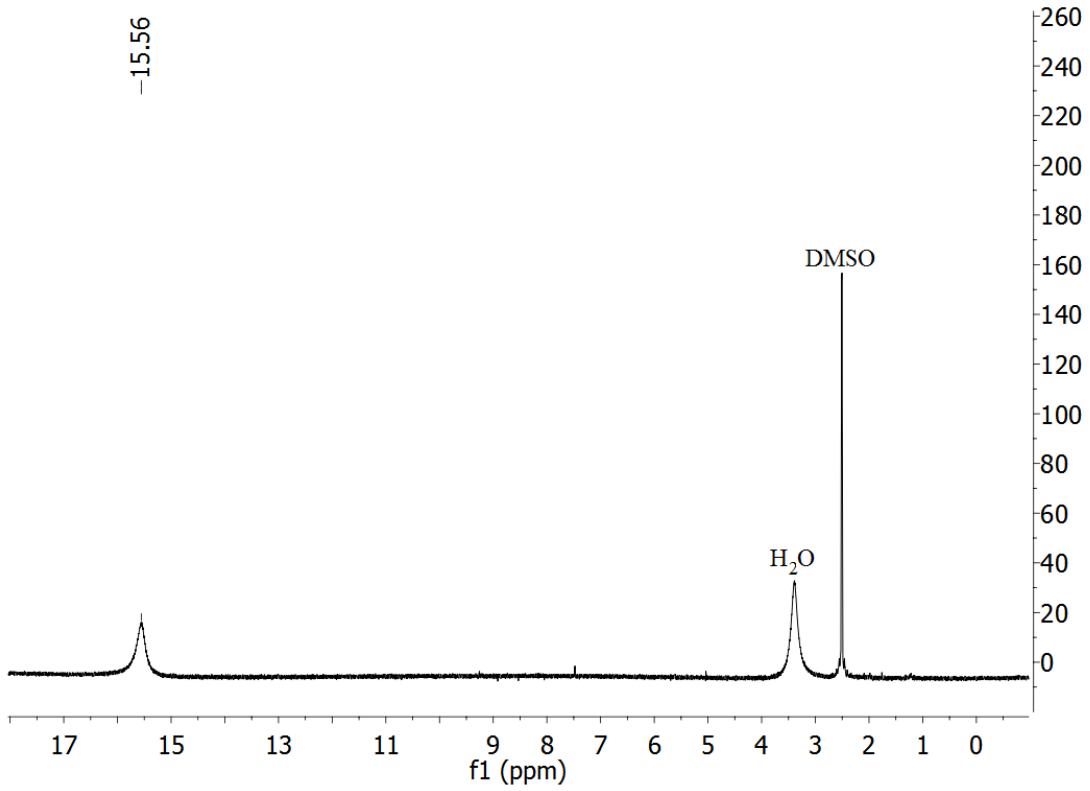


Abbildung 116 ^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO.

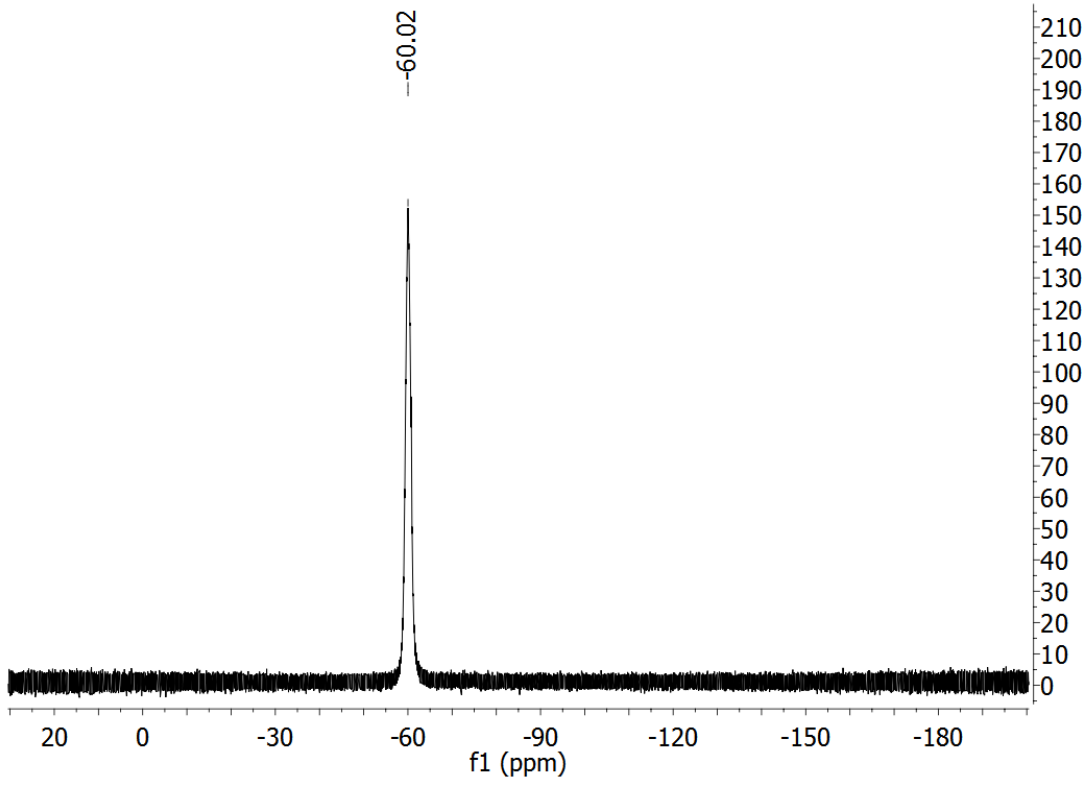


Abbildung 117 ^{19}F-NMR-Spektrum von 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO.

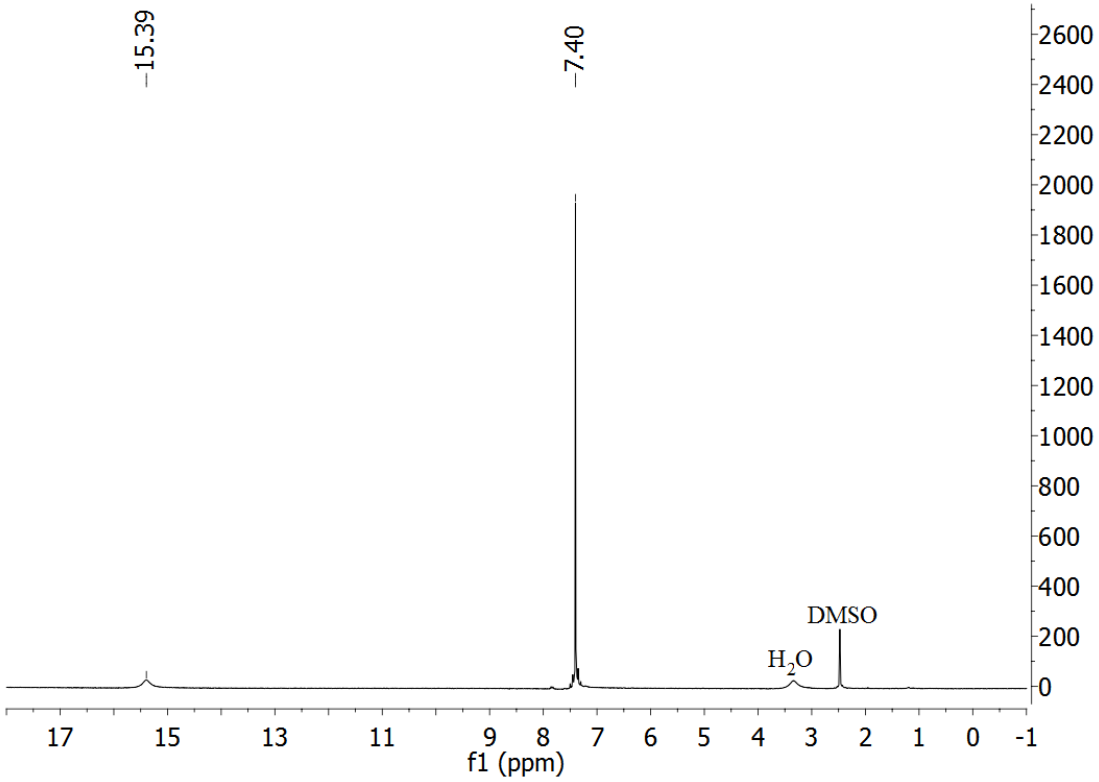


Abbildung 118 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in DMSO.

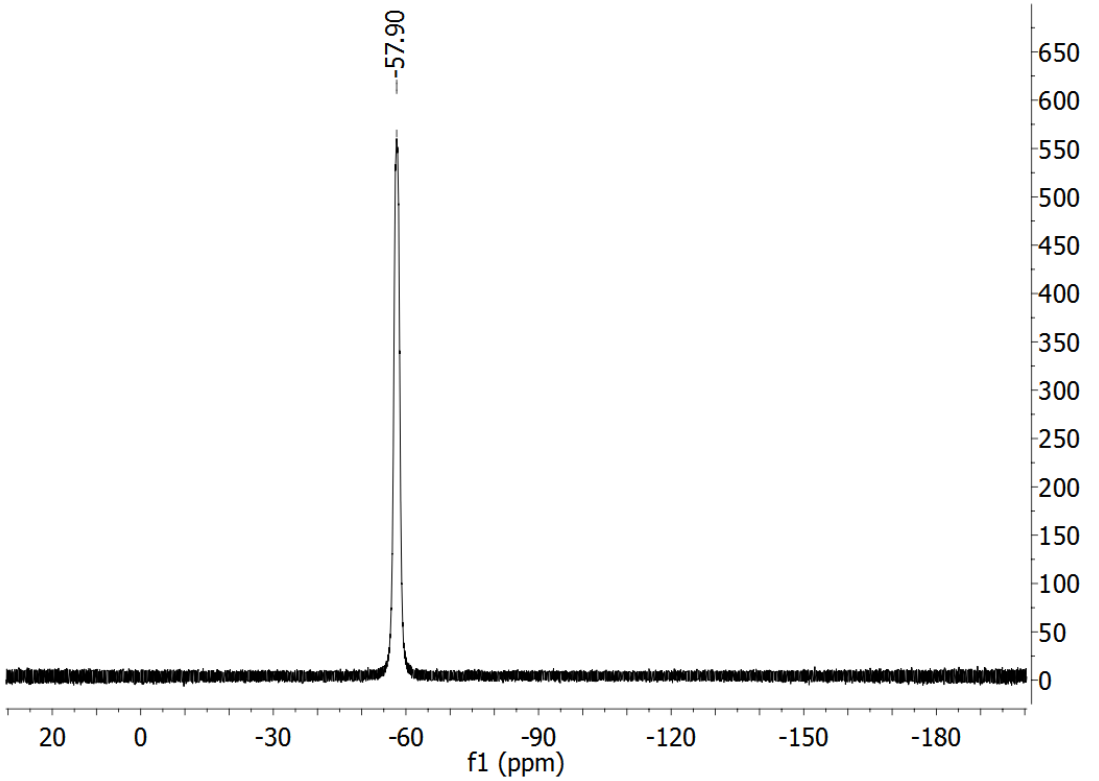


Abbildung 119 ^{19}F-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in DMSO.

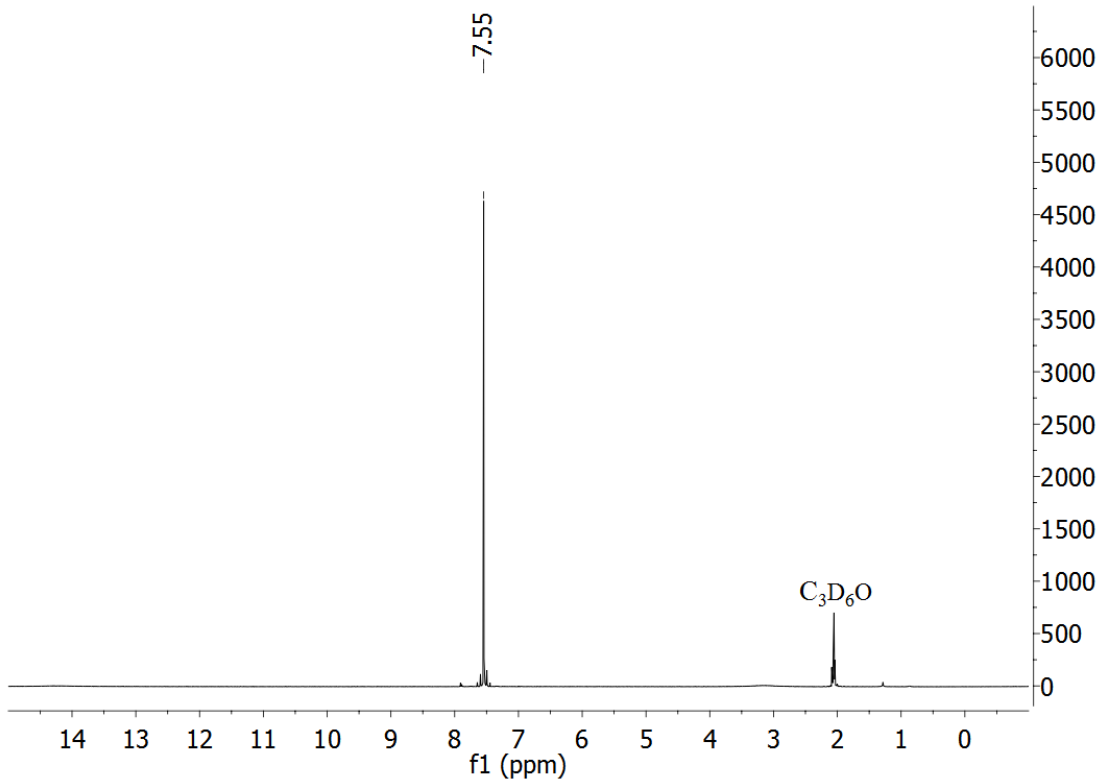


Abbildung 120 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol *in* C_3D_6O.

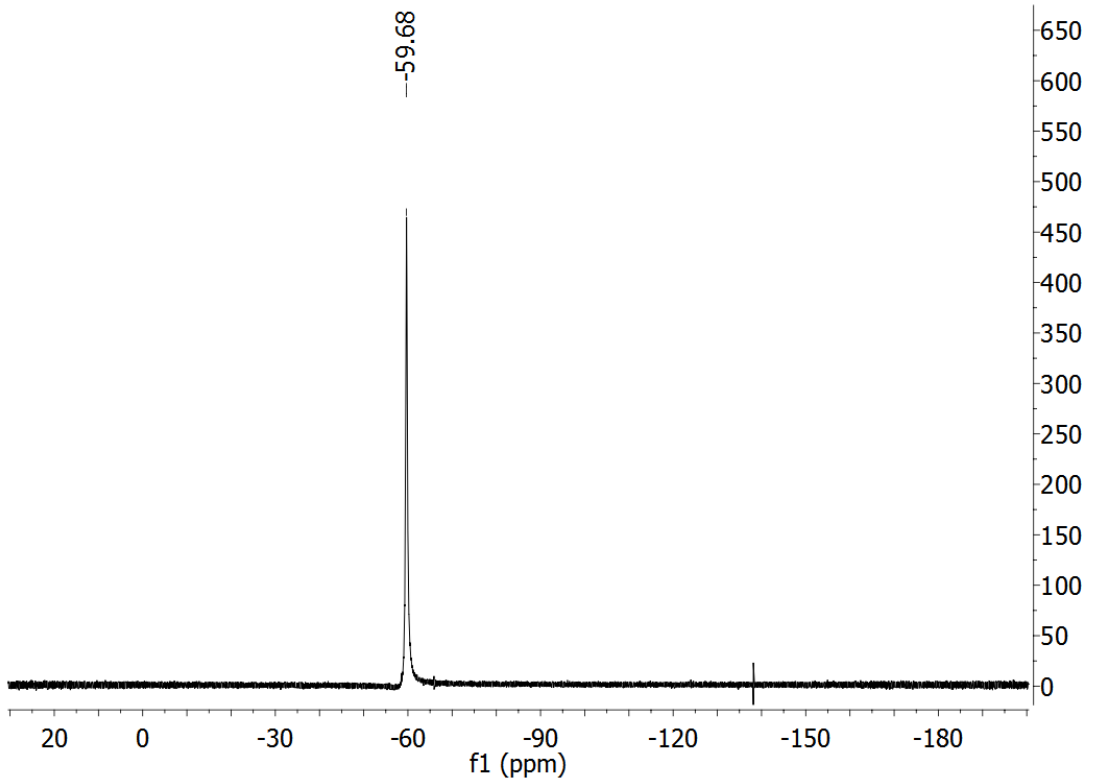


Abbildung 121 ^{19}F-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in C_3D_6O.

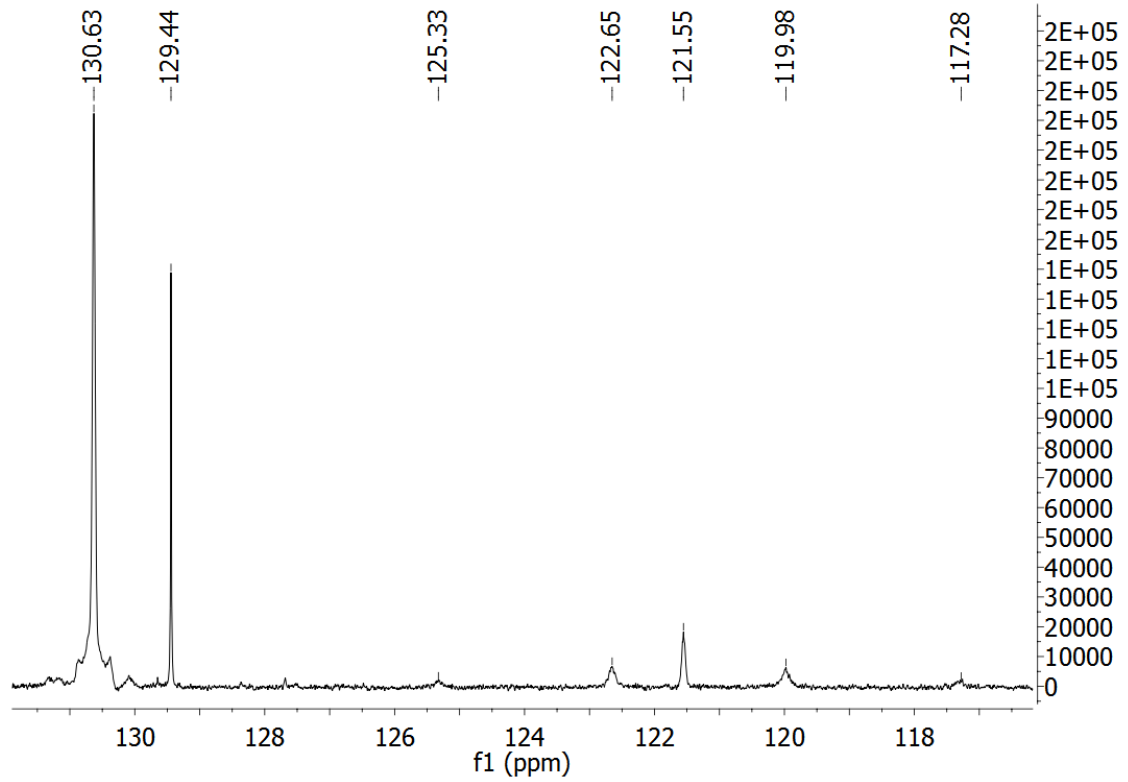


Abbildung 122 ^{13}C-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in C_3D_6O.

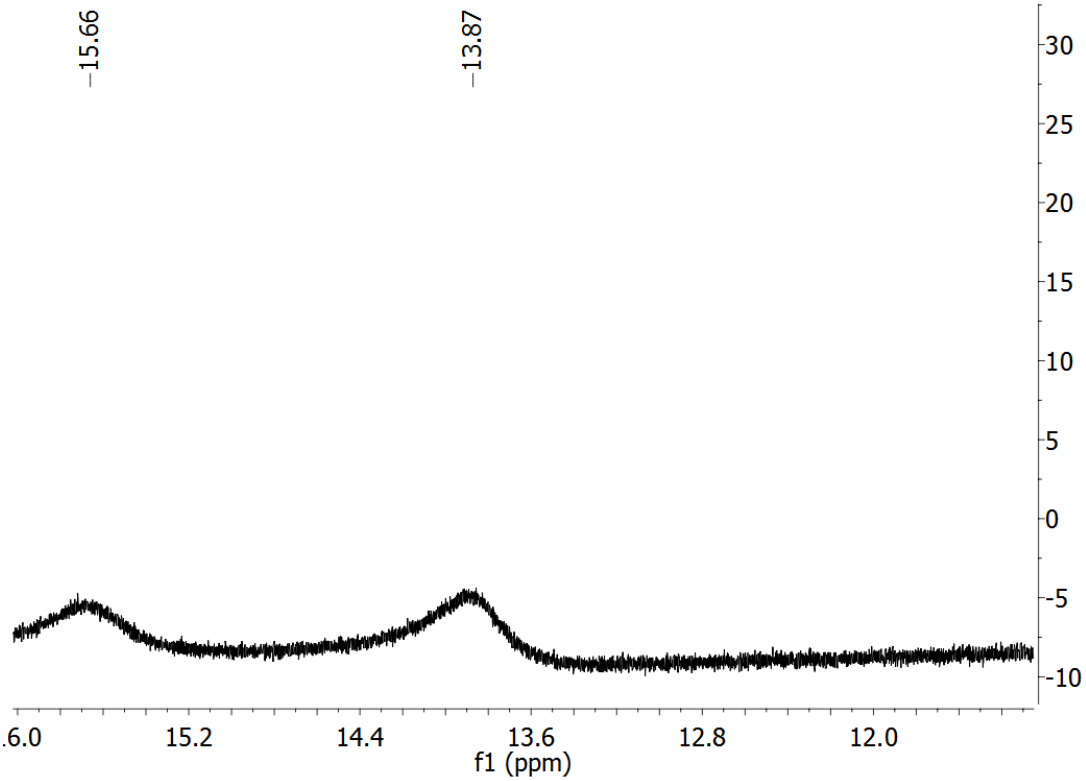


Abbildung 123 ^{1}H-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure in DMSO.

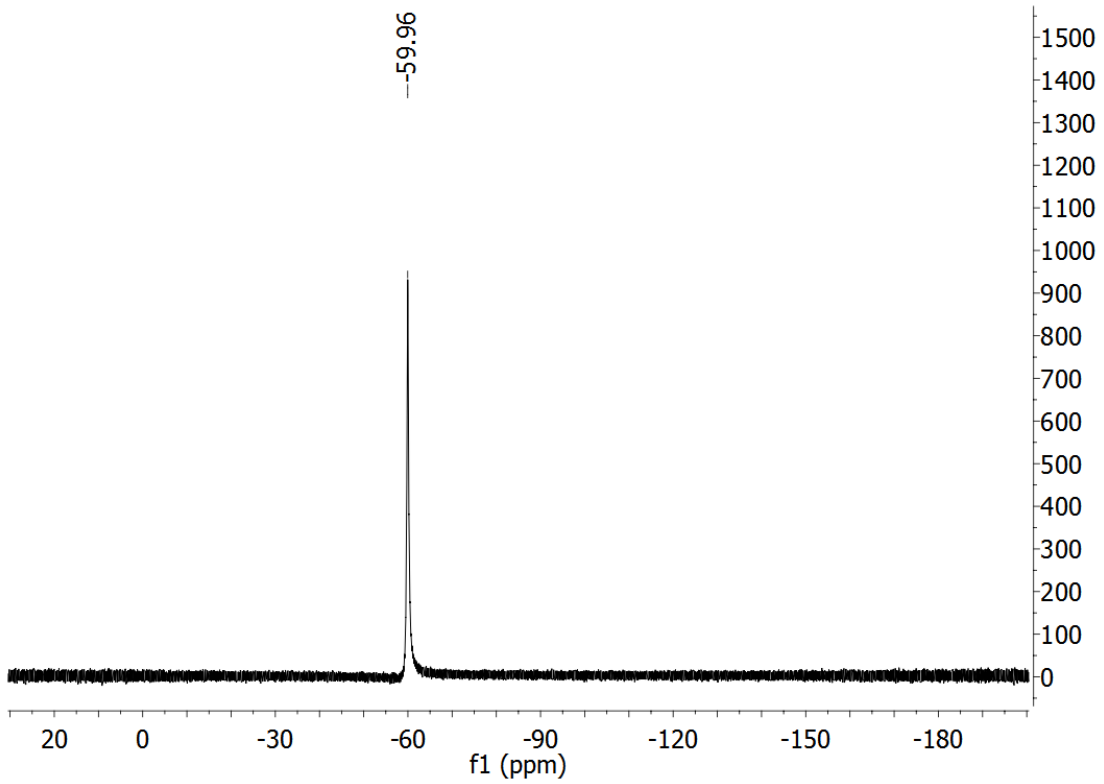


Abbildung 124 ^{19}F-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure in DMSO.

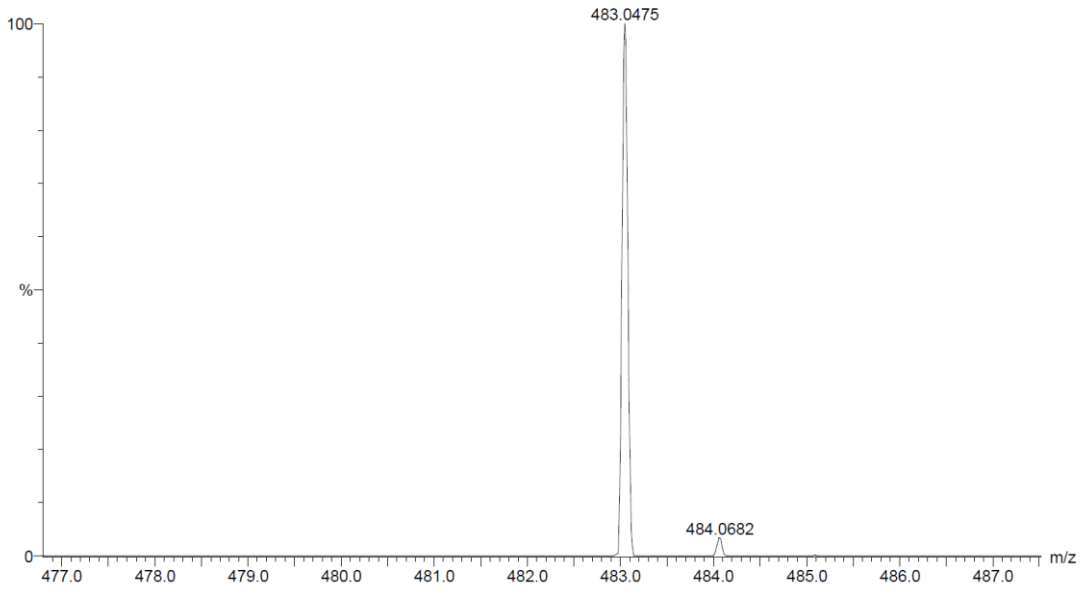


Abbildung 125 Massenspektrum von H_2-tfpb (TOF MS ESI+).

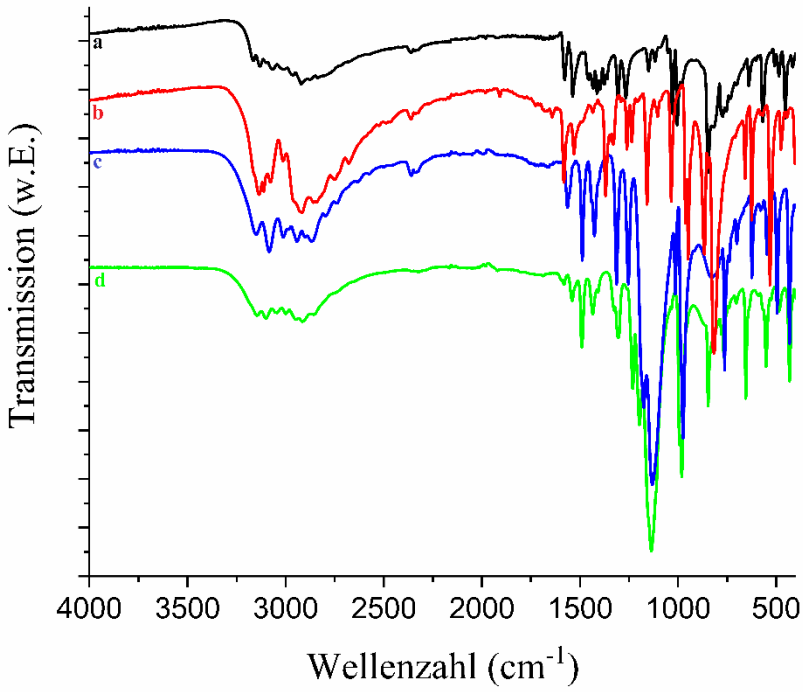


Abbildung 126 IR-Spektren verschiedener organischer Moleküle: a) 1,4-Bis(3,5-dimethyl-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol; b) 1,4-Di(*1H*-pyrazol-4-yl)benzol; c) 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol; d) 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol.

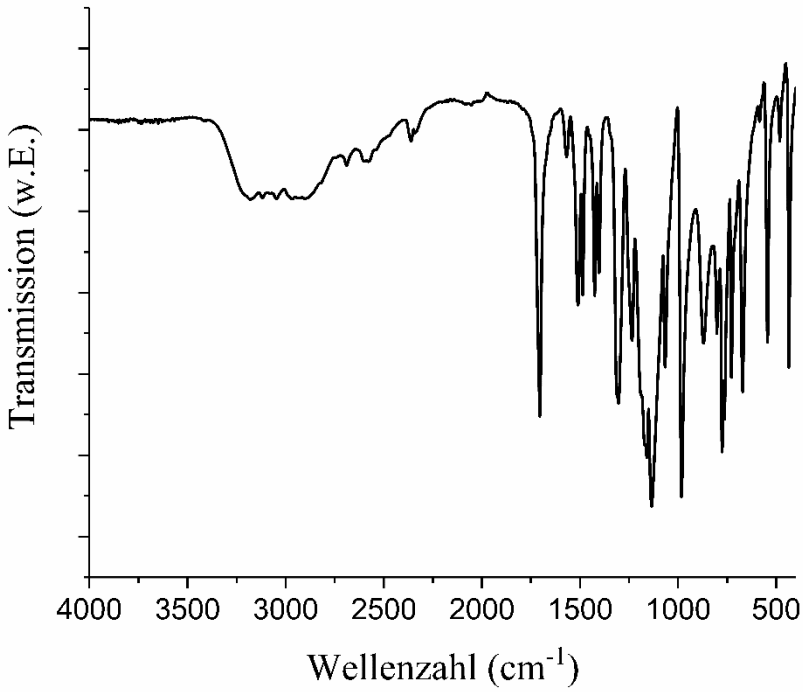


Abbildung 127 Vollständiges IR-Spektrum des organischen Liganden H_2-tfpc.

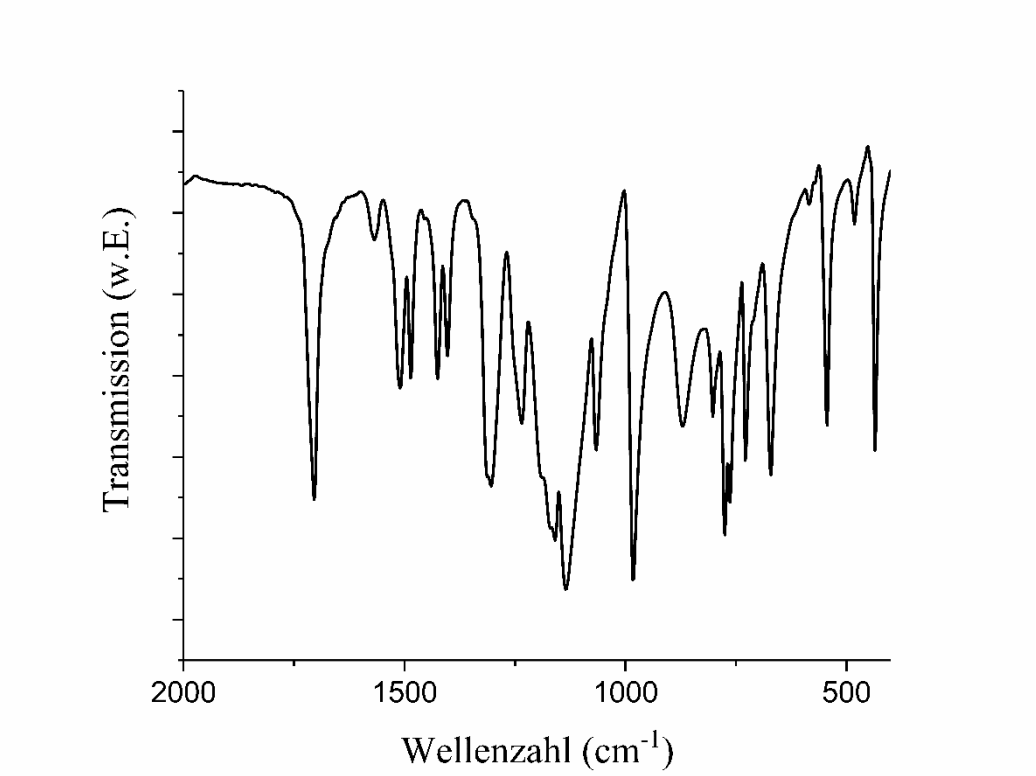


Abbildung 128 IR-Spektrum des organischen Liganden H_2-tfpc im Bereich von 2000 – 400 cm^{-1}.

Tabelle 22 Bindungslängen und Bindungswinkel von H_2-tfpb.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
F(1)-C(3)	1,3371(18)	N(1)-N(1)-C(1)	108,18(8)
F(2)-C(3)	1,3359(18)	N(1)-C(1)-C(2)	110,41(13)
F(3)-C(3)	1,3331(18)	N(1)-C(1)-C(3)	119,93(13)
O(1)-C(6)	1,422(3)	C(2)-C(1)-C(3)	129,65(13)
N(1)-N(1)	1,336(2)	C(1)-C(2)-C(1)	102,81(18)
N(1)-C(1)	1,3440(19)	C(1)-C(2)-C(4)	128,59(9)
C(1)-C(2)	1,3910(19)	C(1)-C(2)-C(4)	128,60(9)
C(1)-C(3)	1,489(2)	F(3)-C(3)-F(2)	107,53(12)
C(2)-C(4)	1,483(3)	F(3)-C(3)-F(1)	106,52(12)
C(4)-C(5)	1,3898(18)	F(2)-C(3)-F(1)	106,82(12)
C(4)-C(5)	1,3898(18)	F(3)-C(3)-C(1)	111,76(12)
C(5)-C(5)	1,388(3)	F(2)-C(3)-C(1)	111,24(12)
		F(1)-C(3)-C(1)	112,65(12)
		C(5)-C(4)-C(5)	118,81(19)
		C(5)-C(4)-C(2)	120,60(10)
		C(5)-C(4)-C(2)	120,60(10)
		C(4)-C(5)-C(5)	120,60(10)

Tabelle 23 Anisotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpb.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F1	0,0228(5)	0,0321(5)	0,0185(5)	0,0043(4)	0,0043(4)	0,0073(4)
F2	0,0400(6)	0,0205(5)	0,0245(5)	0,0026(4)	0,0180(5)	0,0099(4)
F3	0,0300(6)	0,0299(6)	0,0283(5)	0,0010(4)	0,0121(4)	-0,0131(4)
O1	0,0318(10)	0,0250(9)	0,0204(9)	0	0,0060(7)	0
N1	0,0200(7)	0,0126(6)	0,0156(6)	-0,0010(5)	0,0059(5)	0,0003(5)
C1	0,0125(7)	0,0125(7)	0,0179(7)	-0,0001(6)	0,0029(6)	-0,0002(6)
C2	0,0113(10)	0,0136(10)	0,0175(11)	0	0,0023(9)	0
C3	0,0165(8)	0,0137(7)	0,0211(8)	0,0000(6)	0,0053(7)	0,0008(6)
C4	0,0148(10)	0,0108(9)	0,0183(11)	0	0,0057(9)	0
C5	0,0186(8)	0,0127(7)	0,0190(8)	0,0018(6)	0,0018(7)	0,0022(6)
C6	0,0376(15)	0,0252(13)	0,0317(14)	0	0,0007(12)	0

Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} ($Å^2$) beziehen sich auf den Exponenten $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \cdots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Tabelle 24 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpb.

	x	y	z	U(eq)
F1	0,60196(11)	0,20342(6)	0,88063(11)	0,0254(3)
F2	0,42025(12)	0,30659(6)	0,82799(11)	0,0266(3)
F3	0,35445(12)	0,16949(6)	0,75137(11)	0,0290(3)
O1	0,5194(2)	0,5	0,74112(19)	0,0268(4)
N1	0,49033(15)	0,34004(8)	0,57018(14)	0,0162(3)
C1	0,48515(17)	0,25371(9)	0,61466(18)	0,0151(3)
C2	0,5	0,19504(14)	0,5	0,0150(4)
C3	0,46554(18)	0,23320(10)	0,76856(18)	0,0175(3)
C4	0,5	0,09475(14)	0,5	0,0148(4)
C5	0,38807(18)	0,04692(10)	0,37538(18)	0,0182(3)
C6	0,6578(3)	0,5	0,8849(3)	0,0349(6)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

Tabelle 25 Bindungslängen und Bindungswinkel von H_2-tfpc.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
F(51)-C(51)	1,3293(17)	N(2)-N(1)-C(5)	110,3(4)
F(31)-C(31)	1,3294(17)	N(1)-N(2)-C(3)	106,7(3)
F(52)-C(51)	1,3294(15)	O(1)-C(41)-O(2)	123,5(11)
F(32)-C(31)	1,3294(15)	O(1)-C(41)-C(4)	121,1(9)
O(1)-C(41)	1,256(11)	O(2)-C(41)-C(4)	115,4(9)
O(2)-C(41)	1,256(11)	C(41)-C(4)-C(5)	131,2(6)
N(1)-N(2)	1,328(9)	C(41)-C(4)-C(3)	126,3(5)
N(1)-C(5)	1,332(3)	C(5)-C(4)-C(3)	102,6(8)
N(2)-C(3)	1,332(3)	N(1)-C(5)-C(4)	109,1(5)
C(41)-O(1)	1,256(11)	N(1)-C(5)-C(51)	120,4(3)
C(41)-O(2)	1,256(11)	C(4)-C(5)-C(51)	130,5(4)
C(41)-C(4)	1,462(18)	N(2)-C(3)-C(4)	111,3(5)
C(4)-C(5)	1,393(8)	N(2)-C(3)-C(31)	116,7(3)
C(4)-C(3)	1,393(8)	C(4)-C(3)-C(31)	132,0(4)
C(4)-C(41)	1,462(18)	F(51)-C(51)-F(52)	105,09(19)
C(5)-C(4)	1,393(8)	F(51)-C(51)-C(5)	113,66(19)
C(5)-C(51)	1,495(2)	F(51)-C(51)-F(52)	105,09(19)
C(3)-C(4)	1,393(8)	F(52)-C(51)-C(5)	109,9(2)
C(3)-C(31)	1,495(2)	F(52)-C(51)-F(52)	113,2(3)
C(51)-F(52)	1,3294(15)	C(5)-C(51)-F(52)	109,9(2)
C(31)-F(32)	1,3294(15)	F(31)-C(31)-F(32)	109,42(18)
		F(31)-C(31)-C(3)	109,2(2)
		F(31)-C(31)-F(32)	109,42(18)
		F(32)-C(31)-C(3)	114,02(18)
		F(32)-C(31)-F(32)	100,4(2)
		C(3)-C(31)-F(32)	114,02(18)

Tabelle 26 Wasserstoffbrücken in H_2-tfpc; Don: Donor; Hyd: Wasserstoff; Akz: Akzeptor.

Don---Hyd...Akz	**Don--Hyd [Å]**	**Hyd--Akz [Å]**	**Don--Akz [Å]**	**Don--Hyd-----Akz**
O1---H1...N2	0,960(14)	1,853(17)	2,761(10)	156,6(16)°
N1---H2...O2	0,960(13)	2,12(3)	2,748(11)	122,1(18)°

Tabelle 27 Anisotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpc.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F(51)	0,071(4)	0,024(3)	0,042(3)	-0,001(4)	0	0
F(31)	0,071(4)	0,024(3)	0,042(3)	-0,001(4)	0	0
F(52)	0,064(3)	0,052(2)	0,048(2)	-0,007(4)	0,009(2)	0,011(5)
F(32)	0,064(3)	0,052(2)	0,048(2)	-0,007(4)	0,009(2)	0,011(5)
O(1)	0,070(5)	0,018(3)	0,029(4)	0,018(5)	0	0
O(2)	0,070(5)	0,018(3)	0,029(4)	0,018(5)	0	0
N(1)	0,028(4)	0,024(4)	0,049(4)	-0,006(9)	0	0
N(2)	0,028(4)	0,024(4)	0,049(4)	-0,006(9)	0	0
C(41)	0,018(5)	0,024(4)	0,038(5)	0,006(10)	0	0
C(4)	0,018(5)	0,024(4)	0,038(5)	0,006(10)	0	0
C(5)	0,021(5)	0,015(5)	0,030(6)	0,012(8)	0	0
C(3)	0,021(5)	0,015(5)	0,030(6)	0,012(8)	0	0
C(51)	0,012(5)	0,033(6)	0,077(7)	0,036(10)	0	0
C(31)	0,012(5)	0,033(6)	0,077(7)	0,036(10)	0	0

Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (Å^2) beziehen sich auf den Exponenten $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \cdots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Tabelle 28 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpc.

	x	y	z	U(eq)
F51	0	0,3485(3)	0,44545(16)	0,0458(17)
F31	0	0,3781(3)	0,0667(2)	0,0458(17)
F52	0,3365(2)	0,4035(4)	0,9198(2)	0,0547(13)
F32	0,6505(3)	0,3980(4)	0,5771(2)	0,0547(13)
O1	0	0,8148(14)	0,1818(6)	0,039(2)
O2	0	0,8122(15)	0,3107(5)	0,039(2)
N1	0	0,4175(4)	0,2904(4)	0,033(2)
N2	0	0,4226(4)	0,2131(4)	0,033(2)
C41	0	0,1004(18)	0,7465(6)	0,026(2)
C4	0	0,8890(18)	0,75139(6)	0,026(2)
C5	0	0,2349(3)	0,31545(8)	0,022(2)
C3	0	0,2394(3)	0,18879(8)	0,022(2)
C51	0	0,1914(2)	0,40074(9)	0,041(3)
C31	0	0,2076(2)	0,10268(9)	0,041(3)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij}a_i^*a_j^*a_ia_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

Tabelle 29 Anisotrope Temperaturfaktoren von Cu(I)[CFA-4].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0660(3)	0,0583(4)	0,0955(5)	0	-0,0298(4)	0,0291(2)
Cu2	0,0533(3)	0,0533(3)	0,1108(7)	0	0	0,02664(16)
Cu3	0,0524(3)	0,0524(3)	0,1555(10)	0	0	0,02620(17)
Cu4	0,0576(3)	0,0552(3)	0,1247(5)	-0,0006(3)	-0,0307(3)	0,0276(2)
Cu5	0,0517(3)	0,0517(3)	0,1291(8)	0	0	0,02586(16)
F1A	0,165(17)	0,18(2)	0,198(14)	-0,126(14)	-0,082(11)	0,124(17)
F1B	0,150(11)	0,097(14)	0,143(13)	-0,064(11)	-0,083(8)	0,074(10)
F3	0,122(4)	0,170(5)	0,196(5)	-0,073(4)	-0,038(3)	0,021(3)
F2A	0,26(4)	0,31(3)	0,075(9)	-0,049(13)	-0,068(16)	0,17(3)
F2B	0,178(14)	0,182(13)	0,135(12)	-0,086(10)	-0,112(10)	0,133(11)
F4	0,239(6)	0,202(5)	0,159(4)	-0,059(4)	-0,037(4)	0,172(5)
F6A	0,27(3)	0,188(19)	0,110(15)	-0,111(13)	-0,132(17)	0,186(19)
F6B	0,189(10)	0,133(9)	0,087(6)	-0,022(8)	-0,020(10)	0,099(8)
F5A	0,267(7)	0,079(3)	0,157(4)	-0,023(3)	-0,007(4)	0,057(3)
F7A	0,142(9)	0,185(14)	0,263(15)	-0,149(13)	-0,030(9)	0,004(9)
F7B	0,18(2)	0,21(3)	0,24(3)	-0,15(2)	-0,19(2)	0,15(2)
F8A	0,158(7)	0,226(9)	0,190(7)	-0,121(7)	-0,064(6)	0,138(7)
F8B	0,17(4)	0,20(4)	0,16(3)	-0,14(3)	-0,12(3)	0,15(3)
F9	0,379(15)	0,268(12)	0,167(6)	-0,088(6)	-0,103(7)	0,203(11)
F10A	0,173(13)	0,37(3)	0,087(8)	-0,023(9)	-0,010(9)	0,187(15)
F10B	0,199(13)	0,130(9)	0,132(9)	-0,071(6)	-0,113(9)	0,125(9)
F11	0,193(4)	0,186(4)	0,148(3)	-0,050(3)	-0,042(3)	0,149(4)
F12	0,236(6)	0,083(3)	0,175(4)	-0,032(3)	-0,040(4)	0,054(3)
F14	0,154(4)	0,122(3)	0,135(3)	0,044(2)	-0,040(3)	0,015(3)
F13	0,247(6)	0,083(3)	0,188(4)	0,032(3)	-0,001(4)	0,040(3)
F15	0,086(3)	0,152(4)	0,201(5)	0,069(4)	0,014(3)	0,007(2)
F16	0,131(3)	0,193(5)	0,136(3)	0,044(3)	-0,050(3)	0,056(3)
F17	0,296(8)	0,181(5)	0,174(4)	0,056(4)	0,003(5)	0,175(6)
F18A	0,086(3)	0,190(5)	0,144(3)	0,094(3)	0,017(2)	0,055(3)
F18B	0,17(4)	0,14(3)	0,13(3)	-0,02(2)	0,06(2)	0,08(3)
N1	0,076(2)	0,067(2)	0,087(2)	-0,008(2)	-0,026(2)	0,044(2)
N2	0,070(2)	0,072(2)	0,112(3)	-0,021(2)	-0,034(2)	0,046(2)
N3	0,076(3)	0,070(3)	0,141(4)	-0,020(3)	-0,037(3)	0,045(2)
N4	0,068(2)	0,063(2)	0,122(3)	-0,021(2)	-0,041(2)	0,0382(19)
N5	0,063(2)	0,055(2)	0,100(3)	0,0018(19)	-0,0337(19)	0,0236(17)
N6	0,0495(19)	0,073(2)	0,109(3)	0,027(2)	-0,0101(19)	0,0248(18)

C1	0,083(3)	0,075(3)	0,085(3)	-0,013(2)	-0,024(3)	0,051(3)
C2	0,107(4)	0,108(4)	0,091(3)	-0,015(3)	-0,020(3)	0,083(4)
C3	0,086(3)	0,089(4)	0,100(3)	-0,018(3)	-0,032(3)	0,061(3)
C4	0,106(5)	0,136(6)	0,119(5)	-0,052(5)	-0,061(4)	0,078(5)
C5B	0,161(7)	0,074(4)	0,116(5)	-0,021(3)	-0,046(5)	0,074(4)
C6	0,108(4)	0,111(4)	0,076(3)	-0,013(3)	-0,029(3)	0,079(4)
C7	0,105(5)	0,145(6)	0,107(4)	0,020(4)	-0,011(4)	0,085(5)
C8	0,088(4)	0,143(6)	0,111(4)	0,021(4)	-0,008(3)	0,076(4)
C9	0,080(3)	0,093(4)	0,099(3)	-0,009(3)	-0,020(3)	0,054(3)
C10	0,099(4)	0,078(4)	0,154(6)	0,010(4)	-0,050(4)	0,040(3)
C11	0,086(4)	0,127(5)	0,139(5)	0,004(4)	-0,022(4)	0,066(4)
C12	0,077(3)	0,085(3)	0,101(3)	-0,003(3)	-0,023(3)	0,052(3)
C13	0,084(3)	0,080(3)	0,079(3)	-0,009(2)	-0,029(2)	0,056(3)
C14	0,074(3)	0,086(4)	0,120(4)	-0,032(3)	-0,041(3)	0,052(3)
C15	0,141(8)	0,159(8)	0,160(7)	-0,067(6)	-0,065(6)	0,109(7)
C16	0,133(5)	0,074(4)	0,150(6)	0,000(4)	-0,055(5)	0,067(4)
C17	0,060(3)	0,063(3)	0,096(3)	0,004(2)	-0,013(2)	0,017(2)
C18	0,059(3)	0,084(3)	0,081(3)	0,003(3)	-0,028(2)	0,019(2)
C19	0,059(3)	0,080(3)	0,110(4)	0,015(3)	-0,018(3)	0,035(2)
C20	0,076(4)	0,120(5)	0,132(5)	0,040(4)	-0,014(4)	0,041(4)
C21	0,106(5)	0,081(4)	0,103(4)	0,011(3)	-0,033(4)	0,008(3)
C22	0,071(3)	0,126(5)	0,091(4)	-0,006(3)	-0,028(3)	0,046(4)
C23	0,066(3)	0,107(5)	0,135(5)	-0,010(4)	-0,025(3)	0,030(3)
C24	0,084(4)	0,137(6)	0,098(4)	-0,001(4)	-0,022(3)	0,038(4)

Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (Å^2) beziehen sich auf den Exponenten $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \cdots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Tabelle 30 Bindungslängen (links) und Bindungswinkel (mitte und rechts) von Cu(I)[CFA-4].

Bindungslängen		Bindungswinkel		Bindungswinkel	
Cu(1)-N(1)	1,886(3)	N(1)-Cu(1)-(N1)	179,8(2)	C(13)-C(12)-C(14)	103,3(4)
Cu(1)-N(1)	1,886(3)	N(2)-Cu(2)-N(2)	119,994(5)	C(13)-C(12)-C(9)	129,5(5)
Cu(2)-N(2)	1,974(4)	N(2)-Cu(2)-N(2)	119,987(6)	C(14)-C(12)-C(9)	127,1(5)
Cu(2)-N(2)	1,974(4)	N(2)-Cu(2)-N(2)	119,987(6)	N(4)-C(13)-C(12)	110,9(4)
Cu(2)-N(2)	1,974(4)	N(3)-Cu(3)-N(3)	119,883(17)	N(4)-C(13)-C(16)	118,4(4)
Cu(3)-N(3)	1,977(4)	N(3)-Cu(3)-N(3)	119,882(18)	C(12)-C(13)-C(16)	130,6(4)
Cu(3)-N(3)	1,977(4)	N(3)-Cu(3)-N(3)	119,885(19)	N(3)-C(14)-C(12)	109,7(4)
Cu(3)-N(3)	1,977(4)	N(4)-Cu(4)-N(5)	178,08(17)	N(3)-C(14)-C(15)	120,2(5)
Cu(4)-N(4)	1,858(3)	N(6)-Cu(5)-N(6)	120,000(4)	C(12)-C(14)-C(15)	130,2(5)

Cu(4)-N(5)	1,889(3)	N(6)-Cu(5)-N(6)	119,998(1)	F(7A)-C(15)-F(8A)	107,7(14)
Cu(5)-N(6)	1,948(4)	N(6)-Cu(5)-N(6)	120,002(1)	F(7B)-C(15)-F(8B)	110(3)
Cu(5)-N(6)	1,948(4)	C(15)-F(7B)-F(9)	73(2)	F(7B)-C(15)-F(9)	55(3)
Cu(5)-N(6)	1,948(4)	F(7B)-F(9)-C(15)	52,5(10)	F(8B)-C(15)-F(9)	137,6(18)
F(1A)-C(4)	1,25(3)	N(6)-F(18B)-C(19)	44,3(7)	F(7B)-C(15)-C(14)	116,6(12)
F(1B)-C4	1,41(4)	C(1)-N(1)-N(2)	108,1(4)	F(7A)-C(15)-C(14)	112,8(10)
F(3)-C(4)	1,351(9)	C(1)-N(1)-Cu(1)	135,1(3)	F(8A)-C(15)-C(14)	114,2(7)
F(2A)-C(4)	1,39(4)	N(2)-N(1)-Cu(1)	116,8(3)	F(8B)-C(15)-C(14)	112,8(13)
F(2B)-C(4)	1,265(18)	C(3)-N(2)-N(1)	107,8(4)	F(9)-C(15)-C(14)	108,8(9)
F(4)-C(5B)	1,343(9)	C(3)-N(2)-Cu(2)	133,2(3)	F(10A)-C(16)-F(12)	115,3(14)
F(6A)-C(5B)	1,25(2)	N(1)-N(2)-Cu(2)	119,0(3)	F(12)-C(16)-F(10B)	99,5(12)
F(6B)-C(5B)	1,369(18)	C(14)-N(3)-N(4)	107,5(4)	F(10A)-C(16)-F(11)	90,6(12)
F(5A)-C(5B)	1,249(8)	C(14)-N(3)-Cu(3)	133,1(4)	F(12)-C(16)-F(11)	101,8(5)
F(7A)-C15	1,286(15)	N(4)-N(3)-Cu(3)	119,1(3)	F(10B)-C(16)-F(11)	109,7(13)
F(7B)-C(15)	1,179(18)	C(13)-N(4)-N(3)	108,6(4)	F(10A)-C(16)-C(13)	117,8(11)
F(7B)-F(9)	1,22(5)	C(13)-N(4)-Cu(4)	135,3(3)	F(12)-C(16)-C(13)	115,3(6)
F(8A)-C(15)	1,320(11)	N(3)-N(4)-Cu(4)	116,1(3)	F(10B)-C(16)-C(13)	117,2(6)
F(8B)-C(15)	1,38(5)	C(17)-N(5)-N(6)	108,6(3)	F(11)-C(16)-C(13)	111,8(5)
F(9)-C(15)	1,418(12)	C(17)-N(5)-Cu(4)	132,9(3)	N(5)-C(17)-C(18)	110,1(4)
F(10A)-C(16)	1,246(19)	N(6)-N(5)-Cu(4)	118,4(3)	N(5)-C(17)-C(21)	118,9(4)
F(10B)-C(16)	1,323(13)	C(19)-N(6)-N(5)	104,9(4)	C(18)-C(17)-C(21)	130,8(5)
F(11)-C(16)	1,400(8)	C(19)-N(6)-F(18B)	68,2(15)	C(19)-C(18)-C(17)	102,3(4)
F(12)-C(16)	1,322(8)	N(5)-N(6)-F(18B)	125,1(14)	C(19)-C(18)-C(22)	131,7(5)
F(14)-C(21)	1,302(7)	C(19)-N(6)-Cu(5)	138,2(3)	C(17)-C(18)-C(22)	126,0(5)
F(13)-C(21)	1,361(9)	N(5)-N(6)-Cu(5)	116,7(3)	N(6)-C(19)-C(18)	114,1(4)
F(15)-C(21)	1,305(9)	F(18B)-N(6)-Cu(5)	88,8(13)	N(6)-C(19)-C(20)	116,8(5)
F(16)-C(20)	1,291(8)	N(1)-C(1)-C(2)	111,7(4)	C(18)-C(19)-C(20)	129,1(4)
F(17)-C(20)	1,338(9)	N(1)-C(1)-C(5B)	120,1(4)	N(6)-C(19)-F(18B)	67,5(14)
F(18A)-C(20)	1,290(7)	C(2)-C(1)-C(5B)	128,2(5)	C(18)-C(19)-F(18B)	127,7(13)
F(18B)-N(6)	1,77(3)	C(1)-C(2)-C(3)	101,9(4)	C(20)-C(19)-F(18B)	73,3(15)
F(18B)-C(19)	1,78(3)	C(1)-C(2)-C(6)	130,2(5)	F(18A)-C(20)-F(16)	109,3(6)
N(1)-C(1)	1,311(5)	C(3)-C(2)-C(6)	127,9(5)	F(18A)-C(20)-F(17)	105,6(6)
N(1)-N(2)	1,347(5)	N(2)-C(3)-C(2)	110,4(4)	F(16)-C(20)-F(17)	104,3(6)
N(2)-C(3)	1,338(6)	N(2)-C(3)-C(4)	120,3(5)	F(18A)-C(20)-C(19)	113,3(5)
N(3)-C(14)	1,336(6)	C(2)-C(3)-C(4)	129,2(5)	F(16)-C(20)-C(19)	113,4(6)
N(3)-N(4)	1,364(5)	F(1A)-C(4)-F(3)	116(3)	F(17)-C(20)-C(19)	110,3(6)
N(4)-C(13)	1,329(5)	F(2B)-C(4)-F(3)	95,5(17)	F(14)-C(21)-F(15)	102,8(6)
N(5)-C(17)	1,354(5)	F(1A)-C(4)-F(2A)	90(3)	F(14)-C(21)-F(13)	108,6(7)
N(5)-N(6)	1,379(5)	F(3)-C(4)-F(2A)	124(3)	F(15)-C(21)-F(13)	103,9(6)
N(6)-C(19)	1,340(6)	F(2B)-C(4)-F(1B)	115,1(16)	F(14)-C(21)-C(17)	115,3(5)

C(1)-C(2)	1,390(6)	F(3)-C(4)-F(1B)	98,8(15)	F(15)-C(21)-C(17)	116,0(6)
C(1)-C(5B)	1,521(7)	F(1A)-C(4)-C(3)	107(2)	F(13)-C(21)-C(17)	109,3(6)
C(2)-C(3)	1,396(7)	F(2B)-C(4)-C(3)	115,4(8)	C(23)-C(22)-C(24)	119,5(5)
C(2)-C(6)	1,486(6)	F(3)-C(4)-C(3)	110,6(7)	C(23)-C(22)-C(18)	123,3(6)
C(3)-C(4)	1,489(8)	F(2A)-C(4)-C(3)	106,7(19)	C(24)-C(22)-C(18)	117,2(6)
C(6)-C(11)	1,408(9)	F(1B)-C(4)-C(3)	117,3(12)	C(8)-C(9)-C(12)	117,5(5)
C(6)-C(7)	1,448(9)	F(5A)-C(5B)-F(6A)	101(3)	C(9)-C(10)-C(11)	122,5(6)
C(7)-C(8)	1,337(7)	F(5A)-C(5B)-F(4)	104,1(6)		
C(8)-C(9)	1,393(9)	F(6A)-C(5B)-F(4)	119(3)		
C(9)-C(10)	1,305(8)	F(5A)-C(5B)-F(6B)	115,2(10)		
C(9)-C(12)	1,510(6)	F(4)-C(5B)-F(6B)	95,7(13)		
C(10)-C(11)	1,425(8)	F(5A)-C(5B)-C(1)	114,2(6)		
C(12)-C(13)	1,372(6)	F(6A)-C(5B)-C(1)	108,4(13)		
C(12)-C(14)	1,420(7)	F(4)-C(5B)-C(1)	110,4(6)		
C(13)-C(16)	1,416(7)	F(6B)-C(5B)-C(1)	114,9(11)		
C(14)-C(15)	1,452(9)	C(6)-C(11)-C(10)	118,7(6)		
C(17)-C(18)	1,398(6)	C(23)-C(23)-C(22)	122,0(3)		
C(17)-C(21)	1,477(7)	C(24)-C(24)-C(22)	118,4(4)		
C(18)-C(19)	1,371(7)	C(11)-C(6)-C(7)	116,7(5)		
C(18)-C(22)	1,500(7)	C(11)-C(6)-C(2)	122,0(5)		
C(19)-C(20)	1,520(8)	C(7)-C(6)-C(2)	121,3(5)		
C(22)-C(23)	1,362(9)	C(8)-C(7)-C(6)	120,6(6)		
C(22)-C(24)	1,429(9)	C(7)-C(8)-C(9)	121,6(6)		
C(23)-C(23)	1,306(10)	C(10)-C(9)-C(8)	119,8(5)		
C(24)-C(24)	1,388(10)	C(10)-C(9)-C(12)	122,7(6)		

Tabelle 31 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von Cu(I)[CFA-4].

	x	y	z	U(eq)
Cu1	0,72274(2)	0,44548(4)	0,75	0,0741(2)
Cu2	0,666667	0,333333	0,69771(3)	0,0725(3)
Cu3	0,333333	0,666667	0,63151(3)	0,0868(3)
Cu4	0,28977(3)	0,55695(2)	0,57870(2)	0,0794(2)
Cu5	0,333333	0,666667	0,52554(3)	0,0775(3)
F1A	0,598(2)	0,346(3)	0,6403(7)	0,164(9)
F1B	0,5877(16)	0,3253(17)	0,6402(8)	0,124(8)
F3	0,5021(3)	0,3096(3)	0,66336(13)	0,186(2)
F2A	0,565(4)	0,399(3)	0,6267(7)	0,201(13)

F2B	0,5340(15)	0,3810(12)	0,6327(7)	0,146(8)
F4	0,6038(3)	0,5482(3)	0,74501(12)	0,172(2)
F6A	0,691(3)	0,541(2)	0,7600(12)	0,158(12)
F6B	0,6713(11)	0,5361(10)	0,7687(5)	0,128(5)
F5A	0,6943(3)	0,5956(2)	0,72423(11)	0,181(2)
F7A	0,5023(7)	0,7023(9)	0,6671(5)	0,231(12)
F7B	0,4972(17)	0,657(2)	0,6854(9)	0,187(17)
F8A	0,4111(6)	0,6725(6)	0,6888(3)	0,173(4)
F8B	0,456(3)	0,713(3)	0,6692(14)	0,14(2)
F9	0,4528(6)	0,6172(5)	0,70225(19)	0,253(6)
F10A	0,3600(14)	0,4812(12)	0,5626(4)	0,186(10)
F10B	0,3363(13)	0,4706(7)	0,5649(4)	0,134(7)
F11	0,4240(2)	0,4709(2)	0,58466(10)	0,1512(17)
F12	0,3291(3)	0,4172(2)	0,60433(11)	0,176(2)
F14	0,1605(2)	0,4606(2)	0,59684(10)	0,1607(19)
F13	0,1221(3)	0,3953(2)	0,55589(13)	0,192(2)
F15	0,0707(2)	0,4352(2)	0,57871(12)	0,170(2)
F16	0,1489(2)	0,5918(3)	0,45913(10)	0,165(2)
F17	0,1801(3)	0,6694(3)	0,49112(12)	0,192(2)
F18A	0,2493(2)	0,6526(3)	0,46825(11)	0,146(2)
F18B	0,250(2)	0,5847(19)	0,4838(8)	0,146(18)
N1	0,66157(18)	0,44565(18)	0,72079(9)	0,0728(10)
N2	0,63735(18)	0,39824(18)	0,69820(10)	0,0798(11)
N3	0,3741(2)	0,6112(2)	0,62987(11)	0,0919(13)
N4	0,35298(18)	0,56270(19)	0,60736(11)	0,0818(11)
N5	0,22539(17)	0,54859(17)	0,54895(9)	0,0756(11)
N6	0,24280(17)	0,59600(19)	0,52554(10)	0,0796(11)
C1	0,6357(2)	0,4828(2)	0,71622(12)	0,0758(13)
C2	0,5914(3)	0,4606(3)	0,69076(13)	0,0889(16)
C3	0,5942(3)	0,4057(3)	0,68047(12)	0,0842(14)
C4	0,5593(4)	0,3605(4)	0,65319(18)	0,113(2)
C5B	0,6560(4)	0,5425(3)	0,73749(17)	0,111(2)
C6	0,5497(3)	0,4860(3)	0,67786(12)	0,0875(16)
C7	0,4795(3)	0,4447(4)	0,67563(14)	0,109(2)
C8	0,4428(3)	0,4676(4)	0,66302(14)	0,106(2)
C9	0,4702(3)	0,5319(3)	0,65227(12)	0,0860(14)
C10	0,5330(3)	0,5715(3)	0,65492(16)	0,112(2)
C11	0,5762(3)	0,5508(4)	0,66707(16)	0,112(2)
C12	0,4244(2)	0,5529(3)	0,63849(13)	0,0831(14)
C13	0,3834(2)	0,5290(2)	0,61233(11)	0,0744(13)

C14	0,4171(3)	0,6062(3)	0,64886(14)	0,0880(16)
C15	0,4481(5)	0,6518(6)	0,6753(2)	0,138(3)
C16	0,3685(4)	0,4754(3)	0,59180(17)	0,113(2)
C17	0,1608(2)	0,5051(2)	0,54600(12)	0,0793(13)
C18	0,1340(2)	0,5238(3)	0,52093(12)	0,0820(14)
C19	0,1873(2)	0,5793(3)	0,50951(13)	0,0829(15)
C20	0,1921(3)	0,6225(4)	0,48124(18)	0,113(2)
C21	0,1296(4)	0,4510(3)	0,56952(16)	0,114(2)
C22	0,0642(3)	0,4875(3)	0,50987(14)	0,0973(17)
C23	0,0303(3)	0,4216(3)	0,50501(16)	0,1085(19)
C24	0,0321(3)	0,5246(4)	0,50546(14)	0,114(2)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

Tabelle 32 EDX Daten von K[CFA-4].

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
F K	30.04	57.38	0.1485	1.0734	0.4589	1.0034
K K	7.50	6.96	0.0686	1.0447	0.8700	1.0068
CuK	62.46	35.66	0.5911	0.9450	1.0014	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
F K	849.09	3.10	0.34	273.90
K K	325.87	0.12	0.55	2715.58
CuK	687.29	0.96	0.38	715.93

Tabelle 33 EDX Daten von Ca(0,5)[CFA-4].

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
F K	27.47	55.09	0.1436	1.0792	0.4825	1.0040
CaK	4.02	3.82	0.0396	1.0743	0.9051	1.0127
CuK	68.52	41.09	0.6530	0.9513	1.0019	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
F K	749.31	1.86	0.37	402.85
CaK	154.21	0.52	0.81	296.56
CuK	686.65	0.64	0.38	1072.89

Tabelle 34 EDX Daten von Cs[CFA-4].

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CsL	24.50	13.43	0.2291	0.9017	1.0150	1.0215
CuK	75.50	86.57	0.7606	1.0339	0.9743	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
CsL	208.04	0.26	0.69	800.15
CuK	569.22	0.64	0.42	889.41

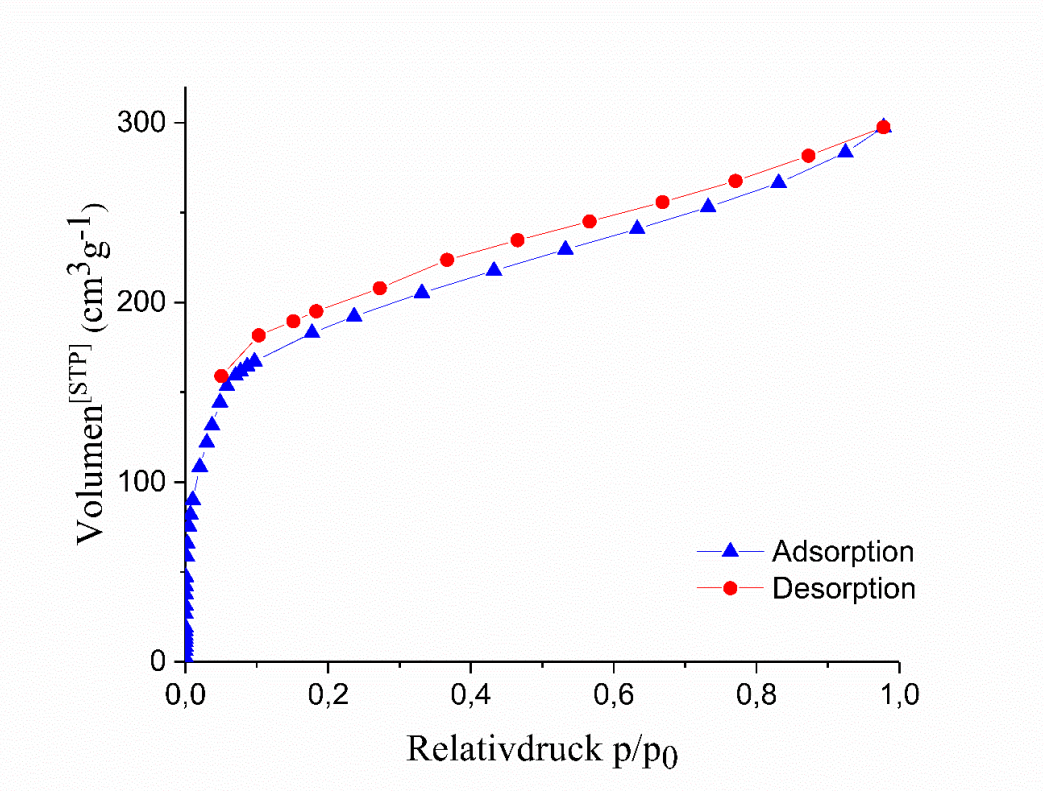


Abbildung 129 Argon-Sorptionsisotherme der Hochtemperaturphase (350 °C) von Cu(I)[CFA-4] gemessen bei 87,3 K.

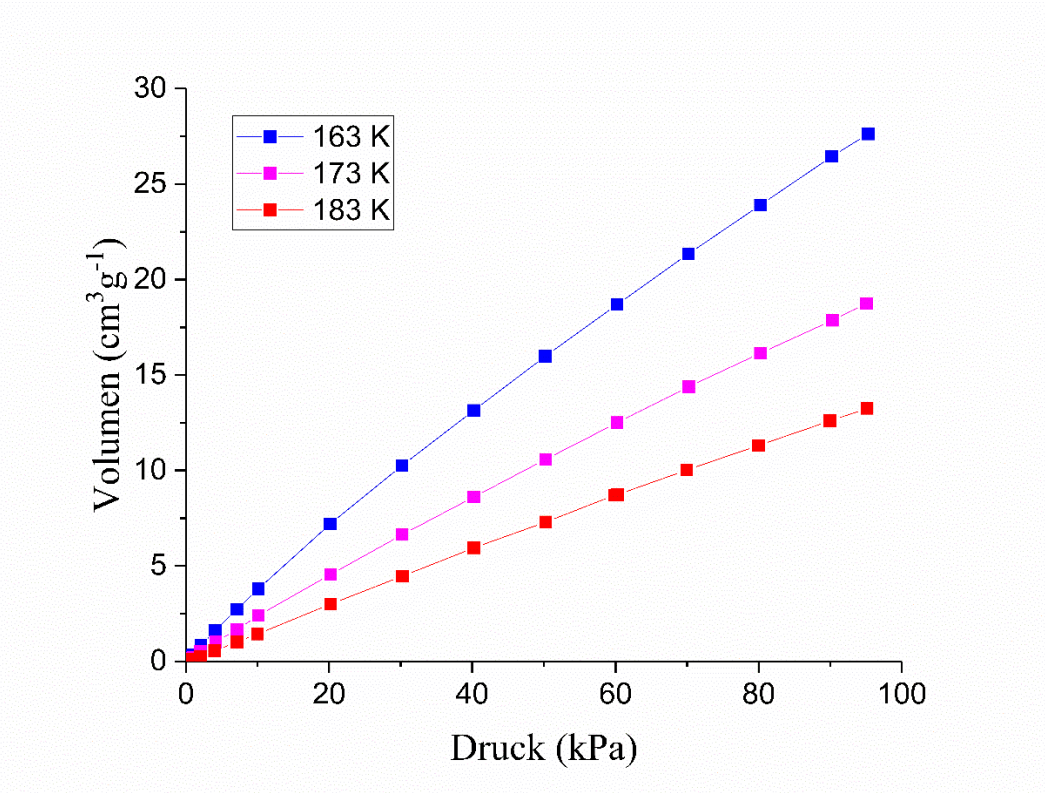


Abbildung 130 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Sauerstoff an Cu(I)[CFA-4].

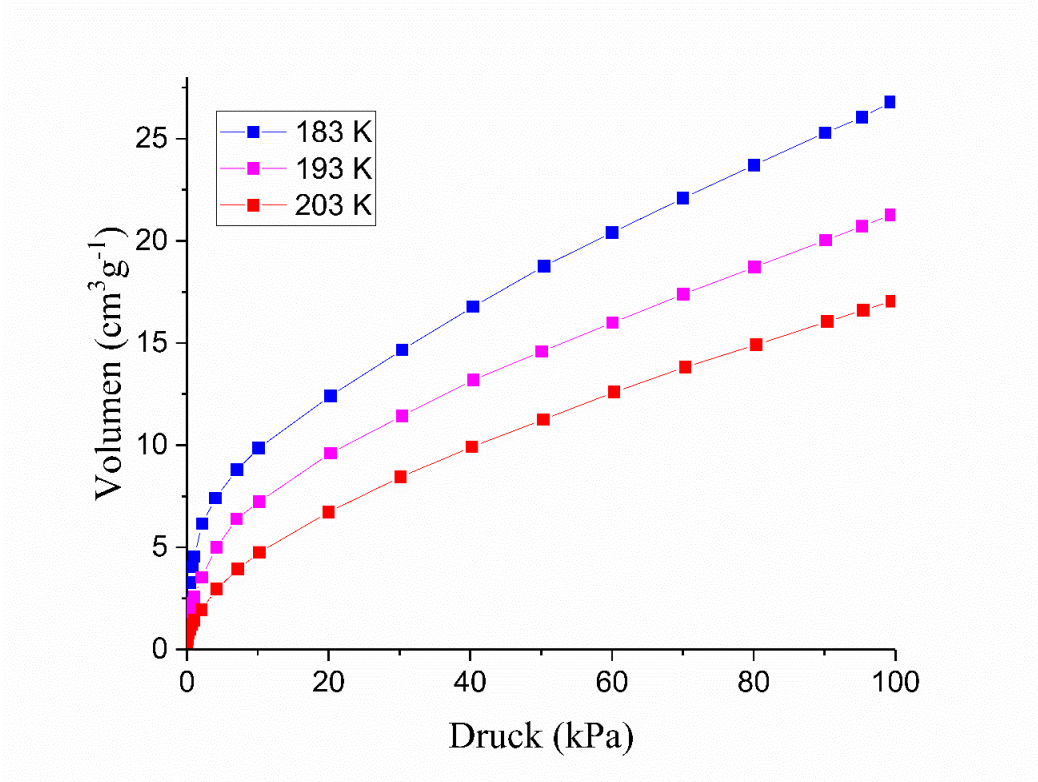


Abbildung 131 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffmonoxid an Cu(I)[CFA-4].

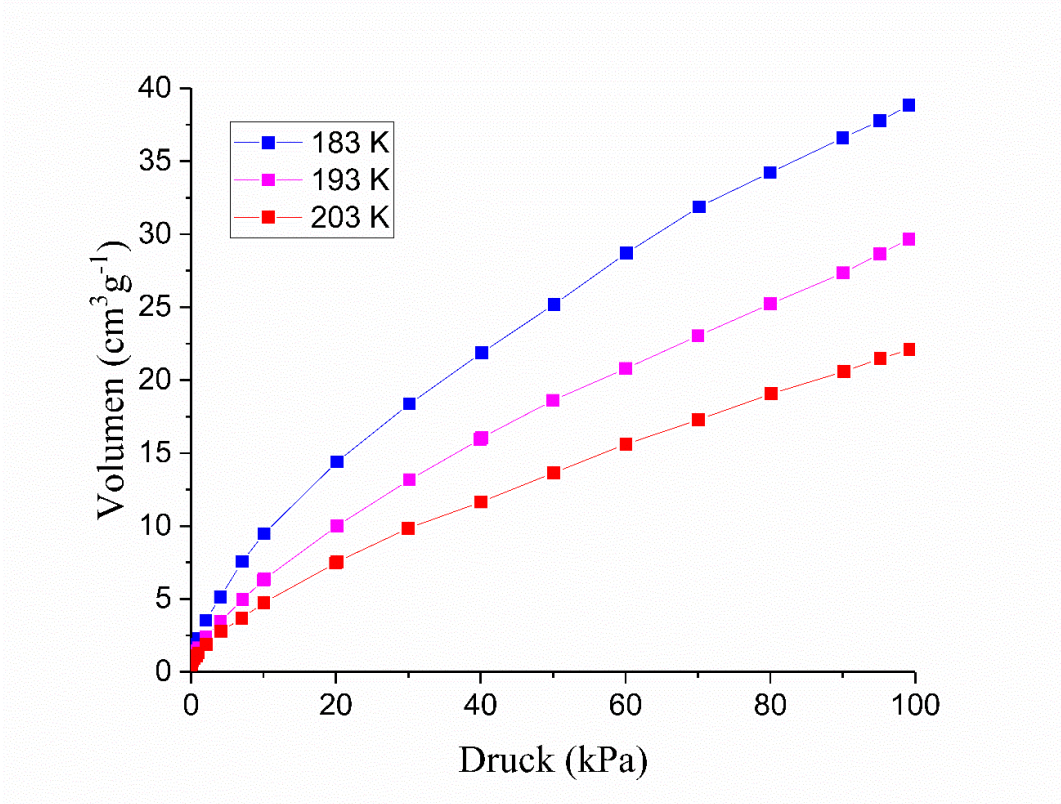


Abbildung 132 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffmonoxid an K[CFA-4].

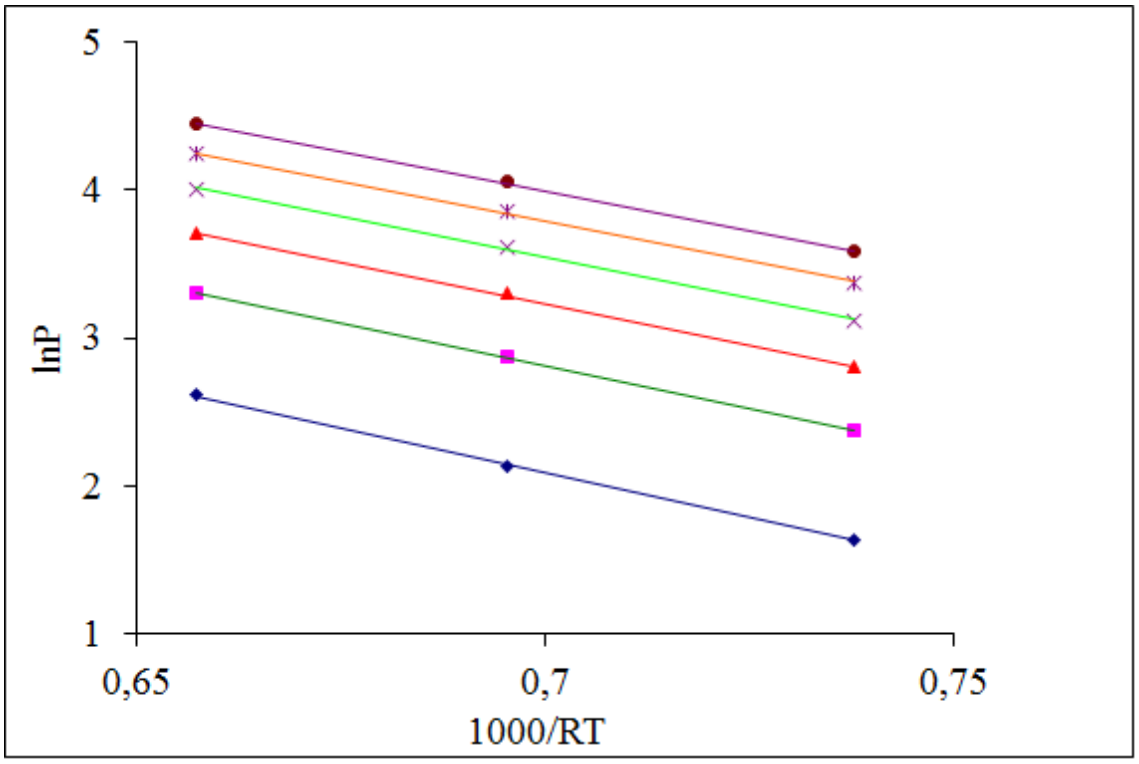


Abbildung 133 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der O_2-Adsorption an Cu(I)[CFA-4].

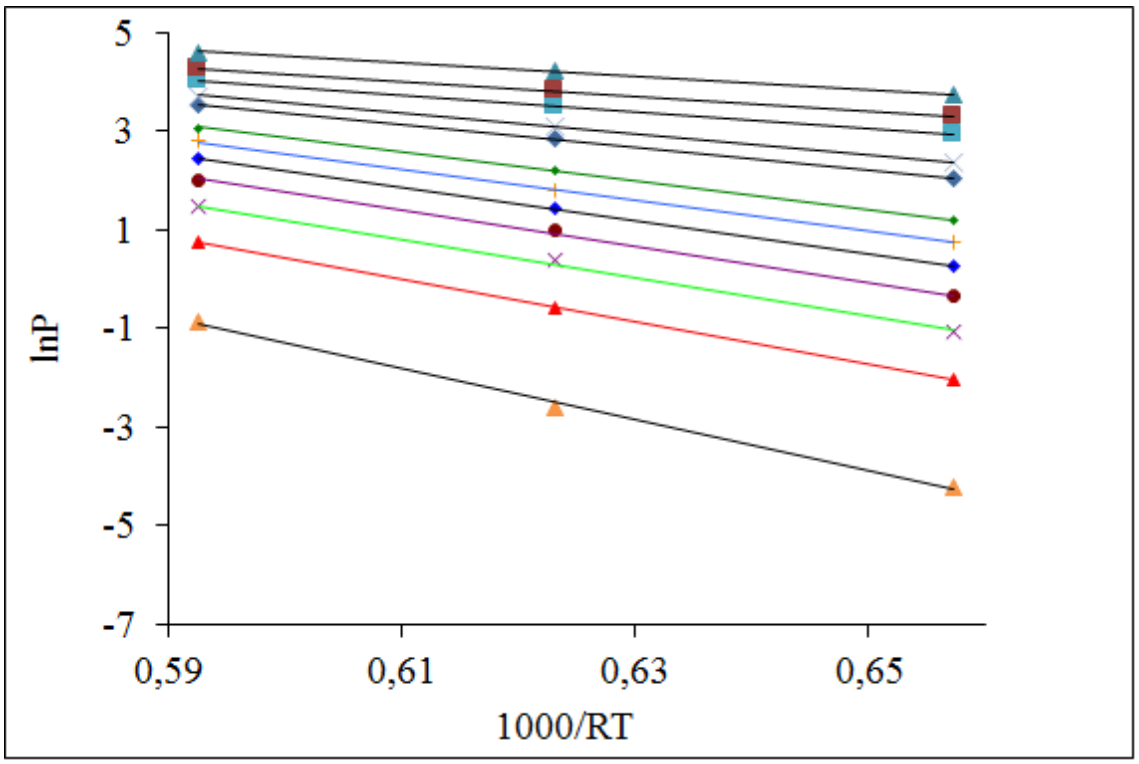


Abbildung 134 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an Cu(I)[CFA-4].

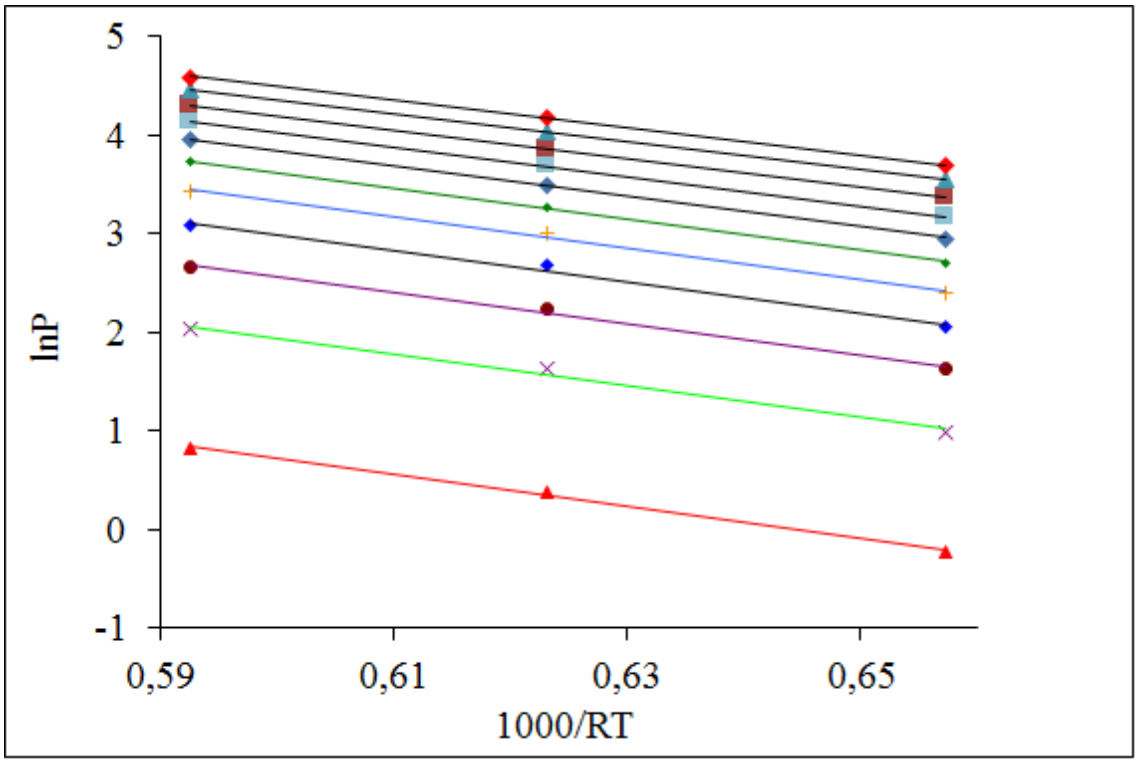


Abbildung 135 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an K[CFA-4].

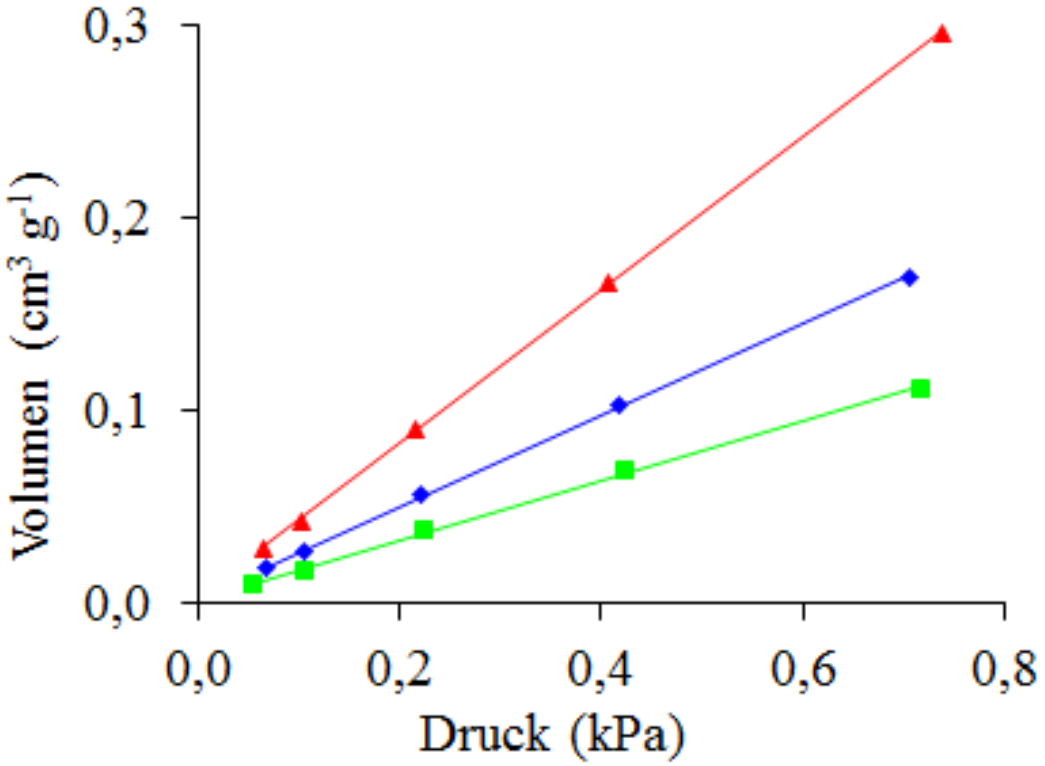


Abbildung 136 Bestimmung der Henry-Konstanten für die O_2-Adsorption an Cu(I)[CFA-4].

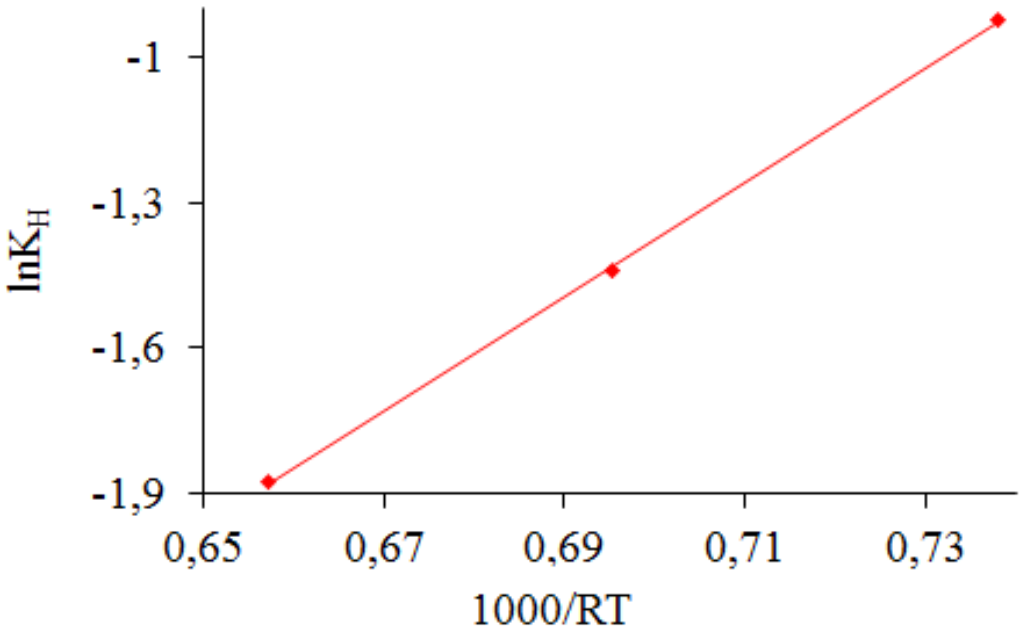


Abbildung 137 Darstellung von lnK_H gegen 1/RT Plot für die O_2-Adsorption an Cu(I)[CFA-4].

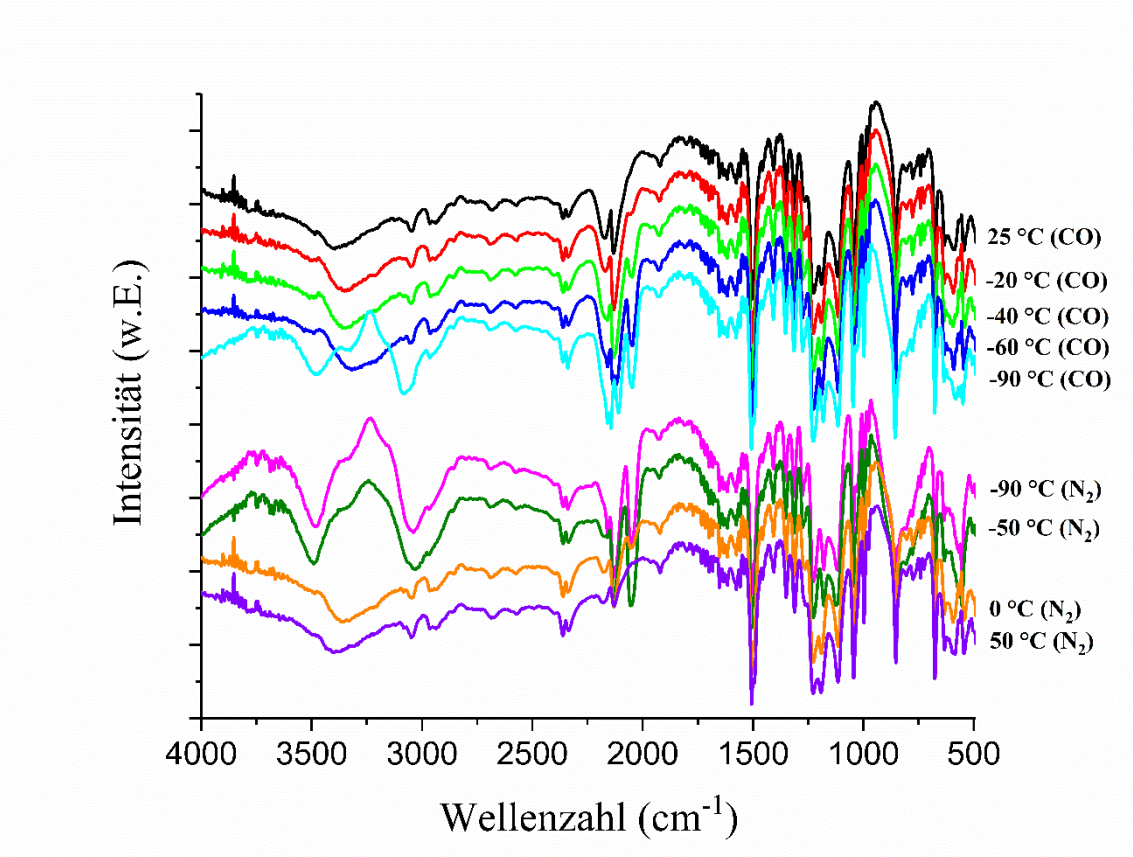


Abbildung 138 In-situ DRIFT-Spektren von Cu(I)[CFA-4] von Raumtemperatur bis -90 °C unter CO-Atmosphäre und anschließendem Heizen von -90 °C bis 50 °C unter N_2-Atmosphäre.

Tabelle 35 Anisotrope Temperaturfaktoren von (Me_2NH_2)[CFA13].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0119(3)	0,0173(4)	0,0107(3)	0,0032(3)	0,0027(3)	-0,0013(3)
F1	0,044(2)	0,0228(18)	0,0218(19)	-0,0021(15)	0,0126(16)	0,0041(16)
O1	0,0160(19)	0,019(2)	0,012(2)	0,0030(16)	0,0050(16)	-0,0032(16)
N1	0,018(2)	0,017(2)	0,013(2)	-0,0006(19)	0,0064(19)	-0,0001(19)
C1	0,008(3)	0,017(3)	0,012(3)	0,004(2)	0,002(2)	0,003(2)
Cu2	0,0111(3)	0,0141(3)	0,0124(3)	-0,0008(3)	0,0027(3)	0,0016(3)
F2	0,043(2)	0,0246(18)	0,030(2)	0,0135(16)	0,0254(17)	0,0143(16)
O2	0,0135(19)	0,019(2)	0,017(2)	0,0010(16)	0,0073(15)	-0,0028(16)
N2	0,015(2)	0,017(2)	0,017(2)	0,0026(19)	0,0056(19)	-0,0004(19)
C2	0,009(3)	0,022(3)	0,012(3)	0,004(2)	0,003(2)	-0,001(2)
Cu3	0,0146(4)	0,0178(4)	0,0149(4)	0,0029(3)	0,0102(3)	0,0016(3)
F3	0,0131(17)	0,051(2)	0,038(2)	0,0115(18)	0,0105(15)	0,0121(16)
O3	0,0139(19)	0,015(2)	0,0143(19)	-0,0040(15)	0,0039(15)	-0,0018(15)
N3	0,016(2)	0,016(2)	0,013(2)	0,0005(19)	0,0070(19)	-0,0007(19)
C3	0,017(3)	0,022(3)	0,016(3)	0,000(2)	0,005(2)	-0,003(2)
Cu4	0,0082(3)	0,0127(3)	0,0094(3)	0,0024(2)	0,0024(2)	-0,0004(2)
F4	0,030(2)	0,0251(18)	0,032(2)	0,0125(16)	0,0119(16)	0,0083(15)
O4	0,019(2)	0,0120(19)	0,021(2)	-0,0017(16)	0,0095(16)	0,0021(16)
N4	0,016(2)	0,008(2)	0,015(2)	0,0015(18)	0,0046(19)	0,0015(18)
C4	0,026(3)	0,025(3)	0,023(3)	0,003(3)	0,018(3)	-0,002(3)
Cu5	0,0112(3)	0,0125(3)	0,0100(3)	-0,0013(3)	0,0047(3)	0,0001(3)
F5	0,044(2)	0,027(2)	0,063(3)	0,0101(19)	0,040(2)	0,0114(17)
O5	0,019(2)	0,019(2)	0,019(2)	-0,0008(17)	-0,0006(16)	-0,0004(17)
N5	0,013(2)	0,018(2)	0,008(2)	0,0019(18)	0,0007(18)	-0,0004(19)
C5	0,026(3)	0,022(3)	0,016(3)	0,008(2)	0,012(2)	0,007(3)
F6	0,058(3)	0,024(2)	0,033(2)	-0,0064(17)	0,0061(19)	-0,0081(18)
O6	0,017(2)	0,0154(19)	0,017(2)	0,0035(17)	-0,0002(16)	-0,0004(16)
N6	0,014(2)	0,018(2)	0,012(2)	-0,0008(19)	0,0003(19)	-0,0012(19)
C6	0,013(3)	0,015(3)	0,016(3)	-0,001(2)	0,006(2)	0,002(2)
F7	0,051(2)	0,031(2)	0,040(2)	0,0183(17)	0,0358(19)	0,0151(18)
O7	0,015(2)	0,018(2)	0,027(2)	-0,0062(17)	0,0035(17)	0,0040(16)
N7	0,011(2)	0,020(2)	0,012(2)	0,0001(19)	0,0020(18)	-0,0017(19)
C7	0,010(3)	0,015(3)	0,011(3)	-0,004(2)	0,000(2)	-0,004(2)
F8	0,033(2)	0,035(2)	0,034(2)	0,0181(17)	0,0142(16)	0,0173(17)
O8	0,0149(19)	0,023(2)	0,0117(19)	0,0004(16)	0,0010(15)	0,0052(16)
N8	0,010(2)	0,024(3)	0,013(2)	-0,001(2)	0,0032(18)	0,0026(19)
C8	0,011(3)	0,014(3)	0,011(3)	-0,005(2)	0,007(2)	-0,004(2)
F9	0,038(2)	0,0157(18)	0,055(3)	0,0004(17)	0,0197(19)	-0,0035(15)
O9	0,016(2)	0,021(2)	0,015(2)	0,0016(17)	0,0013(16)	0,0062(16)
N9	0,032(3)	0,028(3)	0,071(5)	0,002(3)	0,010(3)	0,014(3)
C9	0,010(3)	0,022(3)	0,010(3)	0,009(2)	-0,001(2)	0,004(2)
F10	0,0138(16)	0,0211(17)	0,0289(19)	0,0001(14)	0,0071(14)	-0,0054(13)
O10	0,062(4)	0,039(3)	0,057(4)	-0,001(3)	-0,024(3)	-0,001(3)
N10	0,076(5)	0,044(4)	0,037(4)	0,002(3)	-0,011(3)	0,015(3)
C10	0,022(3)	0,016(3)	0,017(3)	0,003(2)	0,006(2)	-0,002(2)
F11	0,0315(19)	0,0336(19)	0,0093(16)	0,0016(14)	0,0033(14)	-0,0016(15)

O11	0,054(3)	0,061(4)	0,047(3)	0,019(3)	-0,011(3)	-0,009(3)
N11	0,035(4)	0,073(5)	0,060(5)	-0,004(4)	-0,011(3)	0,014(3)
C11	0,022(3)	0,024(3)	0,029(3)	0,003(3)	0,021(3)	0,005(3)
F12	0,0226(17)	0,0149(16)	0,0316(19)	0,0049(14)	0,0129(15)	0,0077(14)
C12	0,008(3)	0,018(3)	0,011(3)	0,002(2)	-0,002(2)	-0,003(2)
F13	0,032(2)	0,053(2)	0,034(2)	0,0158(19)	0,0140(17)	-0,0077(18)
C13	0,013(3)	0,020(3)	0,016(3)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,005(2)
F14	0,038(2)	0,048(2)	0,045(2)	-0,011(2)	0,0225(19)	0,0016(19)
C14	0,013(3)	0,019(3)	0,012(3)	-0,003(2)	-0,001(2)	-0,004(2)
F15	0,0095(18)	0,132(4)	0,023(2)	0,015(2)	0,0009(15)	0,003(2)
C15	0,012(3)	0,020(3)	0,014(3)	0,002(2)	-0,003(2)	-0,004(2)
F16	0,0195(19)	0,116(4)	0,0160(19)	0,020(2)	-0,0013(15)	0,001(2)
C16	0,012(3)	0,035(3)	0,018(3)	0,003(3)	0,003(2)	0,000(3)
F17	0,0183(17)	0,048(2)	0,0250(19)	0,0055(17)	0,0059(14)	-0,0076(16)
C17	0,012(3)	0,039(4)	0,017(3)	0,009(3)	-0,001(2)	-0,002(3)
F18	0,054(3)	0,046(2)	0,038(2)	-0,0157(19)	0,028(2)	-0,004(2)
C18	0,031(4)	0,023(3)	0,030(4)	0,001(3)	0,000(3)	0,000(3)
F19	0,0107(19)	0,100(4)	0,049(3)	0,035(3)	0,0064(18)	-0,001(2)
C19	0,042(5)	0,054(6)	0,120(9)	-0,009(5)	0,020(5)	0,021(4)
F20	0,057(3)	0,084(3)	0,050(3)	0,011(2)	0,026(2)	0,051(3)
C20	0,077(7)	0,029(4)	0,115(9)	0,005(5)	0,036(6)	0,008(4)
F21	0,028(2)	0,104(4)	0,030(2)	0,040(2)	0,0175(17)	0,028(2)
C21	0,016(3)	0,023(3)	0,019(3)	0,007(2)	0,006(2)	0,002(2)
F22	0,037(2)	0,055(2)	0,0172(18)	0,0144(17)	0,0051(16)	-0,0087(18)
C22	0,013(3)	0,010(3)	0,018(3)	0,002(2)	0,001(2)	0,000(2)
C24	0,007(3)	0,023(3)	0,008(3)	0,004(2)	0,004(2)	-0,006(2)
C25	0,017(3)	0,075(5)	0,024(4)	0,024(4)	0,005(3)	0,012(3)
F23A	0,052(8)	0,047(7)	0,036(6)	0,003(5)	0,019(6)	0,013(6)
F23B	0,046(7)	0,026(5)	0,018(4)	-0,011(4)	0,018(4)	0,003(4)
C27	0,051(6)	0,089(7)	0,083(8)	0,021(6)	-0,005(5)	0,001(5)
N12	0,079(5)	0,028(3)	0,071(5)	0,000(3)	-0,032(4)	-0,008(3)
C28	0,120(10)	0,075(8)	0,125(11)	0,032(7)	-0,030(8)	0,000(7)
C30	0,044(4)	0,038(4)	0,039(4)	0,003(3)	0,003(4)	0,003(3)
C29	0,132(12)	0,170(15)	0,147(13)	0,036(11)	0,090(11)	0,048(11)
O1A	0,105(6)	0,042(3)	0,105(6)	-0,003(4)	-0,044(4)	-0,003(3)
C42A	0,094(15)	0,042(8)	0,094(16)	-0,007(9)	-0,023(11)	-0,019(8)
C43A	0,091(19)	0,049(11)	0,17(3)	-0,006(15)	0,035(16)	-0,007(11)
N1A	0,063(11)	0,038(7)	0,068(13)	0,007(8)	-0,019(9)	-0,009(7)
C44A	0,053(16)	0,038(14)	0,31(5)	-0,033(19)	0,06(2)	-0,023(12)
C42B	0,086(13)	0,030(7)	0,067(12)	-0,011(7)	-0,037(9)	0,015(7)
N1B	0,038(9)	0,032(6)	0,048(9)	-0,013(6)	-0,021(7)	0,000(6)
C43B	0,09(2)	0,029(12)	0,18(3)	-0,017(17)	0,068(19)	-0,018(13)
C44B	0,051(11)	0,038(8)	0,094(15)	-0,013(8)	-0,007(9)	-0,013(8)
C34	0,23(2)	0,049(8)	0,164(17)	0,046(10)	0,106(16)	0,065(11)
C36	0,069(8)	0,032(6)	0,079(8)	0,012(5)	0,033(7)	0,019(5)
F24A	0,006(4)	0,085(7)	0,016(4)	0,015(5)	0,003(3)	0,002(5)
F24B	0,031(5)	0,095(8)	0,034(5)	0,028(6)	-0,002(4)	-0,034(6)
O12	0,043(3)	0,022(2)	0,054(3)	0,018(2)	0,022(3)	-0,002(2)
N13A	0,116(9)	0,042(6)	0,160(13)	0,033(7)	0,095(9)	0,014(6)
C33	0,20(3)	0,117(16)	0,32(3)	0,09(2)	0,19(3)	0,003(17)

C38	0,092(7)	0,042(5)	0,054(5)	-0,009(4)	-0,018(5)	-0,013(5)
C37	0,055(5)	0,049(5)	0,085(7)	-0,028(5)	-0,023(5)	0,002(4)
C31	0,105(8)	0,050(6)	0,090(8)	0,035(5)	0,028(6)	0,019(5)
C32	0,169(12)	0,114(9)	0,059(7)	-0,029(7)	-0,069(8)	0,053(9)
C45	0,009(3)	0,025(3)	0,011(3)	0,002(2)	0,001(2)	-0,003(2)

Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} ($Å^2$) beziehen sich auf den Exponenten $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \cdots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Tabelle 36 Bindungslängen in (Me_2NH_2)[CFA13].

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungs-länge	Atome	Bindungs-länge
Cu(1)-N(5)	1,954(4)	N(5)-C(15)	1,338(7)	C(16)-F(17)	1,334(6)
Cu(1)-N(1)	1,955(4)	N(5)-N(6)	1,354(6)	C(16)-F(18)	1,338(7)
Cu(1)-N(8)	1,989(4)	O(6)-C(45)	1,260(6)	F(19)-C(25)	1,327(8)
Cu(1)-Cu(2)	2,9070(9)	N(6)-C(13)	1,341(7)	F(20)-C(25)	1,355(9)
F(1)-C(5)	1,352(7)	C(6)-C(7)	1,391(7)	F(21)-C(25)	1,323(7)
O(1)-C(9)	1,252(6)	C(6)-C(11)	1,496(8)	C(21)-C(22)	1,375(7)
O(1)-Cu(4)	1,977(3)	F(7)-C(11)	1,346(6)	C(21)-C(25)	1,487(8)
N(1)-C(1)	1,331(6)	O(7)-C(18)	1,245(7)	F(22)-C(50B)	1,281(10)
N(1)-N(2)	1,365(6)	N(7)-C(21)	1,354(7)	F(22)-C(50A)	1,406(10)
C(1)-C(2)	1,395(7)	N(7)-N(8)	1,355(6)	C(22)-C(23B)	1,39(2)
C(1)-C(5)	1,496(7)	C(7)-C(8)	1,403(7)	C(22)-C(23A)	1,40(2)
Cu(2)-N(6)	1,967(4)	C(7)-C(12)	1,482(7)	C(22)-C(24)	1,493(7)
Cu(2)-N(4)	1,973(4)	F(8)-C(11)	1,328(7)	F(23A)-C(50B)	1,319(17)
Cu(2)-N(7)	2,023(4)	O(8)-C(24)	1,250(6)	F(23B)-C(50A)	1,303(18)
F(2)-C(5)	1,342(6)	N(8)-C(23A)	1,34(2)	N(12)-C(38)	1,454(10)
O(2)-C(9)	1,261(6)	N(8)-C(23B)	1,37(2)	N(12)-C(37)	1,498(10)
O(2)-Cu(5)	1,944(3)	C(8)-C(10)	1,503(7)	O(1A)-C(42A)	1,249(15)
N(2)-C(3)	1,346(7)	F(9)-C(11)	1,348(7)	O(1A)-C(42B)	1,265(14)
N(2)-Cu(3)	1,915(4)	O(9)-C(24)	1,260(6)	C(42A)-N(1A)	1,325(16)
C(2)-C(3)	1,387(7)	N(9)-C(18)	1,298(8)	C(43A)-N(1A)	1,427(17)
C(2)-C(9)	1,496(7)	N(9)-C(20)	1,456(9)	N(1A)-C(44A)	1,420(17)
Cu(3)-N(3)	1,911(4)	N(9)-C(19)	1,467(9)	C(42B)-N(1B)	1,310(14)
F(3)-C(5)	1,332(7)	F(10)-C(10)	1,354(6)	N(1B)-C(44B)	1,435(15)
O(3)-C(12)	1,265(6)	O(10)-C(30)	1,233(8)	N(1B)-C(43B)	1,448(16)
O(3)-Cu(4)	1,975(3)	N(10)-C(30)	1,324(9)	C(34)-N(13A)	1,416(13)
N(3)-C(6)	1,340(6)	N(10)-C(31)	1,442(10)	C(36)-O(12)	1,167(10)
N(3)-N(4)	1,365(6)	N(10)-C(32)	1,476(11)	C(36)-N(13A)	1,344(13)
C(3)-C(4)	1,480(8)	C(10)-F(12)	1,332(6)	F(24A)-C(50A)	1,356(11)
Cu(4)-O(8)	1,946(4)	C(10)-F(11)	1,333(6)	F(24B)-C(50B)	1,349(11)
Cu(4)-O(6)	1,953(4)	O(11)-C(27)	1,248(10)	C(50B)-C(23B)	1,44(2)
Cu(4)-O(7)	2,122(4)	N(11)-C(27)	1,301(10)	N(0AA)-C(1AA)	1,55(7)
Cu(4)-Cu(5)	2,6270(9)	N(11)-C(28)	1,439(12)	N(0AA)-C(1AA)	1,55(7)
F(4)-C(4)	1,344(7)	N(11)-C(29)	1,440(12)	N(0AA)-C(3AA)	1,60(5)
O(4)-C(12)	1,254(6)	F(13)-C(17)	1,353(7)	N(0AA)-C(3AA)	1,60(5)
O(4)-Cu(5)	1,936(3)	C(13)-C(14)	1,386(7)	C(1AA)-O(2AA)	1,55(8)
N(4)-C(8)	1,330(6)	C(13)-C(16)	1,504(7)	O(2AA)-C(3AA)	1,70(7)
C(4)-F(5)	1,332(6)	F(14)-C(17)	1,311(7)	C(33B)-N(13B)	1,467(19)

C(4)-F(6)	1,342(7)	C(14)-C(15)	1,391(7)	C(50A)-C(23A)	1,53(2)
Cu(5)-O(9)	1,990(4)	C(14)-C(45)	1,493(7)	O(12)-C(36B)	1,273(19)
Cu(5)-O(5)	2,001(4)	F(15)-C(17)	1,325(6)	N(13A)-C(33)	1,459(14)
Cu(5)-O(12)	2,101(4)	C(15)-C(17)	1,495(7)	C(36B)-N(13B)	1,379(19)
O(5)-C(45)	1,243(6)	F(16)-C(16)	1,319(7)	N(13B)-C(34B)	1,47(6)

Tabelle 37 Bindungswinkel in (Me_2NH_2)[CFA13].

	Bindungswinkel		Bindungswinkel
N(5)-Cu(1)-N(1)	127,82(18)	C(30)-N(10)-C(31)	121,1(7)
N(5)-Cu(1)-N(8)	115,43(18)	C(30)-N(10)-C(32)	119,9(7)
N(1)-Cu(1)-N(8)	114,96(18)	C(31)-N(10)-C(32)	119,0(8)
N(5)-Cu(1)-Cu(2)	66,56(12)	F(12)-C(10)-F(11)	107,8(4)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	124,15(12)	F(12)-C(10)-F(10)	105,8(4)
N(8)-Cu(1)-Cu(2)	67,38(12)	F(11)-C(10)-F(10)	106,7(4)
C(9)-O(1)-Cu(4)	123,9(3)	F(12)-C(10)-C(8)	111,4(4)
C(1)-N(1)-N(2)	107,7(4)	F(11)-C(10)-C(8)	112,3(4)
C(1)-N(1)-Cu(1)	133,3(4)	F(10)-C(10)-C(8)	112,5(4)
N(2)-N(1)-Cu(1)	118,7(3)	C(27)-N(11)-C(28)	124,0(9)
N(1)-C(1)-C(2)	110,6(4)	C(27)-N(11)-C(29)	118,9(9)
N(1)-C(1)-C(5)	120,4(5)	C(28)-N(11)-C(29)	117,1(9)
C(2)-C(1)-C(5)	128,9(5)	F(8)-C(11)-F(7)	106,3(5)
N(6)-Cu(2)-N(4)	129,87(18)	F(8)-C(11)-F(9)	107,3(4)
N(6)-Cu(2)-N(7)	114,90(17)	F(7)-C(11)-F(9)	105,8(4)
N(4)-Cu(2)-N(7)	113,26(18)	F(8)-C(11)-C(6)	113,2(5)
N(6)-Cu(2)-Cu(1)	66,76(12)	F(7)-C(11)-C(6)	111,1(4)
N(4)-Cu(2)-Cu(1)	123,10(12)	F(9)-C(11)-C(6)	112,6(5)
N(7)-Cu(2)-Cu(1)	67,08(12)	O(4)-C(12)-O(3)	126,6(5)
C(9)-O(2)-Cu(5)	119,1(3)	O(4)-C(12)-C(7)	116,3(5)
C(3)-N(2)-N(1)	108,2(4)	O(3)-C(12)-C(7)	117,1(4)
C(3)-N(2)-Cu(3)	132,5(4)	N(6)-C(13)-C(14)	111,6(5)
N(1)-N(2)-Cu(3)	119,3(3)	N(6)-C(13)-C(16)	120,6(5)
C(3)-C(2)-C(1)	103,8(4)	C(14)-C(13)-C(16)	127,8(5)
C(3)-C(2)-C(9)	129,3(5)	C(13)-C(14)-C(15)	102,0(5)
C(1)-C(2)-C(9)	126,9(5)	C(13)-C(14)-C(45)	129,1(5)
N(3)-Cu(3)-N(2)	174,02(19)	C(15)-C(14)-C(45)	128,8(5)
C(12)-O(3)-Cu(4)	120,3(3)	N(5)-C(15)-C(14)	111,4(4)
C(6)-N(3)-N(4)	107,2(4)	N(5)-C(15)-C(17)	121,1(5)
C(6)-N(3)-Cu(3)	133,1(4)	C(14)-C(15)-C(17)	127,5(5)
N(4)-N(3)-Cu(3)	119,3(3)	F(16)-C(16)-F(17)	106,9(5)
N(2)-C(3)-C(2)	109,8(5)	F(16)-C(16)-F(18)	107,5(5)
N(2)-C(3)-C(4)	121,5(5)	F(17)-C(16)-F(18)	105,4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	128,7(5)	F(16)-C(16)-C(13)	112,0(4)
O(8)-Cu(4)-O(6)	172,16(15)	F(17)-C(16)-C(13)	112,4(5)
O(8)-Cu(4)-O(3)	89,75(15)	F(18)-C(16)-C(13)	112,2(5)
O(6)-Cu(4)-O(3)	88,89(15)	F(14)-C(17)-F(15)	109,5(5)
O(8)-Cu(4)-O(1)	89,79(15)	F(14)-C(17)-F(13)	105,1(5)

O(6)-Cu(4)-O(1)	89,61(15)	F(15)-C(17)-F(13)	105,5(5)
O(3)-Cu(4)-O(1)	165,55(15)	F(14)-C(17)-C(15)	114,0(5)
O(8)-Cu(4)-O(7)	96,93(15)	F(15)-C(17)-C(15)	111,5(5)
O(6)-Cu(4)-O(7)	90,89(15)	F(13)-C(17)-C(15)	110,7(5)
O(3)-Cu(4)-O(7)	97,20(14)	O(7)-C(18)-N(9)	123,6(6)
O(1)-Cu(4)-O(7)	97,19(15)	N(7)-C(21)-C(22)	111,4(5)
O(8)-Cu(4)-Cu(5)	86,58(11)	N(7)-C(21)-C(25)	121,6(5)
O(6)-Cu(4)-Cu(5)	85,61(11)	C(22)-C(21)-C(25)	126,9(5)
O(3)-Cu(4)-Cu(5)	84,28(10)	C(21)-C(22)-C(23B)	103,8(10)
O(1)-Cu(4)-Cu(5)	81,28(11)	C(21)-C(22)-C(23A)	102,5(9)
O(7)-Cu(4)-Cu(5)	176,18(11)	C(21)-C(22)-C(24)	128,4(5)
C(12)-O(4)-Cu(5)	122,8(3)	C(23B)-C(22)-C(24)	127,7(10)
C(8)-N(4)-N(3)	108,5(4)	C(23A)-C(22)-C(24)	128,7(9)
C(8)-N(4)-Cu(2)	132,8(4)	O(8)-C(24)-O(9)	127,0(5)
N(3)-N(4)-Cu(2)	118,6(3)	O(8)-C(24)-C(22)	116,2(5)
F(5)-C(4)-F(6)	106,2(5)	O(9)-C(24)-C(22)	116,8(5)
F(5)-C(4)-F(4)	106,1(5)	F(21)-C(25)-F(19)	109,1(6)
F(6)-C(4)-F(4)	106,7(4)	F(21)-C(25)-F(20)	105,5(6)
F(5)-C(4)-C(3)	111,9(5)	F(19)-C(25)-F(20)	104,6(5)
F(6)-C(4)-C(3)	112,3(5)	F(21)-C(25)-C(21)	112,8(5)
F(4)-C(4)-C(3)	113,0(5)	F(19)-C(25)-C(21)	112,0(6)
O(4)-Cu(5)-O(2)	170,67(15)	F(20)-C(25)-C(21)	112,3(6)
O(4)-Cu(5)-O(9)	89,81(15)	O(11)-C(27)-N(11)	126,6(9)
O(2)-Cu(5)-O(9)	89,03(15)	C(38)-N(12)-C(37)	114,2(6)
O(4)-Cu(5)-O(5)	90,05(15)	O(10)-C(30)-N(10)	123,4(7)
O(2)-Cu(5)-O(5)	88,55(15)	O(1A)-C(42A)-N(1A)	123,2(18)
O(9)-Cu(5)-O(5)	164,15(15)	C(42A)-N(1A)-C(44A)	124(2)
O(4)-Cu(5)-O(12)	93,99(16)	C(42A)-N(1A)-C(43A)	120,0(18)
O(2)-Cu(5)-O(12)	95,34(17)	C(44A)-N(1A)-C(43A)	115,6(17)
O(9)-Cu(5)-O(12)	96,65(18)	O(1A)-C(42B)-N(1B)	124,3(16)
O(5)-Cu(5)-O(12)	99,18(18)	C(42B)-N(1B)-C(44B)	119,8(15)
O(4)-Cu(5)-Cu(4)	83,83(11)	C(42B)-N(1B)-C(43B)	125,4(19)
O(2)-Cu(5)-Cu(4)	86,84(11)	C(44B)-N(1B)-C(43B)	114,5(15)
O(9)-Cu(5)-Cu(4)	81,45(11)	O(12)-C(36)-N(13A)	126,1(9)
O(5)-Cu(5)-Cu(4)	82,78(11)	F(22)-C(50B)-F(23A)	99,7(9)
O(12)-Cu(5)-Cu(4)	177,09(14)	F(22)-C(50B)-F(24B)	104,1(9)
C(15)-N(5)-N(6)	107,6(4)	F(23A)-C(50B)-F(24B)	106,4(11)
C(15)-N(5)-Cu(1)	138,3(4)	F(22)-C(50B)-C(23B)	114,1(12)
N(6)-N(5)-Cu(1)	114,0(3)	F(23A)-C(50B)-C(23B)	117,3(12)
F(3)-C(5)-F(2)	106,6(4)	F(24B)-C(50B)-C(23B)	113,5(12)
F(3)-C(5)-F(1)	107,2(4)	N(8)-C(23B)-C(22)	109,1(14)
F(2)-C(5)-F(1)	106,2(5)	N(8)-C(23B)-C(50B)	119,4(15)
F(3)-C(5)-C(1)	112,1(5)	C(22)-C(23B)-C(50B)	131,4(16)
F(2)-C(5)-C(1)	111,2(4)	C(1AA)-N(0AA)-C(1AA)	180(5)
F(1)-C(5)-C(1)	113,0(5)	C(1AA)-N(0AA)-C(3AA)	89(3)
C(45)-O(6)-Cu(4)	120,6(3)	C(1AA)-N(0AA)-C(3AA)	91(3)
C(13)-N(6)-N(5)	107,4(4)	C(1AA)-N(0AA)-C(3AA)	91(3)
C(13)-N(6)-Cu(2)	139,7(4)	C(1AA)-N(0AA)-C(3AA)	89(3)
N(5)-N(6)-Cu(2)	112,6(3)	C(3AA)-N(0AA)-C(3AA)	180,000(12)

N(3)-C(6)-C(7)	111,2(5)	N(0AA)-C(1AA)-O(2AA)	94(5)
N(3)-C(6)-C(11)	121,2(4)	C(1AA)-O(2AA)-C(3AA)	87(4)
C(7)-C(6)-C(11)	127,6(5)	N(0AA)-C(3AA)-O(2AA)	87(3)
C(18)-O(7)-Cu(4)	117,9(4)	F(23B)-C(50A)-F(24A)	104,8(12)
C(21)-N(7)-N(8)	107,0(4)	F(23B)-C(50A)-F(22)	113,1(10)
C(21)-N(7)-Cu(2)	138,6(4)	F(24A)-C(50A)-F(22)	108,8(9)
N(8)-N(7)-Cu(2)	111,7(3)	F(23B)-C(50A)-C(23A)	114,0(11)
C(6)-C(7)-C(8)	102,7(4)	F(24A)-C(50A)-C(23A)	107,5(11)
C(6)-C(7)-C(12)	129,6(5)	F(22)-C(50A)-C(23A)	108,3(12)
C(8)-C(7)-C(12)	127,6(5)	N(8)-C(23A)-C(22)	110,7(14)
C(24)-O(8)-Cu(4)	119,6(3)	N(8)-C(23A)-C(50A)	123,9(14)
C(23A)-N(8)-N(7)	107,7(9)	C(22)-C(23A)-C(50A)	125,2(14)
N(7)-N(8)-C(23B)	107,9(9)	C(36)-O(12)-Cu(5)	126,3(6)
C(23A)-N(8)-Cu(1)	133,2(9)	C(36B)-O(12)-Cu(5)	108,6(17)
N(7)-N(8)-Cu(1)	113,8(3)	C(36)-N(13A)-C(34)	117,1(9)
N(4)-C(8)-C(7)	110,5(4)	C(36)-N(13A)-C(33)	121,3(11)
N(4)-C(8)-C(10)	119,9(4)	C(34)-N(13A)-C(33)	121,2(12)
C(7)-C(8)-C(10)	129,6(4)	O(12)-C(36B)-N(13B)	134(3)
C(24)-O(9)-Cu(5)	123,1(3)	C(36B)-N(13B)-C(33B)	133(3)
C(18)-N(9)-C(20)	121,0(6)	C(36B)-N(13B)-C(34B)	126(4)
C(18)-N(9)-C(19)	121,0(6)	C(33B)-N(13B)-C(34B)	98(3)
C(20)-N(9)-C(19)	117,9(6)	O(5)-C(45)-O(6)	127,7(5)
O(1)-C(9)-O(2)	126,8(5)	O(5)-C(45)-C(14)	117,4(5)
O(1)-C(9)-C(2)	116,8(5)	O(6)-C(45)-C(14)	115,0(5)
O(2)-C(9)-C(2)	116,3(5)		

Tabelle 38 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von (Me_2NH_2)[CFA13].

	x	y	z	U(eq)
Cu1	1,19423(3)	0,10211(5)	1,03313(3)	0,01327(17)
F1	1,10671(15)	0,0800(2)	1,21171(15)	0,0293(8)
O1	1,07140(15)	-0,1221(3)	1,23515(17)	0,0157(8)
N1	1,17331(19)	-0,0119(3)	1,0840(2)	0,0161(10)
C1	1,1326(2)	-0,0276(4)	1,1282(2)	0,0127(11)
Cu2	1,28300(3)	0,10044(4)	0,93378(3)	0,01253(17)
F2	1,10212(15)	0,1353(2)	1,11653(16)	0,0324(9)
O2	1,07550(15)	-0,2612(3)	1,17897(17)	0,0165(8)
N2	1,19999(19)	-0,0991(3)	1,0711(2)	0,0165(10)
C2	1,1310(2)	-0,1262(4)	1,1448(2)	0,0145(11)
Cu3	1,25953(3)	-0,10513(5)	1,00687(3)	0,01574(18)
F3	1,03643(14)	0,0329(3)	1,14822(17)	0,0339(9)
O3	1,44271(15)	-0,2691(3)	0,83801(16)	0,0144(8)
N3	1,32262(19)	-0,0994(3)	0,9468(2)	0,0151(10)
C3	1,1742(2)	-0,1683(4)	1,1069(3)	0,0183(12)
Cu4	0,99431(3)	0,16038(4)	0,70823(3)	0,01008(16)
F4	1,19685(15)	-0,3150(2)	1,16007(16)	0,0292(8)
O4	1,47105(16)	-0,1217(2)	0,80215(17)	0,0171(8)
N4	1,32993(18)	-0,0165(3)	0,9118(2)	0,0129(9)
C4	1,1927(3)	-0,2719(4)	1,1032(3)	0,0248(14)

Cu5	1,52430(3)	-0,16976(4)	0,73769(3)	0,01119(17)
F5	1,24608(17)	-0,2818(3)	1,07666(19)	0,0442(11)
O5	1,04606(16)	0,2902(3)	0,81515(17)	0,0188(8)
N5	1,16209(18)	0,1392(3)	0,95046(19)	0,0131(9)
C5	1,0944(3)	0,0544(4)	1,1513(3)	0,0213(13)
F6	1,15469(18)	-0,3259(2)	1,06845(17)	0,0382(9)
O6	1,05152(16)	0,1375(3)	0,77678(17)	0,0163(8)
N6	1,20340(18)	0,1418(3)	0,9042(2)	0,0148(10)
C6	1,3606(2)	-0,1663(4)	0,9243(3)	0,0147(11)
F7	1,33319(17)	-0,2717(3)	1,00635(17)	0,0406(10)
O7	1,01134(16)	0,0196(3)	0,67046(18)	0,0202(9)
N7	0,81219(18)	0,3327(3)	0,5135(2)	0,0146(10)
C7	1,3934(2)	-0,1291(4)	0,8743(2)	0,0119(11)
F8	1,42004(15)	-0,2925(3)	0,96716(16)	0,0339(9)
O8	0,93601(15)	0,2010(3)	0,64479(16)	0,0164(8)
N8	0,76968(18)	0,3315(3)	0,5586(2)	0,0156(10)
C8	1,3718(2)	-0,0332(4)	0,8689(2)	0,0119(11)
F9	1,34172(16)	-0,3357(2)	0,91427(19)	0,0360(9)
O9	0,90836(16)	0,3330(3)	0,70040(17)	0,0174(8)
N9	1,0827(2)	-0,0925(4)	0,6546(3)	0,0435(16)
C9	1,0896(2)	-0,1737(4)	1,1905(2)	0,0138(12)
F10	1,44554(13)	0,0743(2)	0,82854(15)	0,0212(7)
O10	1,2412(2)	0,0046(4)	0,4780(3)	0,0527(14)
N10	1,2936(3)	-0,0167(5)	0,5683(3)	0,0525(17)
C10	1,3879(2)	0,0454(4)	0,8225(3)	0,0184(12)
F11	1,38040(14)	0,0166(2)	0,76289(14)	0,0248(8)
O11	1,2047(2)	-0,2182(4)	0,9369(3)	0,0539(14)
N11	1,1320(3)	-0,1399(5)	0,8806(3)	0,0561(18)
C11	1,3645(3)	-0,2662(4)	0,9525(3)	0,0246(14)
F12	1,35514(13)	0,1255(2)	0,83107(15)	0,0230(8)
C12	1,4396(2)	-0,1770(4)	0,8353(2)	0,0124(11)
F13	1,04829(16)	0,0829(3)	0,99806(17)	0,0395(10)
C13	1,1748(2)	0,1647(4)	0,8503(3)	0,0164(12)
F14	1,05270(17)	0,2370(3)	1,00413(19)	0,0437(10)
C14	1,1144(2)	0,1805(4)	0,8601(2)	0,0146(11)
F15	1,00514(15)	0,1688(4)	0,92716(17)	0,0547(13)
C15	1,1092(2)	0,1618(4)	0,9244(2)	0,0153(12)
F16	1,17431(15)	0,2055(4)	0,74283(16)	0,0505(12)
C16	1,2084(2)	0,1728(4)	0,7893(3)	0,0217(13)
F17	1,25500(14)	0,2332(3)	0,79387(16)	0,0304(8)
C17	1,0538(2)	0,1652(5)	0,9632(3)	0,0227(13)
F18	1,23118(18)	0,0871(3)	0,77102(18)	0,0460(11)
C18	1,0642(3)	-0,0030(4)	0,6599(3)	0,0282(14)
F19	0,96713(15)	0,3418(4)	0,5383(2)	0,0531(13)
C19	1,1446(4)	-0,1143(6)	0,6372(5)	0,072(3)
F20	0,93755(19)	0,2106(4)	0,4948(2)	0,0638(14)
C20	1,0430(4)	-0,1744(6)	0,6673(5)	0,073(3)
F21	0,91779(16)	0,3468(4)	0,45037(18)	0,0537(13)
C21	0,8647(2)	0,3107(4)	0,5423(3)	0,0192(13)
F22	0,78544(16)	0,2372(3)	0,71294(16)	0,0364(9)
C22	0,8575(2)	0,2961(4)	0,6060(2)	0,0136(11)
C24	0,9041(2)	0,2742(4)	0,6548(2)	0,0127(11)
C25	0,9213(3)	0,3042(6)	0,5064(3)	0,0386(18)
F23A	0,7432(5)	0,3636(9)	0,7005(5)	0,045(3)
F23B	0,7688(5)	0,4000(7)	0,7083(5)	0,030(2)

C27	1,1855(4)	-0,1750(7)	0,8890(5)	0,074(3)
N12	0,8463(3)	-0,0476(4)	0,6049(3)	0,060(2)
C28	1,1122(6)	-0,0921(8)	0,8236(6)	0,107(4)
C30	1,2662(3)	0,0381(6)	0,5254(3)	0,0400(17)
C29	1,0893(6)	-0,1490(12)	0,9307(7)	0,149(7)
O1A	1,3879(3)	-0,2740(4)	1,1492(4)	0,084(2)
C42A	1,3544(8)	-0,2094(10)	1,1708(10)	0,077(6)
C43A	1,3228(11)	-0,0451(15)	1,1876(15)	0,103(9)
N1A	1,3643(9)	-0,1147(10)	1,1636(10)	0,056(5)
C44A	1,4133(11)	-0,0751(18)	1,1299(19)	0,135(18)
C42B	1,4119(8)	-0,2052(9)	1,1187(8)	0,061(5)
N1B	1,3989(7)	-0,1126(9)	1,1261(7)	0,039(4)
C43B	1,3519(13)	-0,0747(17)	1,1658(17)	0,101(12)
C44B	1,4281(8)	-0,0403(12)	1,0881(9)	0,061(5)
C34	1,5592(8)	0,1597(9)	0,6733(8)	0,146(9)
C36	1,5783(5)	-0,0090(7)	0,6654(6)	0,060(3)
F24A	0,7058(3)	0,3061(8)	0,6654(4)	0,035(2)
F24B	0,7093(4)	0,2344(9)	0,6565(4)	0,053(3)
C50B	0,7596(5)	0,2854(8)	0,6687(5)	0,020(2)
C23B	0,7960(9)	0,3005(14)	0,6139(10)	0,018(7)
N0AA	1,5	0	0,5	0,198(19)
C1AA	1,537(3)	0,036(6)	0,443(4)	0,21(3)
O2AA	1,580(2)	-0,052(4)	0,444(3)	0,20(2)
C3AA	1,547(2)	-0,087(4)	0,512(3)	0,21(2)
C33B	1,559(2)	-0,001(4)	0,5212(15)	0,069(14)
C50A	0,7650(5)	0,3177(9)	0,6776(7)	0,020(2)
C23A	0,7971(8)	0,3178(14)	0,6144(9)	0,012(6)
O12	1,5395(2)	-0,0307(3)	0,6990(2)	0,0398(12)
N13A	1,5912(5)	0,0818(7)	0,6455(6)	0,105(5)
C36B	1,5353(17)	-0,037(3)	0,6392(9)	0,052(11)
C33	1,6403(10)	0,1001(15)	0,6024(13)	0,209(16)
N13B	1,5592(14)	0,015(2)	0,5897(13)	0,051(9)
C34B	1,610(2)	0,084(4)	0,593(3)	0,061
C38	0,8272(4)	0,0081(6)	0,6596(4)	0,063(2)
C37	0,8962(4)	-0,0014(6)	0,5690(4)	0,063(3)
C31	1,2945(5)	-0,1217(6)	0,5628(5)	0,081(3)
C32	1,3225(6)	0,0295(9)	0,6236(5)	0,114(5)
C45	1,0667(2)	0,2059(4)	0,8133(2)	0,0148(12)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

Tabelle 39 EDX Daten von K[CFA-13].

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
F K	38.39	66.25	0.1567	1.0527	0.3865	1.0031
K K	6.08	5.10	0.0487	1.0356	0.7661	1.0099
CuK	55.53	28.65	0.5294	0.9472	1.0064	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd Inte.	Error	P/B
F K	251.49	0.53	0.71	470.31
K K	110.56	0.15	1.07	723.67
CuK	446.56	0.41	0.53	1096.09

Tabelle 40 EDX Daten von Cs[CFA-13].

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
F K	29.70	62.13	0.1427	1.0823	0.4429	1.0025
CsL	18.70	5.59	0.1792	0.8702	1.0738	1.0252
CuK	51.60	32.27	0.4861	0.9788	0.9625	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd Inte.	Error	P/B
F K	272.60	0.38	0.70	725.75
CsL	139.32	0.52	0.98	266.31
CuK	487.91	0.21	0.52	2273.25

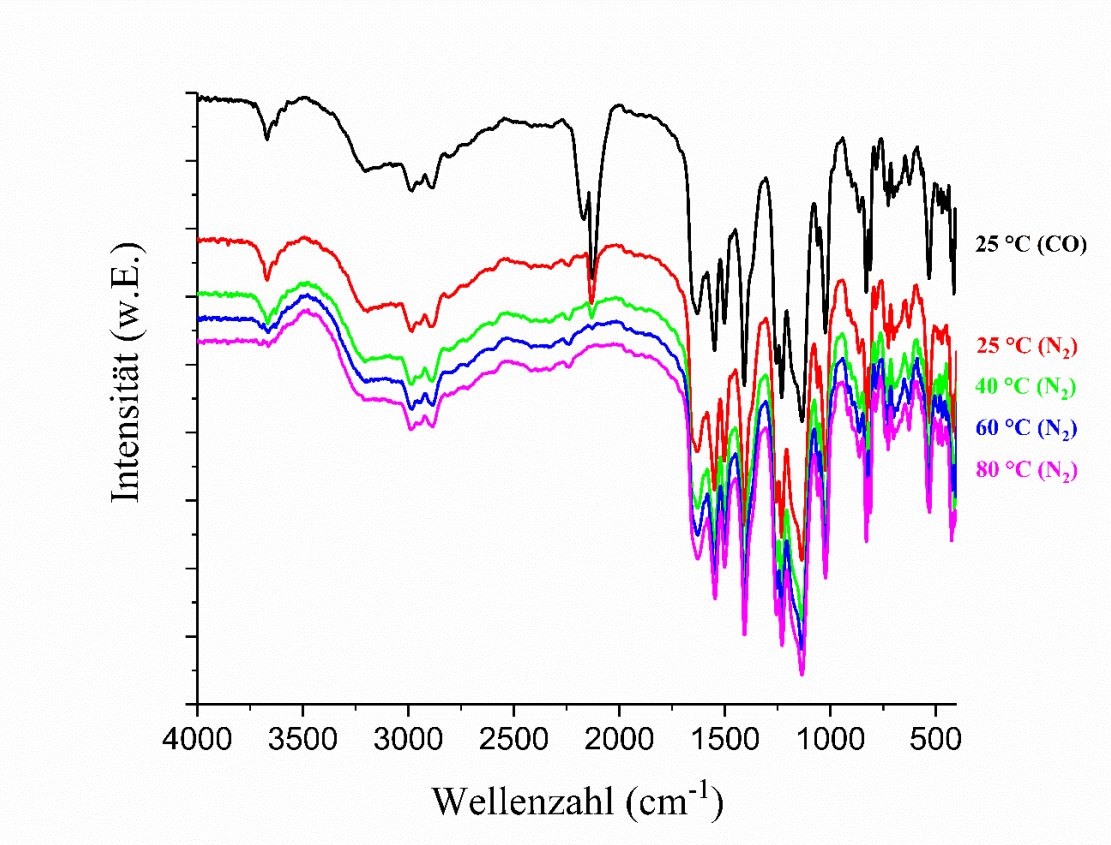


Abbildung 139 Vollständige in-situ DRIFT-Spektren von aktiviertem (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur und anschließendem Aufheizen bis 80 °C unter N_2-Atmosphäre.

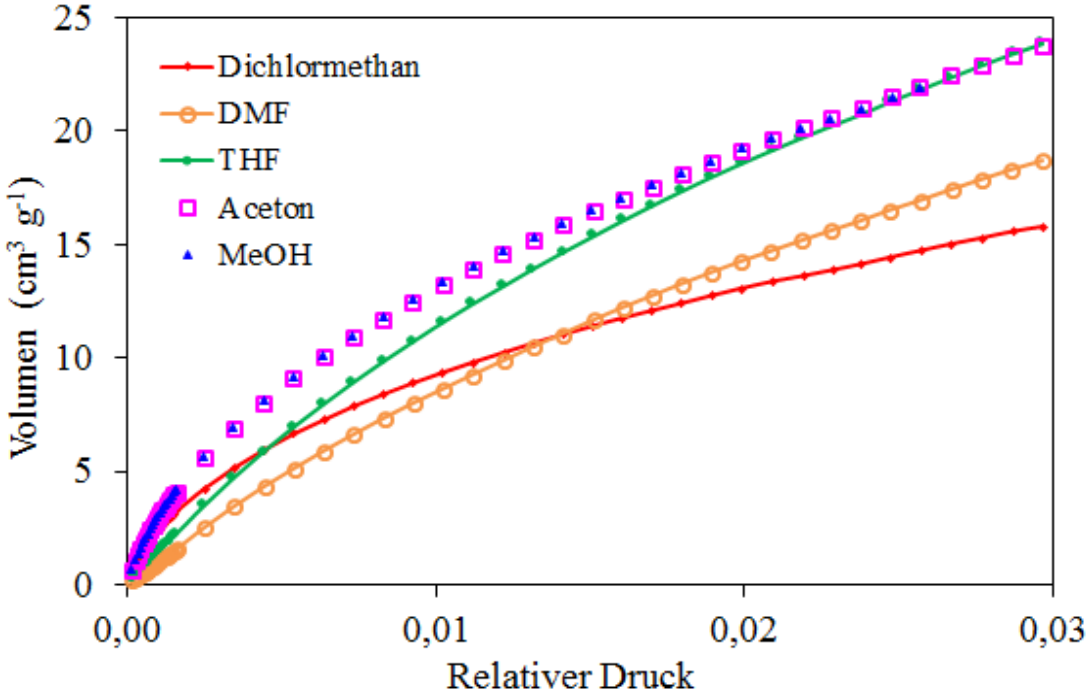


Abbildung 140 CO_2 Adsorptionsisothermen bei 273 K von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA13](LM) Proben.

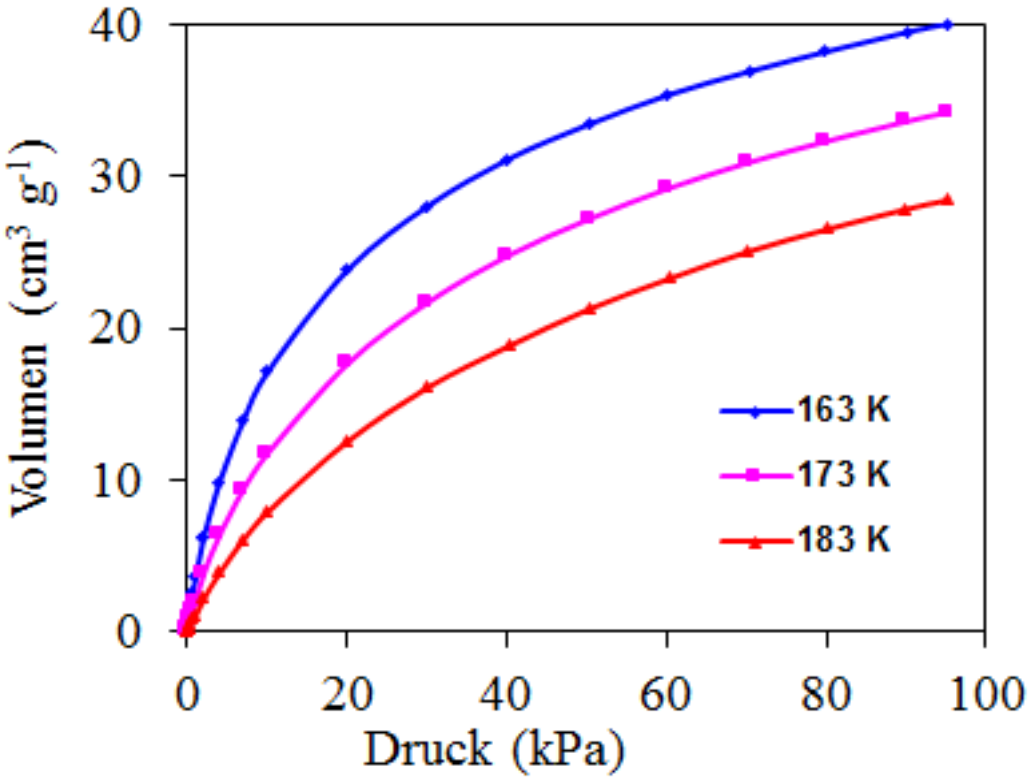


Abbildung 141 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Sauerstoff an (Me_2NH_2)[CFA13](THF).

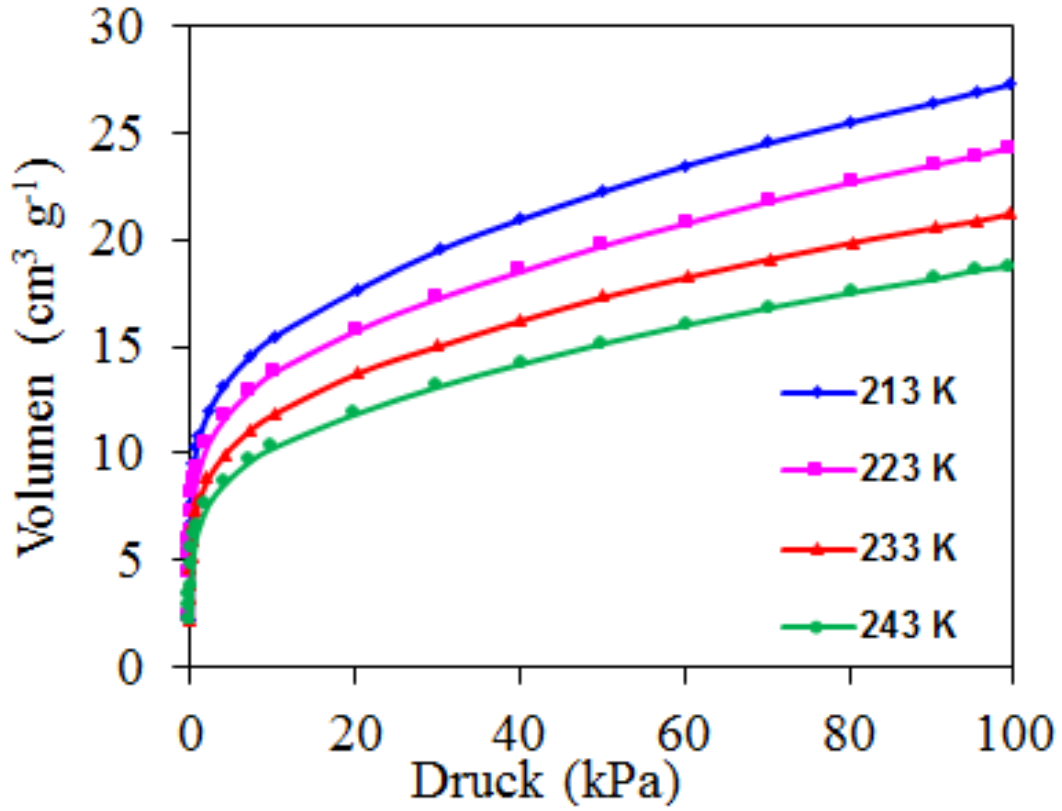


Abbildung 142 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffmonoxid an (Me_2NH_2)[CFA13](THF).

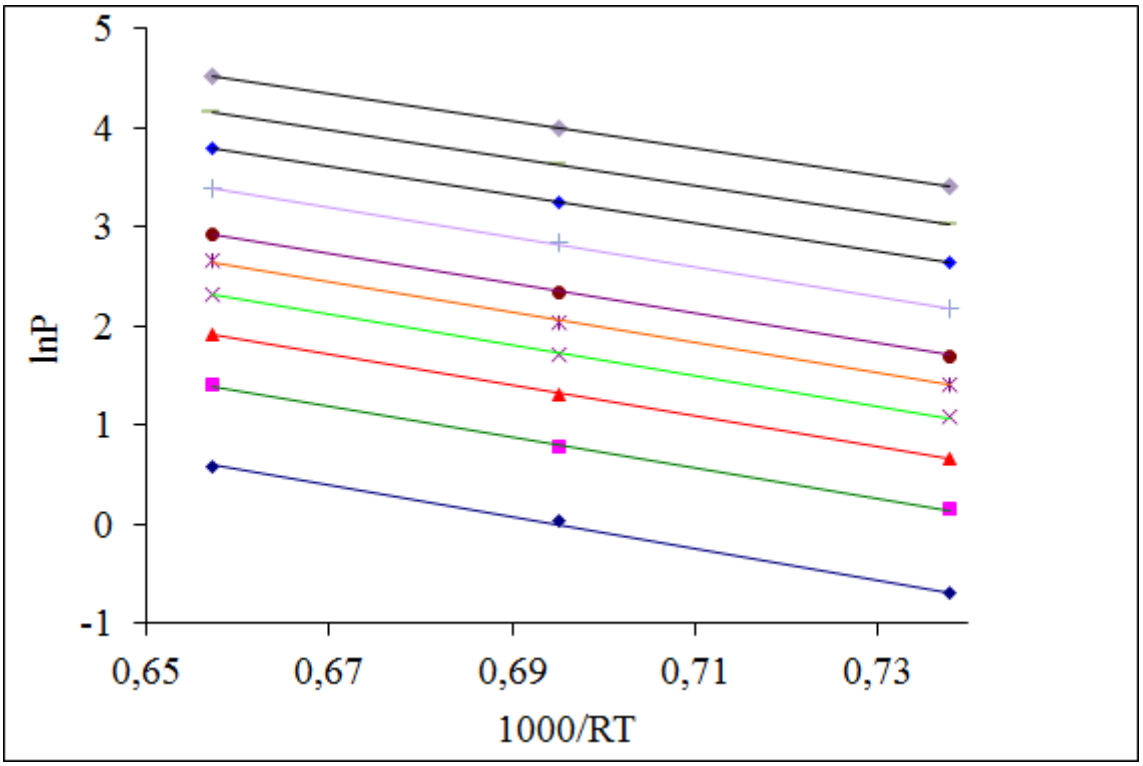


Abbildung 143 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der O_2-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF).

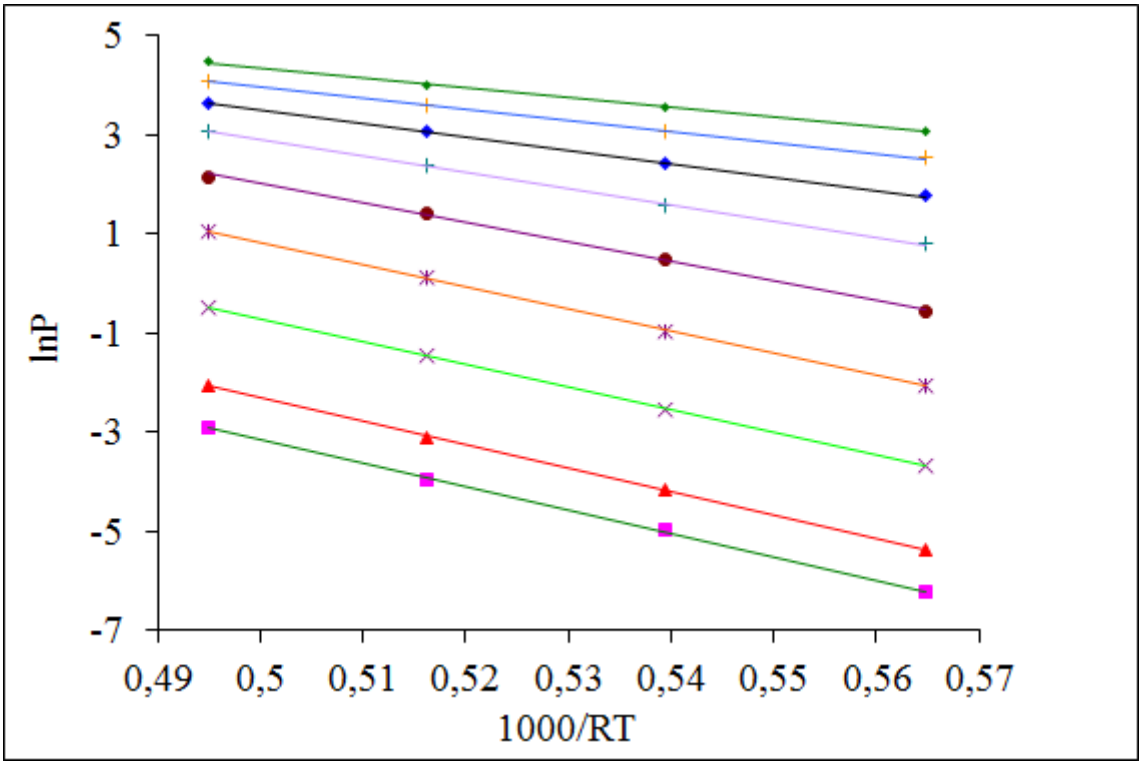


Abbildung 144 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF).

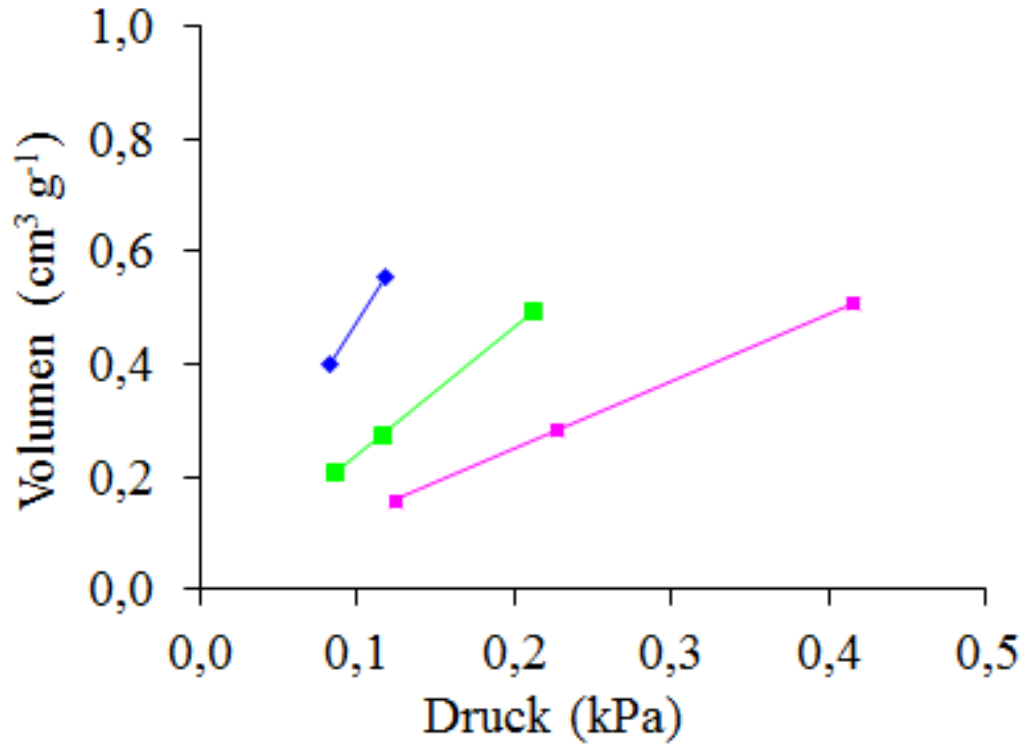


Abbildung 145 Bestimmung der Henry-Konstanten für die O_2-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF).

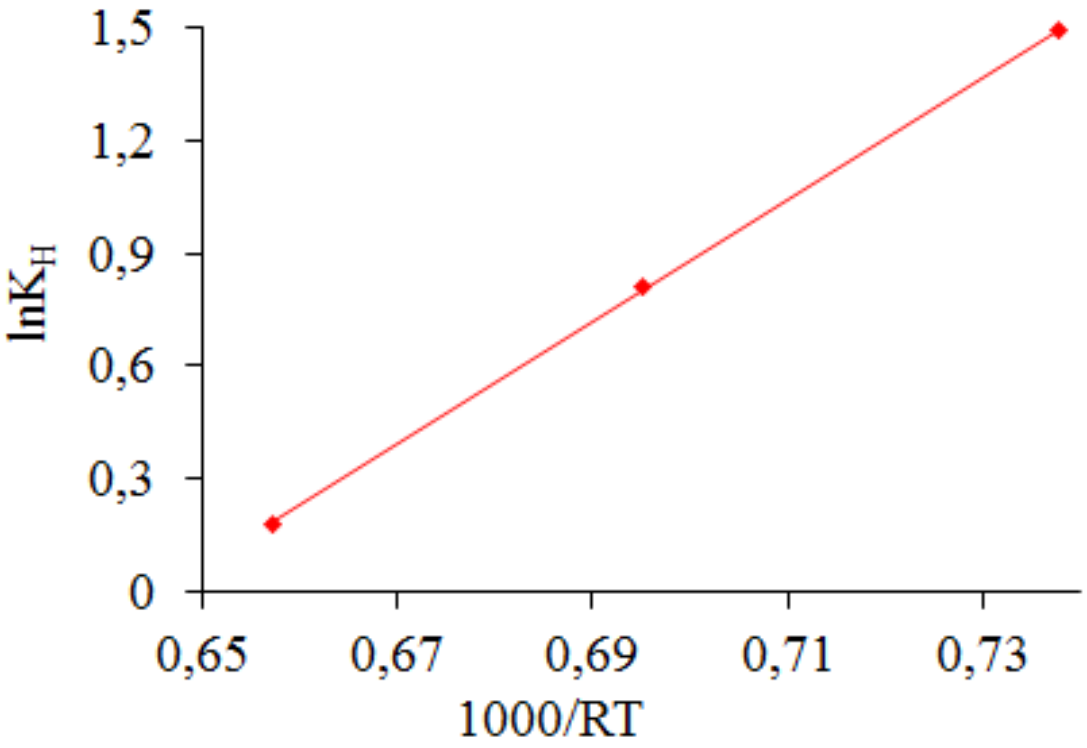


Abbildung 146 Darstellung von lnK_H gegen 1/RT Plot für die O_2-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF).

Tabelle 41 Anisotrope Temperaturfaktoren von CFA-14.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	0,1104(18)	0,1144(18)	0,0572(13)	0	0,0084(9)	0
O(1)	0,136(6)	0,136(6)	0,064(6)	-0,019(4)	0,019(4)	-0,045(6)
N(1)	0,098(5)	0,111(6)	0,059(4)	0,009(4)	0,006(3)	-0,009(5)
C(1)	0,120(8)	0,123(8)	0,057(5)	-0,012(5)	0,000(5)	-0,028(6)
C(3)	0,124(8)	0,124(8)	0,082(10)	-0,007(6)	0,007(6)	-0,015(11)
C(2)	0,116(7)	0,116(7)	0,074(8)	-0,011(5)	0,011(5)	-0,029(9)
C(4)	0,147(10)	0,126(11)	0,190(16)	0,001(9)	0,045(9)	0,002(8)
C(5)	0,154(12)	0,179(14)	0,102(10)	-0,024(10)	0,026(9)	-0,072(11)
F(1)	0,283(10)	0,253(11)	0,078(5)	-0,039(5)	0,045(6)	-0,128(9)
F(2)	0,156(7)	0,290(12)	0,098(5)	-0,064(6)	0,001(4)	-0,052(7)
F(3)	0,302(14)	0,254(13)	0,142(8)	-0,082(9)	0,050(8)	0,021(11)

Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (Å^2) beziehen sich auf den Exponenten $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \cdots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Tabelle 42 Bindungslängen (links) und Bindungswinkel (Mitte und rechts) von CFA-14.

Bindungslängen		Bindungswinkel		Bindungswinkel	
Co(1)-O(1)	1,910(6)	O(1)-Co(1)-O(1)^1	115,8(3)	C(4)^3-C(3)-C(4)	120,3(19)
Co(1)-O(1)^1	1,910(6)	O(1)-Co(1)-N(1)	96,4(3)	C(4)^3-C(3)-C(2)	119,9(10)
Co(1)-N(1)	2,014(7)	O(1)^1-Co(1)-N(1)	119,7(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119,9(10)
Co(1)-N(1)^2	2,015(7)	O(1)-Co(1)-N(1)^2	119,7(2)	C(1)^3-C(2)-C(1)	101,3(12)
N(1)-C(1)	1,302(12)	O(1)^1-Co(1)-N(1)^2	96,4(3)	C(1)^3-C(2)-C(3)	129,4(6)
N(1)-N(1)^3	1,387(15)	N(1)-Co(1)-N(1)^2	110,5(5)	C(1)-C(2)-C(3)	129,4(6)
C(1)-C(2)	1,379(13)	Co(1)-O(1)-Co(1)^5	113,7(5)	C(4)^4-C(4)-C(3)	119,9(10)
C(1)-C(5)	1,503(18)	C(1)-N(1)-N(1)^3	106,6(5)	F(2)-C(5)-F(1)	115,2(15)
C(3)-C(4)^3	1,437(16)	C(1)-N(1)-Co(1)	136,4(6)	F(2)-C(5)-F(3)	97,8(13)
C(3)-C(4)	1,437(16)	N(1)^3-N(1)-Co(1)	116,6(2)	F(1)-C(5)-F(3)	100,0(14)
C(3)-C(2)	1,45(2)	N(1)-C(1)-C(2)	112,7(9)	F(2)-C(5)-C(1)	117,2(13)
C(4)-C(4)^4	1,42(3)	N(1)-C(1)-C(5)	120,5(9)	F(1)-C(5)-C(1)	112,8(11)
C(5)-F(2)	1,251(15)	C(2)-C(1)-C(5)	126,7(10)	F(3)-C(5)-C(1)	111,1(15)
C(5)-F(1)	1,301(15)				
C(5)-F(3)	1,34(2)				

Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Metallzentren zu generieren:

1: -y+3/4,x+1/4,z-1/4; 2: -x+1/2,y,-z+1; 3: y-1/4,x+1/4,-z+5/4; 4: -y+1/4,-x+1/4,-z+5/4; 5: y-1/4,-x+3/4,z+1/4

Tabelle 43 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von CFA-14.

	x	y	z	U(eq)

Co(1)	0,25	0,47284(10)	0,5	0,0940(12)
O(1)	0,2727(4)	0,5227(4)	0,625	0,112(4)
N(1)	0,1814(4)	0,4163(4)	0,5719(6)	0,090(2)
C(1)	0,1402(5)	0,3707(5)	0,5421(8)	0,100(3)
C(3)	0,0495(6)	0,2995(6)	0,625	0,110(5)
C(2)	0,1001(5)	0,3501(5)	0,625	0,102(4)
C(4)	0,0680(8)	0,2313(7)	0,62509(16)	0,154(6)
C(5)	0,1421(9)	0,3438(9)	0,4293(12)	0,145(5)
F(1)	0,1764(6)	0,3801(5)	0,3637(6)	0,204(5)
F(2)	0,0893(5)	0,3219(6)	0,3914(6)	0,181(4)
F(3)	0,1768(8)	0,2879(7)	0,4249(10)	0,233(6)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

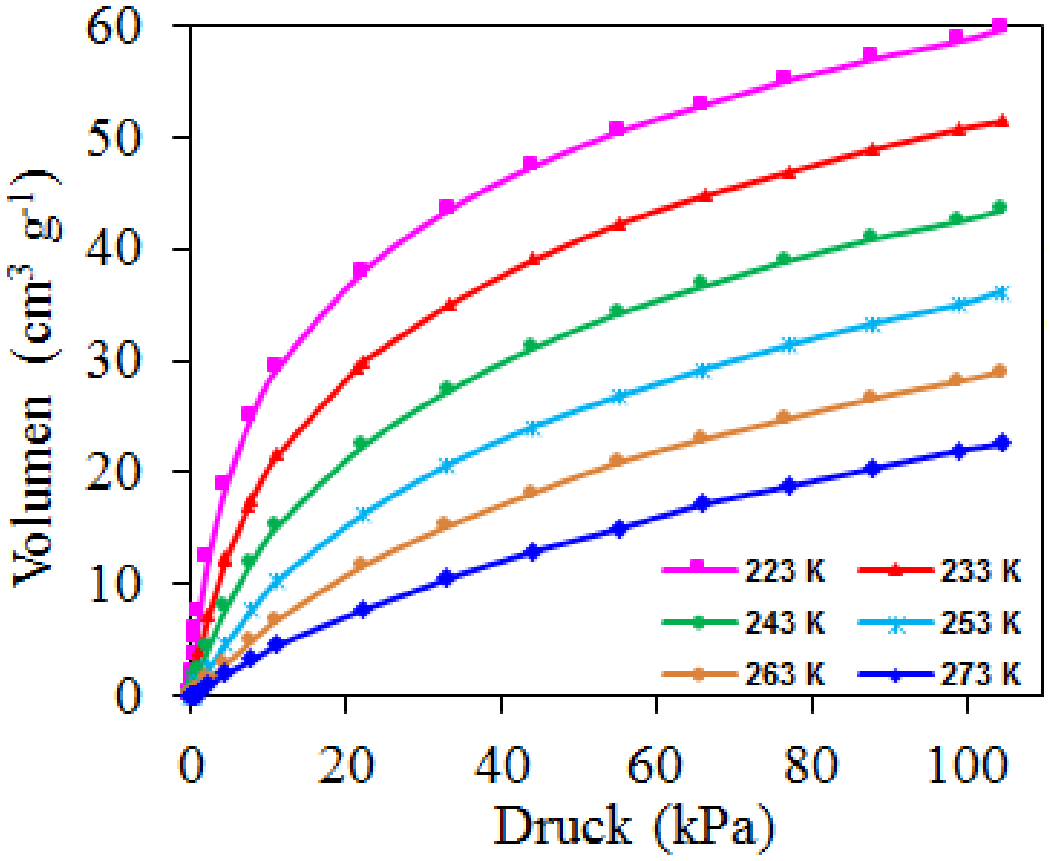


Abbildung 147 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffdioxid an CFA-14.

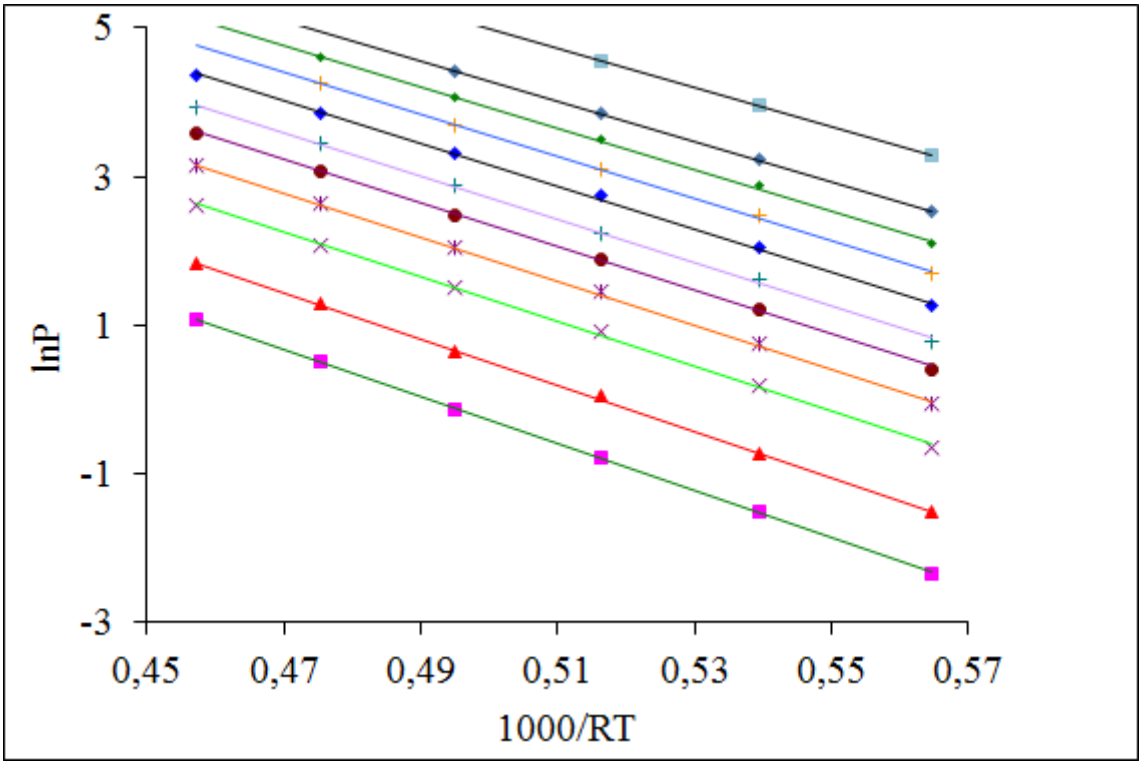


Abbildung 148 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO_2-Adsorption an CFA-14.

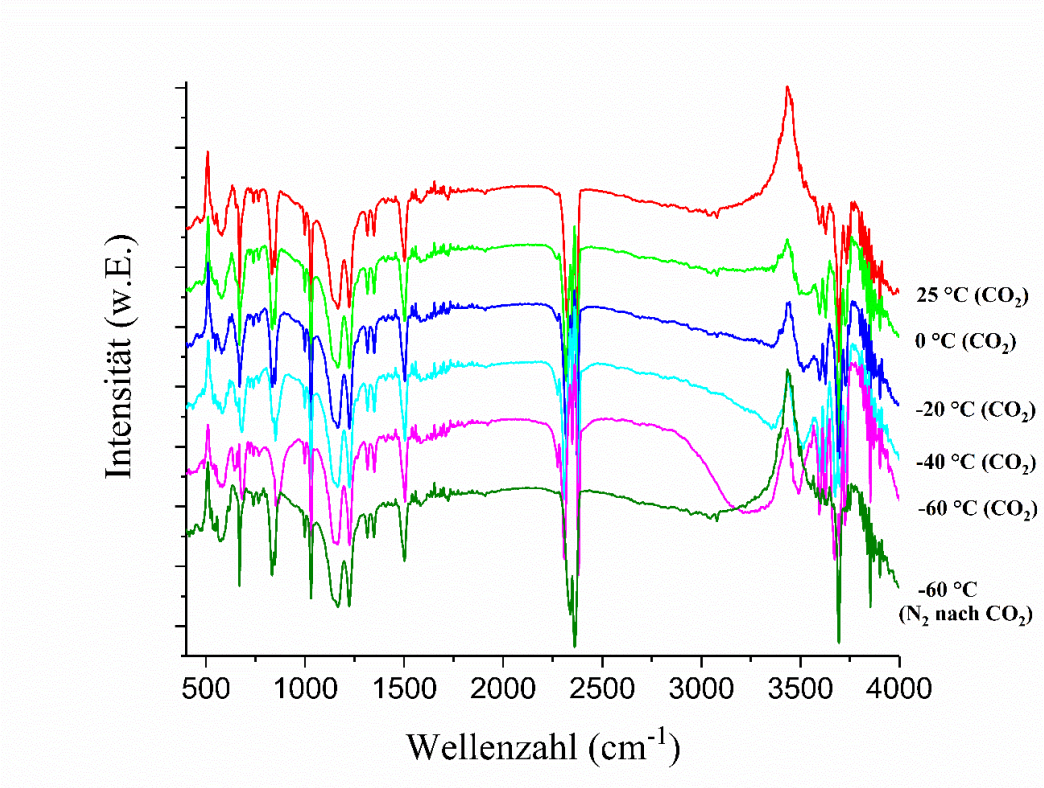


Abbildung 149 Vollständige in-situ DRIFT-Spektren von aktiviertem CFA-14 unter CO_2-Atmosphäre bei Raumtemperatur und anschließendem Abkühlen bis -60 °C unter CO_2- bzw. N_2-Atmosphäre.

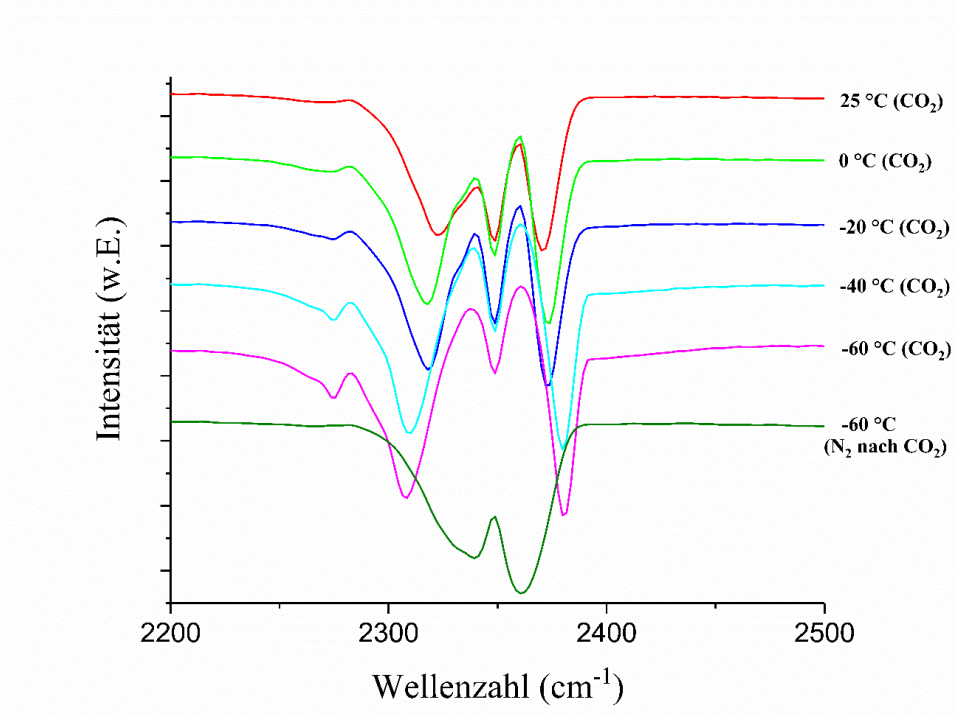


Abbildung 150 Vergrößertes in-situ DRIFT-Spektren im Bereich von 2200 – 2500 cm^{-1} von aktiviertem CFA-14 unter CO_2-Atmosphäre bei Raumtemperatur und anschließendem Abkühlen bis -60 °C unter CO_2- bzw. N_2-Atmosphäre.

Tabelle 44 Anisotrope Temperaturfaktoren von CFA-15.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0067(5)	0,0150(6)	0,0083(5)	0,0051(6)	-0,0009(4)	-0,0030(5)
Cu2	0,0107(9)	0,0198(10)	0,0115(9)	0	-0,0007(7)	0
F2	0,066(6)	0,071(6)	0,018(4)	0,017(4)	0,004(4)	0,020(5)
O2	0,015(4)	0,038(5)	0,024(4)	0,009(4)	0,001(3)	-0,015(3)
F5	0,082(6)	0,050(5)	0,024(4)	0,009(4)	0,013(4)	-0,030(5)
N2	0,009(4)	0,015(4)	0,012(4)	0,000(3)	0,001(3)	-0,001(3)
F6	0,032(4)	0,059(5)	0,014(3)	-0,002(3)	0,003(3)	-0,016(4)
N1	0,012(4)	0,014(4)	0,009(4)	0,001(3)	-0,001(3)	-0,002(3)
F3	0,064(5)	0,042(4)	0,039(4)	-0,027(4)	0,030(4)	-0,023(4)
O3	0,013(4)	0,042(5)	0,013(4)	0,017(4)	0,000(3)	-0,001(3)
F4	0,026(4)	0,113(8)	0,035(5)	0,001(5)	0,022(4)	0,005(5)
O1	0,018(4)	0,058(6)	0,011(3)	-0,003(4)	-0,003(3)	-0,021(4)
C1	0,013(4)	0,016(5)	0,007(4)	0,000(3)	-0,001(3)	-0,002(3)
O4	0,035(6)	0,015(5)	0,023(5)	0	0,006(5)	0
F1	0,038(4)	0,080(6)	0,033(4)	-0,023(4)	0,025(3)	-0,026(4)
C2	0,015(4)	0,016(5)	0,009(4)	-0,001(4)	0,002(3)	-0,005(3)
C6	0,019(5)	0,042(6)	0,010(4)	0,002(5)	0,002(4)	-0,011(4)
C4	0,013(5)	0,020(5)	0,016(4)	-0,002(4)	0,002(4)	-0,004(4)
C5	0,024(5)	0,029(5)	0,010(4)	0,000(4)	0,005(4)	-0,008(4)
C3	0,013(4)	0,019(5)	0,009(4)	0,001(4)	0,002(3)	-0,002(4)
ND	0,023(8)	0,019(6)	0,081(11)	0	0,017(8)	0
C0AA	0,027(11)	0,020(6)	0,046(13)	0,009(6)	0,013(12)	0,002(8)
C1AA	0,08(3)	0,024(15)	0,073(13)	-0,020(12)	0,020(17)	-0,009(15)
C2AA	0,08(3)	0,021(10)	0,10(3)	0,011(12)	0,03(3)	0,008(13)

Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (Å^2) beziehen sich auf den Exponenten $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \cdots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Tabelle 45 Bindungslängen (links) und Bindungswinkel (mitte und rechts) von CFA-15.

Bindungslängen		Bindungswinkel		Bindungswinkel	
Cu(1)-O(2)	1,991(7)	O(2)-Cu(1)-N(2)^1	86,1(3)	Cu(1)-O(4)-Cu(1)^6	92,1(4)
Cu(1)-N(2)^1	2,003(8)	O(2)-Cu(1)-N(1)^2	173,5(3)	C(0AA)-O(4)-Cu(1)^6	156,7(12)
Cu(1)-N(1)^2	2,037(8)	O(2)-Cu(1)-O(4)	86,3(3)	C(0AA)-O(4)-Cu(1)	110,6(12)
Cu(1)-O(3)	1,897(7)	N(2)^1-Cu(1)-N(1)^2	87,6(3)	C(1)-C(2)-C(4)	128,3(10)
Cu(1)-O(4)	2,266(7)	N(2)^1-Cu(1)-O(4)	92,9(3)	C(3)-C(2)-C(1)	102,3(9)
Cu(2)-O(3)	1,876(7)	N(1)^2-Cu(1)-O(4)	92,3(3)	C(3)-C(2)-C(4)	129,1(10)
Cu(2)-O(3)^3	1,876(7)	O(3)-Cu(1)-O(2)	90,5(3)	F(5)-C(6)-F(6)	106,0(9)

Cu(2)-O(1)	1,939(7)	O(3)-Cu(1)-N(2)[1]	171,3(4)	F(5)-C(6)-C(3)	112,2(10)
Cu(2)-O(1)[3]	1,939(7)	O(3)-Cu(1)-N(1)[2]	95,9(3)	F(6)-C(6)-C(3)	110,4(9)
F(2)-C(5)	1,318(14)	O(3)-Cu(1)-O(4)	94,9(3)	F(4)-C(6)-F(5)	108,4(10)
O(2)-C(4)	1,240(13)	O(3)-Cu(2)-O(3)[3]	163,8(6)	F(4)-C(6)-F(6)	106,2(10)
F(5)-C(6)	1,319(15)	O(3)[3]-Cu(2)-O(1)	88,6(3)	F(4)-C(6)-C(3)	113,2(10)
N(2)-N(1)	1,384(11)	O(3)-Cu(2)-O(1)	95,1(3)	O(2)-C(4)-O(1)	126,8(10)
N(2)-C(3)	1,328(12)	O(3)-Cu(2)-O(1)[3]	88,6(3)	O(2)-C(4)-C(2)	116,5(9)
F(6)-C(6)	1,341(12)	O(3)[3]-Cu(2)-O(1)[3]	95,1(3)	O(1)-C(4)-C(2)	116,7(10)
N(1)-C(1)	1,338(12)	O(1)-Cu(2)-O(1)[3]	153,3(6)	F(2)-C(5)-F(3)	107,0(9)
F(3)-C(5)	1,329(13)	C(4)-O(2)-Cu(1)	134,0(7)	F(2)-C(5)-C(1)	112,8(10)
F(4)-C(6)	1,311(14)	N(1)-N(2)-Cu(1)[4]	120,5(6)	F(2)-C(5)-F(1)	107,5(10)
O(1)-C(4)	1,244(13)	C(3)-N(2)-Cu(1)[4]	131,0(7)	F(3)-C(5)-C(1)	112,4(9)
C(1)-C(2)	1,410(15)	C(3)-N(2)-N(1)	108,2(8)	F(3)-C(5)-F(1)	105,7(10)
C(1)-C(5)	1,500(14)	N(2)-N(1)-Cu(1)[5]	114,6(6)	F(1)-C(5)-C(1)	111,0(9)
O(4)-C(0AA)	1,23(2)	C(1)-N(1)-Cu(1)[5]	138,3(7)	N(2)-C(3)-C(2)	111,2(9)
F(1)-C(5)	1,343(13)	C(1)-N(1)-N(2)	107,0(8)	N(2)-C(3)-C(6)	118,9(9)
C(2)-C(4)	1,485(15)	Cu(2)-O(3)-Cu(1)	124,3(4)	C(2)-C(3)-C(6)	129,9(9)
C(2)-C(3)	1,401(14)	C(4)-O(1)-Cu(2)	131,0(7)	C(0AA)-ND-C(1AA)	115,3(18)
C(6)-C(3)	1,499(14)	N(1)-C(1)-C(2)	111,2(9)	C(0AA)-ND-C(2AA)	134,1(19)
ND-C(0AA)	1,25(3)	N(1)-C(1)-C(5)	119,0(9)	C(2AA)-ND-C(1AA)	111(2)
ND-C(1AA)	1,62(4)	C(2)-C(1)-C(5)	129,5(9)	O(4)-C(0AA)-ND	133(2)
ND-C(2AA)	1,38(3)				

Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Metallzentren zu generieren:

[1]: 1/2-X,1/2+Y,1-Z; [2]: 1/2+X,1/2+Y,+Z; [3]: 1-X,+Y,2-Z; [4]: 1/2-X,-1/2+Y,1-Z; [5]: -1/2+X,-1/2+Y,+Z; [6]: 1-X,+Y,1-Z

Tabelle 46 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3$) von CFA-15.

	x	y	z	U(eq)
Cu1	4775,1(8)	7026,0(12)	6592,3(12)	10,8(3)
Cu2	5000	5739,2(17)	10000	15,1(4)
F2	2344(8)	3322(12)	10031(10)	54(3)
O2	3528(5)	6003(9)	6433(9)	27,3(19)
F5	2121(7)	5765(10)	3600(8)	53(2)
N2	1071(6)	3227(9)	5109(9)	12,6(16)
F6	1334(5)	3924(9)	2576(7)	36,3(19)
N1	965(6)	3166(9)	6520(9)	13,0(16)
F3	1975(6)	5480(9)	9522(9)	45(2)

O3	5470(5)	6018(9)	8382(8)	23,6(19)
F4	2884(6)	3807(12)	3758(10)	55(3)
O1	3656(6)	5268(10)	8738(8)	31(2)
C1	1698(7)	3938(11)	7459(10)	13,0(19)
O4	5000	5368(11)	5000	25(2)
F1	818(6)	3966(10)	9161(9)	47(2)
C2	2301(9)	4531(13)	6695(13)	14,0(19)
C6	2063(8)	4395(13)	3799(12)	24(2)
C4	3238(8)	5340(11)	7343(12)	18(2)
C5	1720(8)	4170(12)	9050(11)	21(2)
C3	1839(7)	4056(11)	5210(10)	14,4(19)
ND	5000	2973(16)	5000	41(4)
C0AA	5012(19)	4180(20)	5540(30)	31(5)
C1AA	4880(30)	2920(30)	3220(40)	62(9)
C2AA	5100(30)	1630(30)	5600(40)	65(11)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

Tabelle 47 Fraktionelle Atomkoordinaten von aktiviertem CFA-15.

Nummer	Atom	x_f	y_f	z_f	sigx_f	sigy_f	sigz_f
1	Cu1	0,519108	0,692304	0,833082	0,001000	0,000100	0,002000
2	Cu2	0,500000	0,553903	0,500000	0,000000	0,000100	0,000000
3	F2	0,234086	0,320457	0,499525	0,002000	0,000100	0,000300
4	F3	0,186398	0,546821	0,458000	0,002000	0,000100	0,001000
5	F5	0,232059	0,571269	-0,180372	0,002000	0,001000	0,004000
6	F4	0,291986	0,372121	-0,134206	0,003000	0,000500	0,005000
7	O2	0,363162	0,583462	0,148622	0,003000	0,001000	0,005000
8	O3	0,452451	0,574429	0,666742	0,000100	0,000100	0,000100
9	F6	0,143061	0,383821	-0,245337	0,000900	0,000100	0,000200
10	F1	0,080562	0,384921	0,429854	0,001000	0,000000	0,000400
11	N2	0,105224	0,318037	0,011506	0,000100	0,000000	0,000100
12	O1	0,361705	0,521428	0,376300	0,000900	0,000000	0,000000
13	N1	0,094325	0,309137	0,149899	0,000100	0,000400	0,000100
14	C1	0,166061	0,386350	0,248725	0,000800	0,000100	0,000900
15	C6	0,197844	0,454628	-0,119852	0,000100	0,000100	0,000900
16	C4	0,324121	0,523150	0,235400	0,000100	0,000100	0,000100
17	C2	0,229055	0,444158	0,172908	0,000100	0,000200	0,000100
18	C3	0,182900	0,400750	0,021600	0,002000	0,001000	0,001000

19	C5	0,167848	0,410050	0,408658	0,000700	0,000100	0,000900

Tabelle 48 Kartesische Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von aktiviertem CFA-15.

x	y	z	U(eq)
49,167	65,508	72,731	0,026033(3000)
55,569	52,412	43,652	0,026033(3000)
18,808	30,323	43,610	0,059750(6000)
13,341	51,742	39,985	0,059750(6000)
36,990	54,055	-15,747	0,059750(6000)
44,024	35,211	-11,717	0,059750(6000)
46,187	55,209	12,975	0,045886(6000)
44,466	54,354	58,209	0,046124(6000)
26,447	36,318	π1,419	0,059750(6000)
-0,0532	36,423	37,528	0,059750(6000)
14,239	30,094	0,1005	0,059750(6000)
39,803	49,339	32,852	0,045347(6000)
0,8974	29,252	13,087	0,059750(6000)
16,211	36,558	21,715	0,059750(6000)
30,615	43,018	-10,464	0,059750(6000)
38,432	49,502	20,551	0,059750(6000)
26,982	42,028	15,096	0,059750(6000)
24,707	37,920	0,1886	0,059750(6000)
12,115	38,800	35,677	0,059750(6000)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

Tabelle 49 Bindungslängen von aktiviertem CFA-15.

	Bindungslänge		Bindungslänge
Cu(1)-O(2)	1,89(4)	F(6)-C(6)	1,350(7)
Cu(1)-O(3)	1,890(13)	F(1)-N(1)	2,719(6)
Cu(1)-N(2)	2,083(12)	F(1)-C(5)	1,300(17)
Cu(1)-N(1)	1,963(13)	N(2)-N(1)	1,3207(15)
Cu(2)-O(3)	1,8411(12)	N(2)-C(3)	1,31(2)
Cu(2)-O(3)	1,8411(12)	O(1)-C(4)	1,2378(16)

Cu(2)-O(1)	1,936(10)	N(1)-C(1)	1,342(7)
Cu(2)-O(1)	1,936(10)	C(1)-C(2)	1,377(10)
F(2)-C(5)	1,340(15)	C(1)-C(5)	1,472(12)
F(3)-C(5)	1,369(4)	C(6)-C(3)	1,461(16)
O(2)-C(4)	1,23(4)	C(4)-C(2)	1,4722(19)
F(6)-N(2)	2,628(6)	C(2)-C(3)	1,402(9)

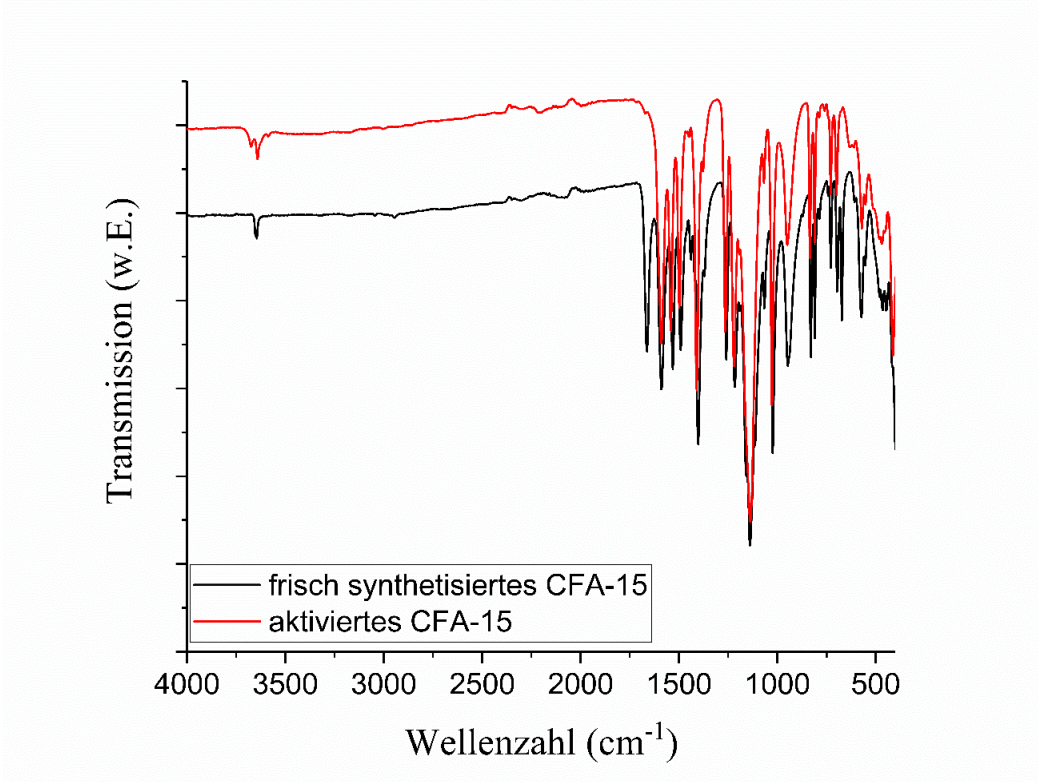


Abbildung 151 Vollständige IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-15 im Vergleich.

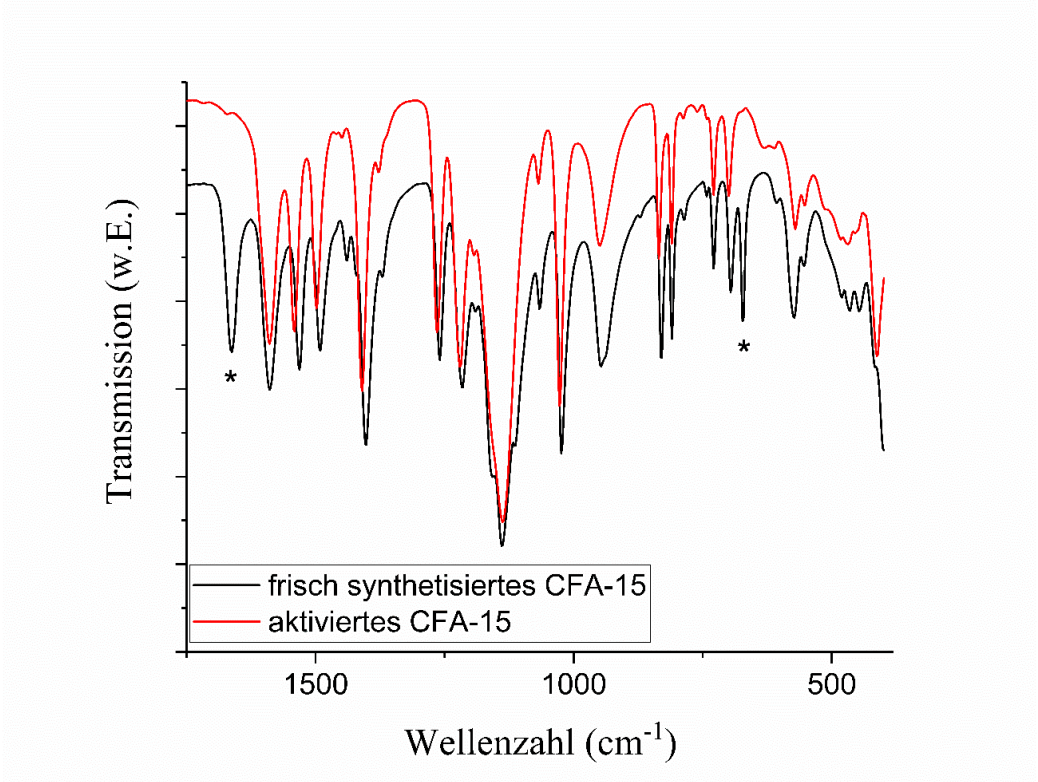


Abbildung 152 Vergrößerte Darstellung der IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-15 im Bereich von 1750 – 400 cm^{-1}. Die mit * markierten Banden sind charakteristisch für koordiniertes DMF.

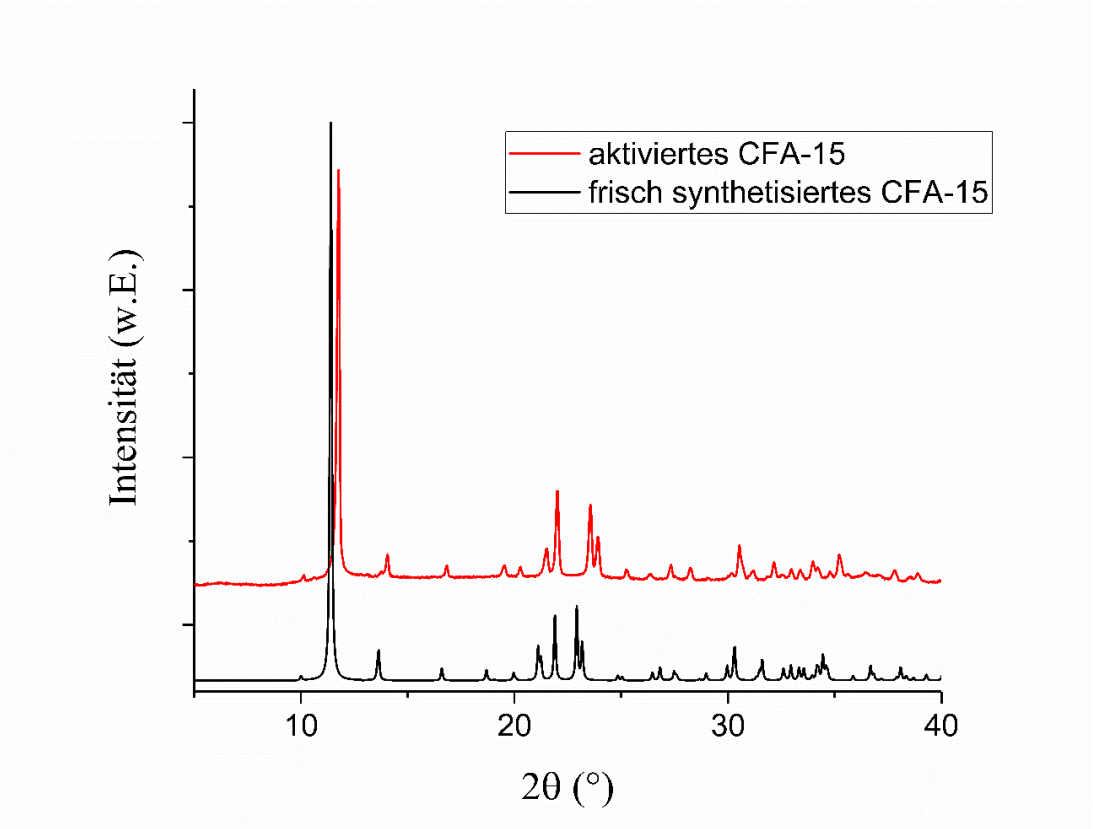


Abbildung 153 Pulverdiffraktogramme von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-15 im Vergleich.

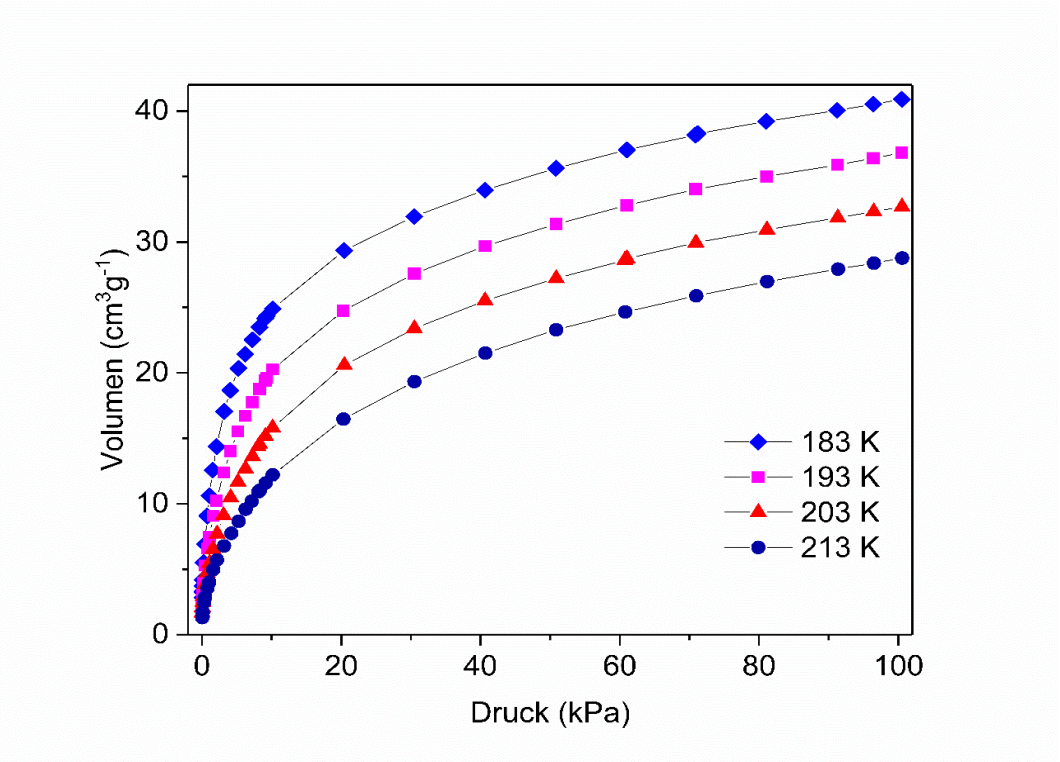


Abbildung 154 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für CO an CFA-15.

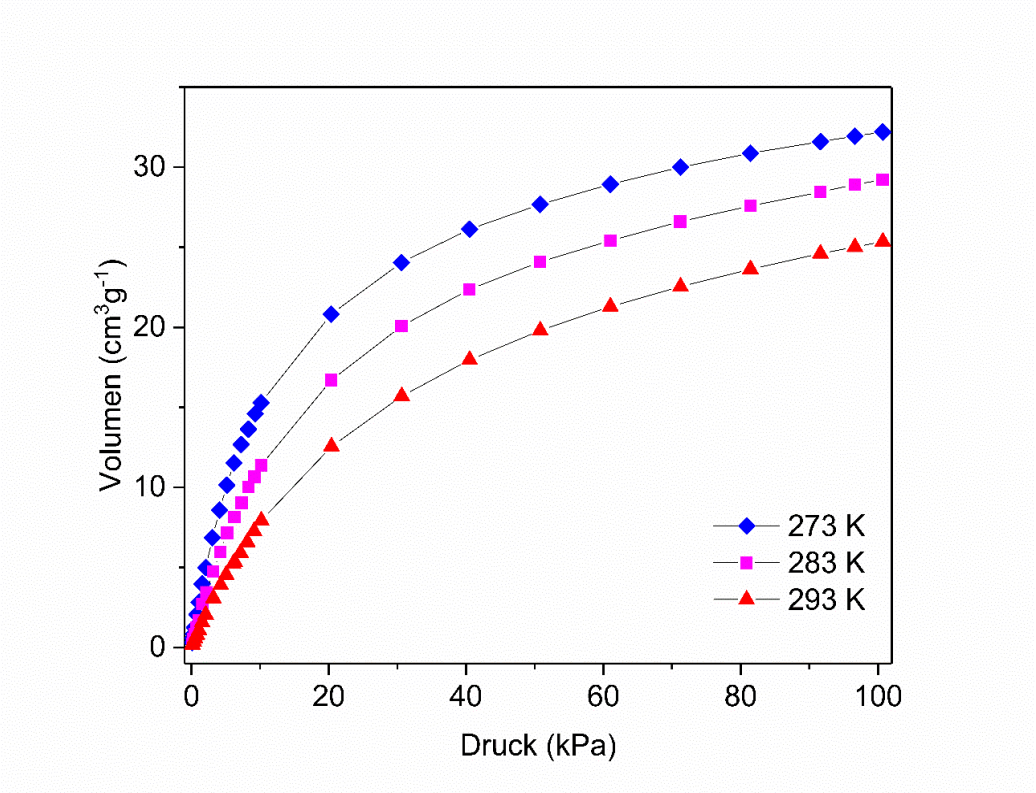


Abbildung 155 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für CO_2 an CFA-15.

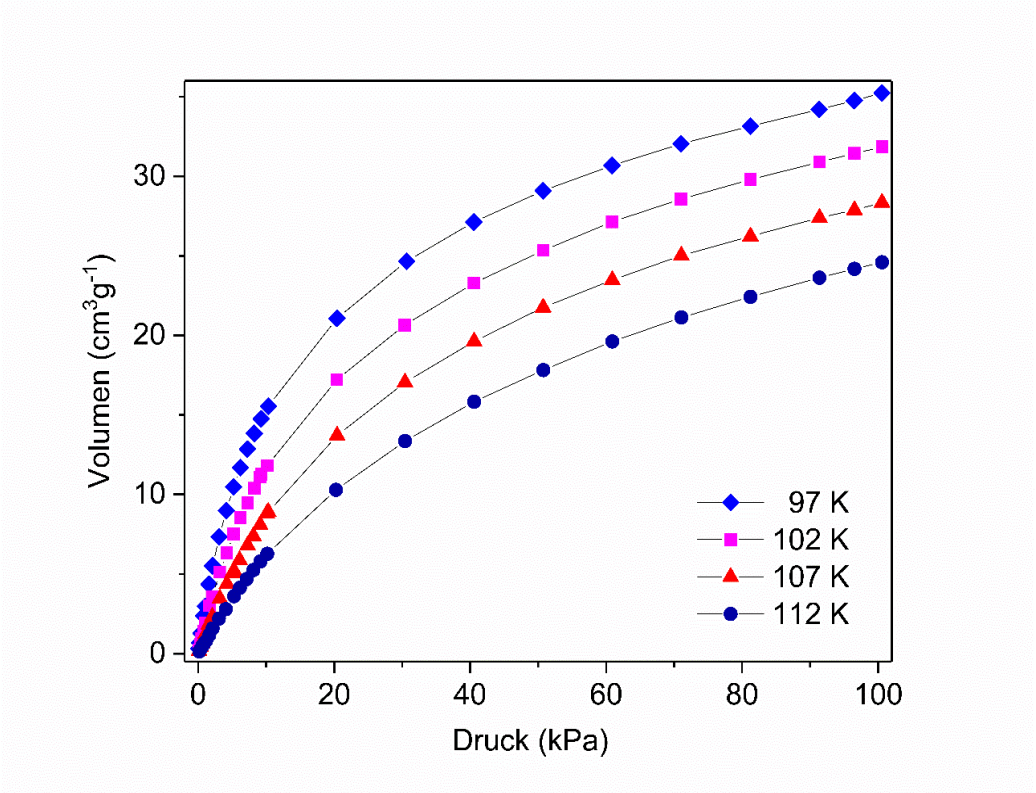


Abbildung 156 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für H_2 an CFA-15.

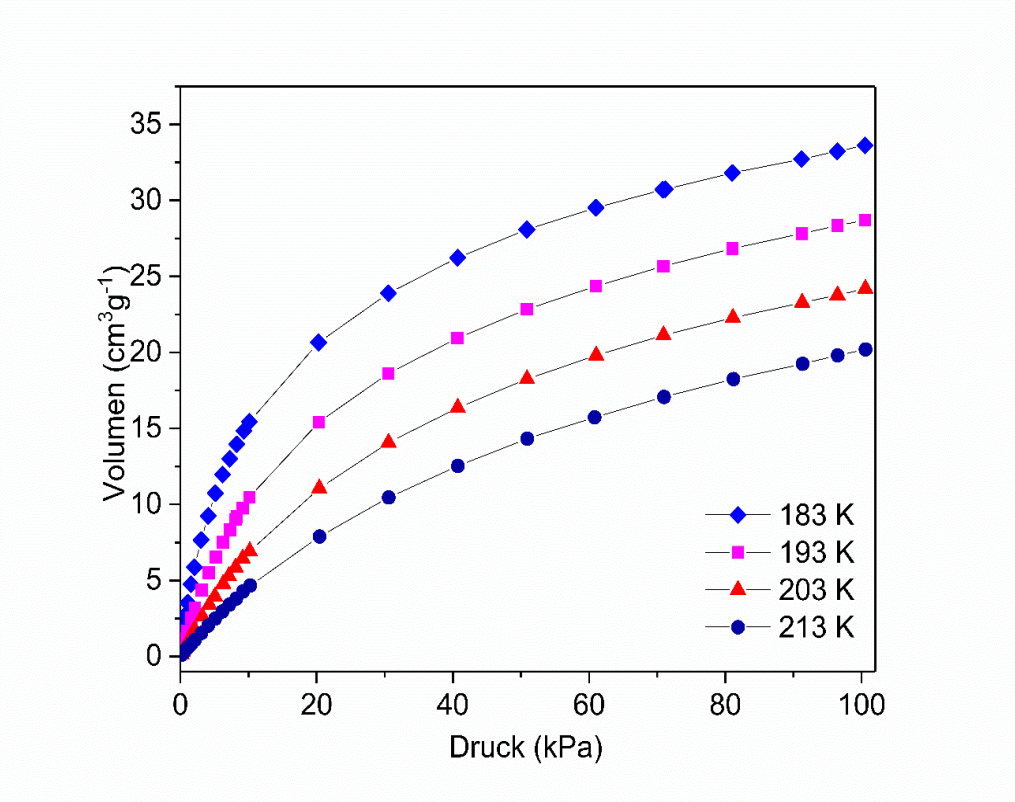


Abbildung 157 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für O_2 an CFA-15.

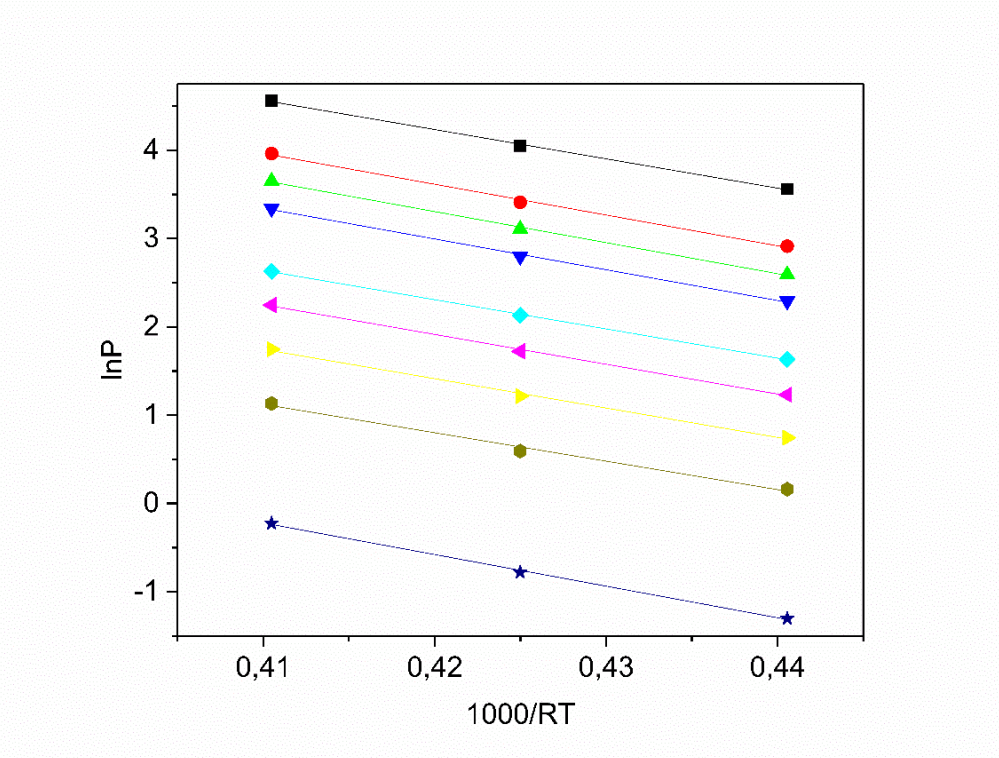


Abbildung 158 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO_2-Adsorption an CFA-15.

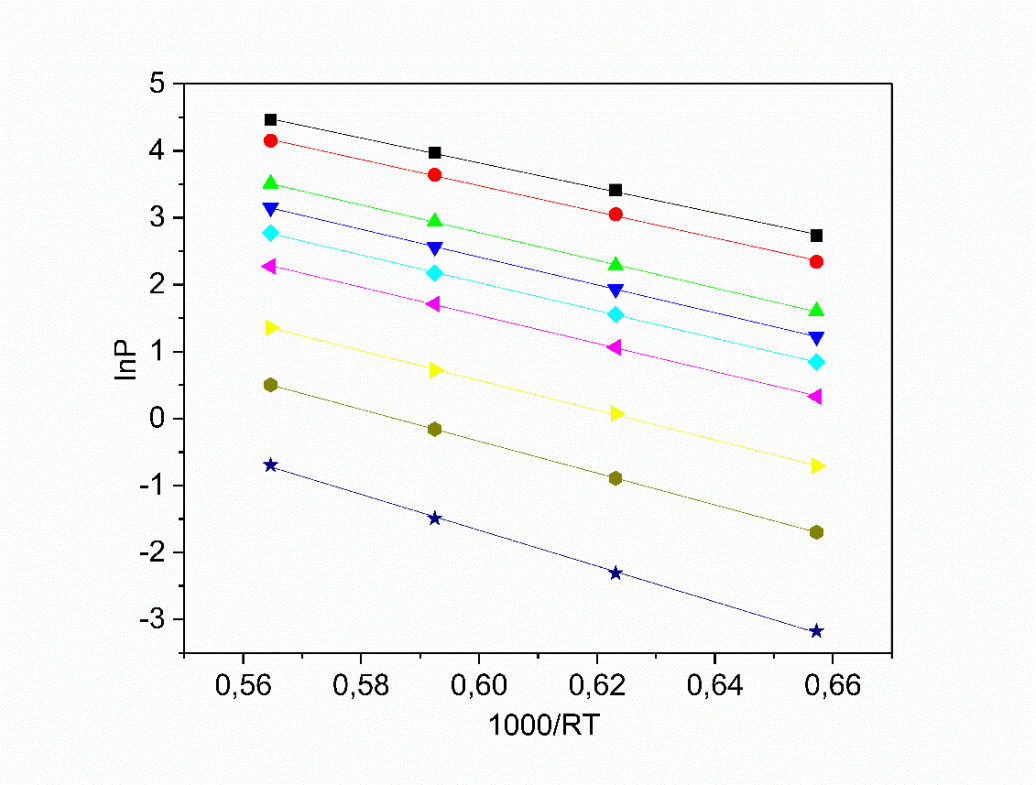


Abbildung 159 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an CFA-15.

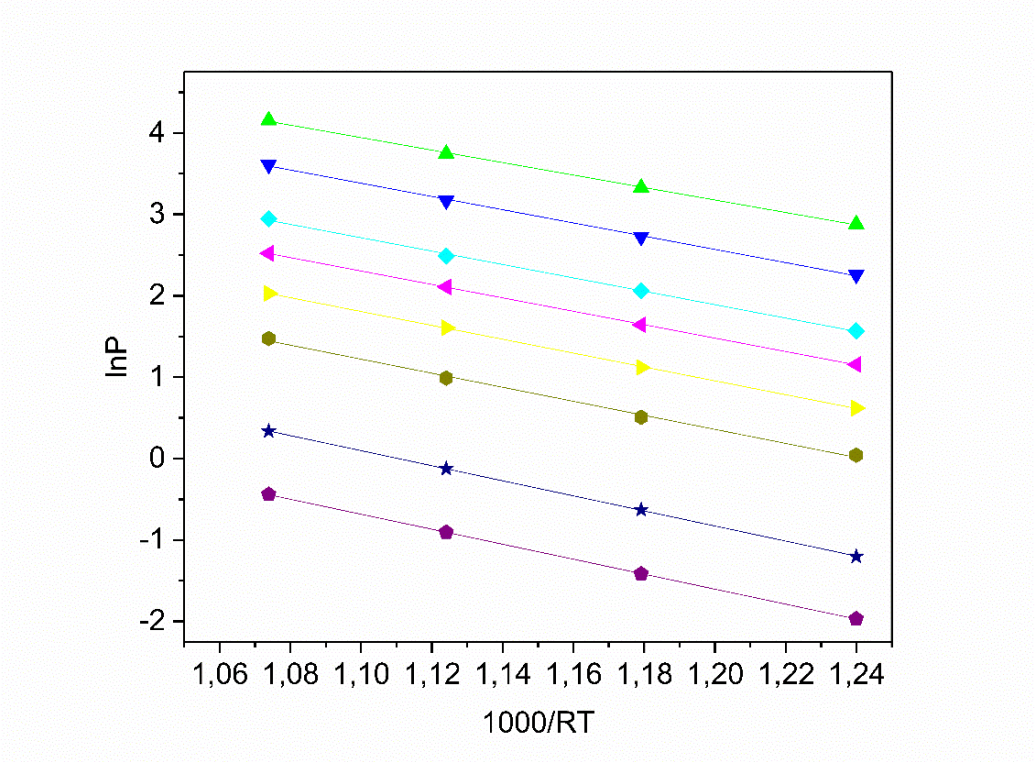


Abbildung 160 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der H_2-Adsorption an CFA-15.

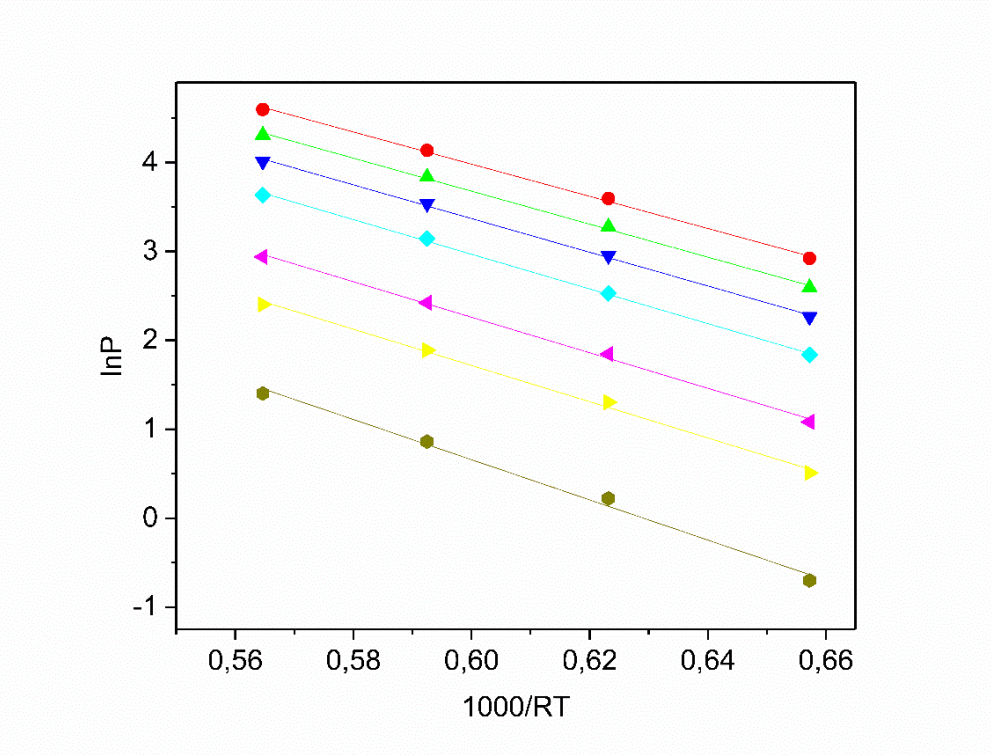


Abbildung 161 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der O_2-Adsorption an CFA-15.

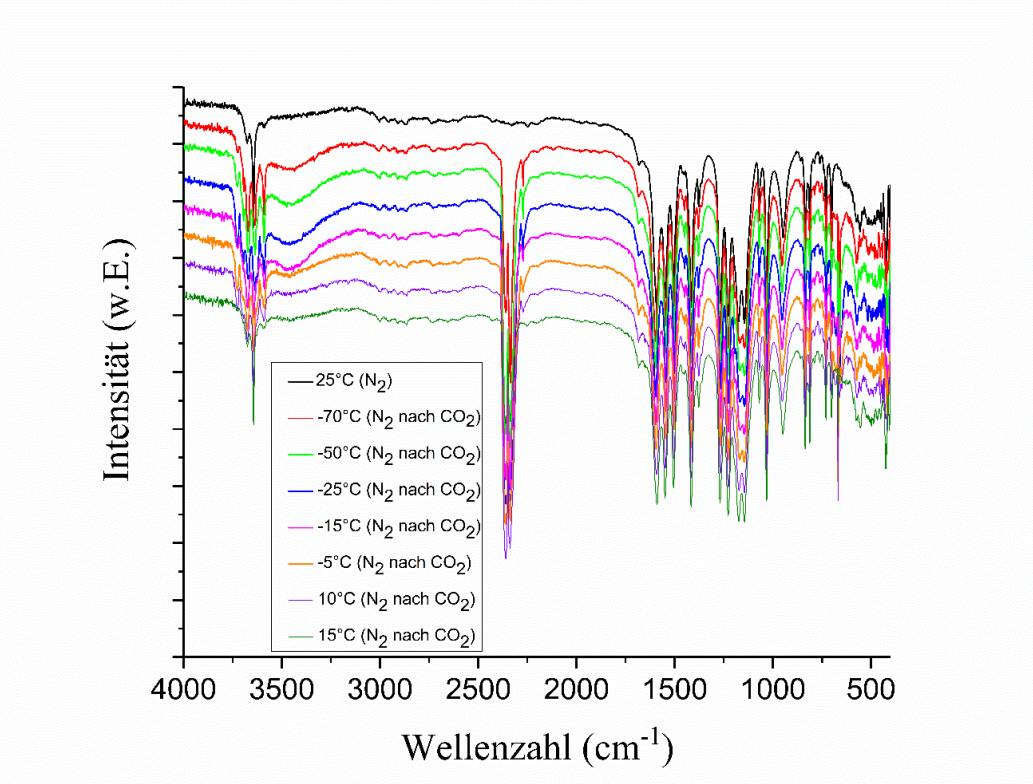


Abbildung 162 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 während dem Aufheizen von -70 °C auf 15 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit CO_2 geflutet wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen CO_2 Kontakt.

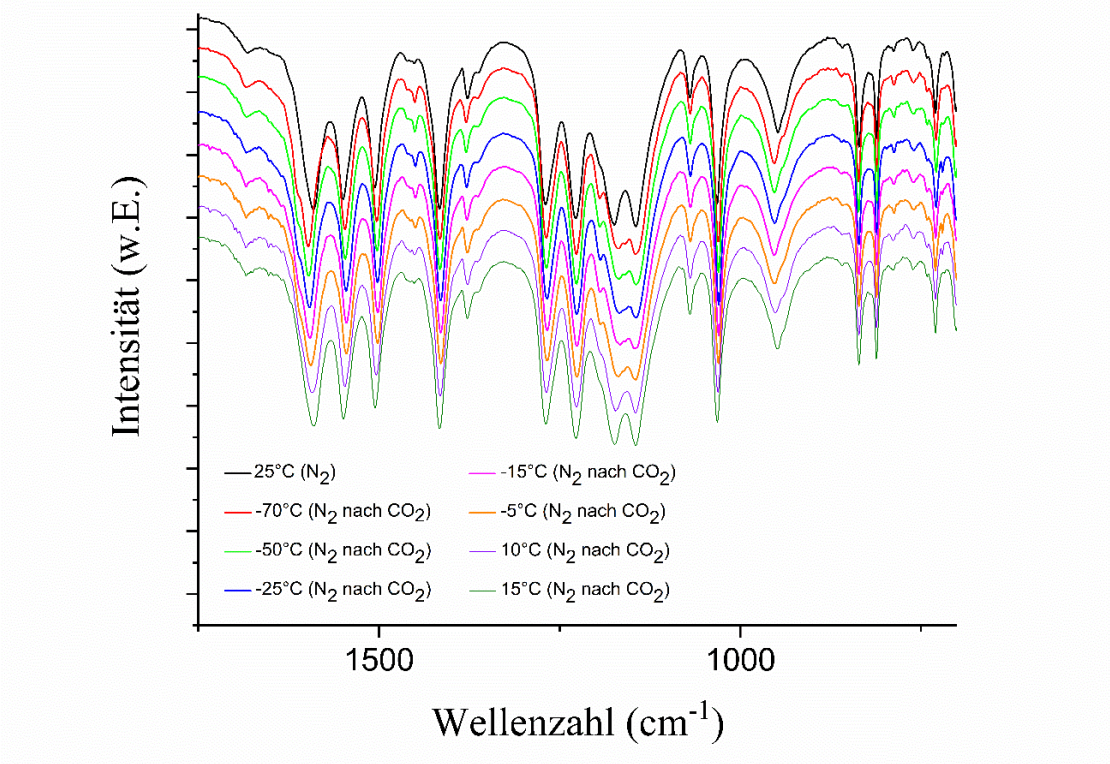


Abbildung 163 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 im Bereich von 1700 – 750 cm^{-1} während dem Aufheizen von -70 °C auf 15 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit CO_2 geflutet wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen CO_2 Kontakt.

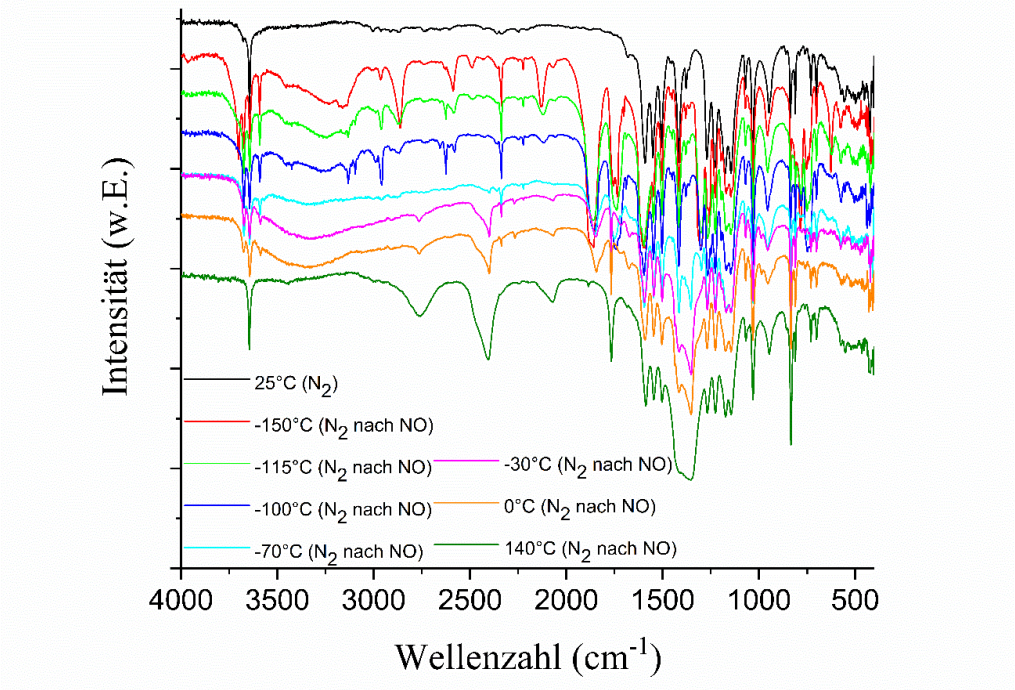


Abbildung 164 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 während dem Aufheizen von -150 °C auf 140 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit NO geflutet wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen NO Kontakt.

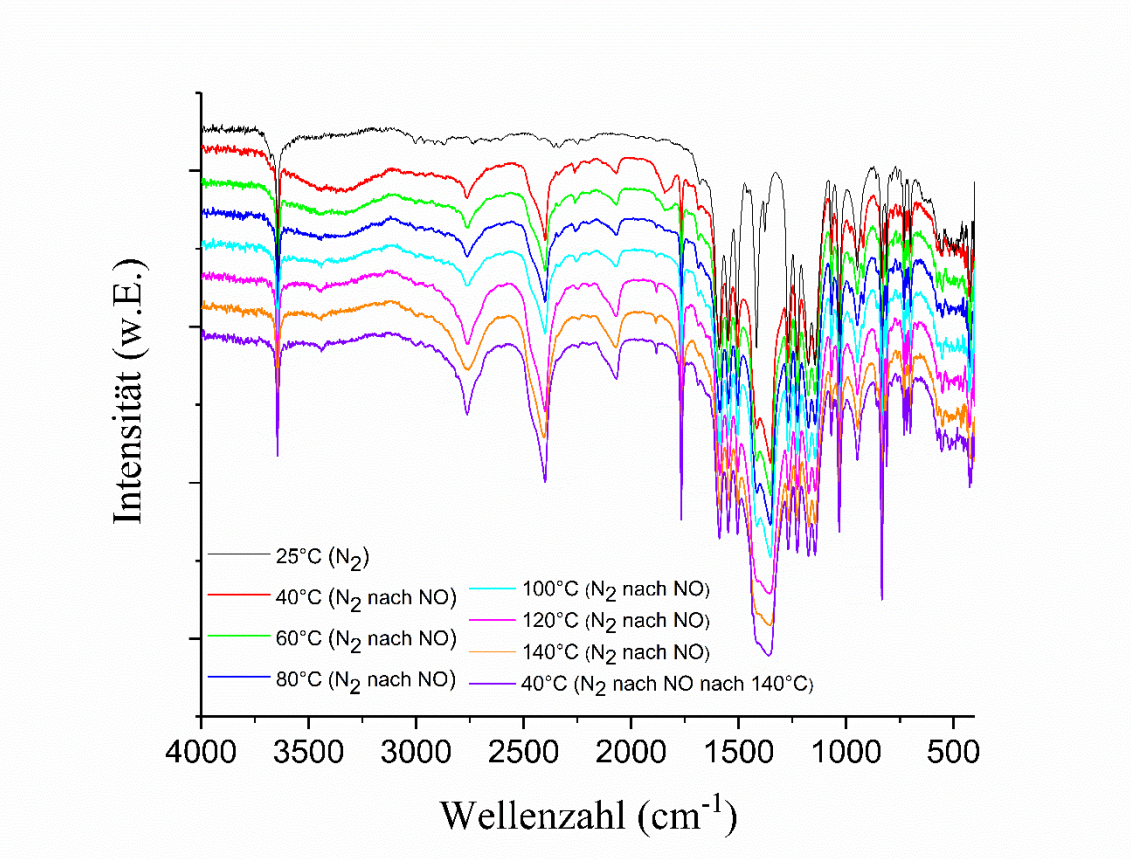


Abbildung 165 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 während dem Aufheizen von -40 °C auf 140 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit NO geflutet wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen NO Kontakt.

Tabelle 50 Anisotrope Temperaturfaktoren von CFA-16.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	0,0363(4)	0,0295(4)	0,0187(3)	-0,0033(3)	0,0066(3)	0,0010(3)
Co2	0,0435(5)	0,0358(4)	0,0237(4)	-0,0027(3)	0,0113(3)	-0,0100(4)
O3	0,029(2)	0,032(2)	0,0256(19)	0,0017(16)	0,0066(16)	0,0010(17)
O1	0,091(3)	0,048(2)	0,030(2)	0,0077(18)	0,019(2)	-0,009(2)
F4	0,113(4)	0,099(3)	0,043(2)	0,022(2)	-0,019(2)	-0,044(3)
N1	0,048(3)	0,037(3)	0,029(2)	0,009(2)	0,007(2)	-0,006(2)
O2	0,086(3)	0,047(2)	0,032(2)	0,0091(18)	0,009(2)	-0,025(2)
O4	0,057(3)	0,084(3)	0,043(3)	0,012(2)	-0,004(2)	-0,005(2)
N6	0,031(4)	0,036(6)	0,024(8)	-0,011(6)	0,014(4)	-0,005(3)
F6	0,084(3)	0,168(5)	0,062(3)	0,024(3)	-0,001(2)	-0,070(3)
N2	0,063(3)	0,049(3)	0,030(2)	0,008(2)	0,003(2)	-0,015(2)
O5	0,109(4)	0,070(3)	0,038(3)	-0,020(2)	0,029(2)	-0,025(3)
F1	0,207(6)	0,115(4)	0,054(3)	-0,040(3)	0,006(3)	-0,030(4)
F5	0,171(5)	0,057(3)	0,092(4)	-0,030(2)	-0,003(3)	-0,020(3)
C1	0,053(4)	0,033(3)	0,026(2)	0,006(2)	0,011(2)	-0,002(2)
F2	0,122(4)	0,145(4)	0,072(3)	0,024(3)	-0,049(3)	-0,021(3)
C6	0,057(4)	0,039(3)	0,034(3)	0,009(2)	0,011(3)	0,001(3)
C3	0,062(4)	0,048(3)	0,029(2)	0,009(2)	0,005(2)	-0,010(3)
C2	0,046(3)	0,039(3)	0,032(3)	0,002(2)	0,012(2)	-0,004(2)
F3	0,235(7)	0,180(6)	0,074(4)	0,031(4)	-0,049(4)	-0,153(5)
C5	0,093(5)	0,058(4)	0,031(3)	0,005(3)	0,005(3)	-0,035(3)
N3	0,072(9)	0,088(10)	0,074(9)	0,005(9)	-0,019(7)	0,009(8)
C4	0,118(7)	0,079(5)	0,043(4)	0,015(4)	-0,010(4)	-0,050(4)
N00T	0,077(7)	0,066(7)	0,047(6)	-0,013(5)	0,017(5)	-0,005(6)
C7	0,085(5)	0,081(5)	0,080(5)	-0,007(4)	-0,019(4)	0,016(4)
C11	0,035(4)	0,039(5)	0,021(5)	-0,001(4)	0,010(4)	-0,005(4)
C8	0,077(12)	0,097(13)	0,093(10)	0,001(11)	-0,012(10)	0,015(9)
C10	0,076(7)	0,062(7)	0,049(5)	-0,007(5)	0,019(5)	-0,009(6)
C9	0,103(9)	0,128(11)	0,117(11)	-0,007(9)	-0,036(8)	-0,005(8)
F1AA	0,072(11)	0,056(8)	0,040(6)	-0,021(6)	-0,008(5)	0,004(6)
N0AA	0,040(5)	0,027(6)	0,041(8)	-0,014(4)	0,022(4)	-0,007(4)
F2AA	0,051(6)	0,051(6)	0,085(6)	-0,014(4)	0,024(5)	-0,013(4)
F0AA	0,052(4)	0,045(4)	0,063(5)	-0,018(3)	0,006(3)	0,001(3)
C2AA	0,037(6)	0,038(6)	0,045(6)	-0,009(5)	0,004(5)	-0,006(4)
C0AA	0,035(5)	0,033(4)	0,029(5)	0,000(4)	0,010(4)	0,006(4)
C3AA	0,038(5)	0,027(6)	0,029(6)	-0,004(5)	0,016(5)	0,001(5)

O6	0,040(5)	0,055(6)	0,041(7)	-0,022(5)	0,010(4)	0,006(4)
O13	0,040(5)	0,049(6)	0,035(8)	-0,018(6)	0,013(5)	0,006(4)
C4AA	0,035(3)	0,039(4)	0,028(4)	-0,002(3)	0,011(3)	0,007(3)
F3AA	0,044(4)	0,055(5)	0,123(7)	-0,043(5)	0,027(4)	-0,005(4)
F4AA	0,062(5)	0,037(4)	0,119(8)	-0,015(4)	0,011(6)	0,011(4)
C1AA	0,028(6)	0,042(7)	0,069(7)	-0,023(5)	0,016(5)	0,012(5)
F5AA	0,059(8)	0,097(14)	0,055(6)	-0,043(6)	0,010(6)	-0,001(9)
C6AA	0,136(12)	0,130(12)	0,097(9)	-0,019(9)	0,067(8)	-0,028(9)
C5AA	0,160(13)	0,112(11)	0,106(11)	-0,042(8)	0,043(10)	-0,066(10)
C10A	0,073(11)	0,063(8)	0,062(8)	-0,031(6)	0,025(8)	-0,038(7)
N1AA	0,089(12)	0,074(10)	0,051(7)	-0,042(7)	0,006(8)	-0,025(9)
C7AA	0,103(14)	0,080(10)	0,090(13)	-0,029(9)	0,036(11)	-0,012(10)
C8AA	0,160(16)	0,105(13)	0,069(9)	-0,021(10)	0,019(12)	0,014(12)
C9A	0,108(13)	0,126(14)	0,082(8)	0,001(10)	-0,032(9)	0,012(12)
N3A	0,087(7)	0,078(7)	0,070(8)	0,002(7)	-0,024(6)	0,027(6)
C8A	0,104(11)	0,087(8)	0,102(9)	-0,008(8)	-0,006(9)	0,026(7)

Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (Å^2) beziehen sich auf den Exponenten $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \cdots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Tabelle 51 Bindungslängen von CFA-16.

	Bindungslänge		Bindungslänge
Co(1)-O(3)	1,944(4)	C(3)-C(4)	1,508(9)
Co(1)-O(1)	1,949(4)	C(2)-C(5)	1,502(9)
Co(1)-N(1)	1,972(4)	F(3)-C(4)	1,318(8)
Co(1)-N(6)	2,050(18)	N(3)-C(7)	1,26(3)
Co(2)-O(5)	2,056(4)	N(3)-C(9A)	1,446(15)
Co(2)-O(2)	2,080(4)	N(3)-C(8)	1,449(15)
Co(2)-O(3)	2,101(4)	N(00T)-C(10)	1,292(15)
Co(2)-O(4)	2,119(5)	N(00T)-C(5AA)	1,406(12)
Co(2)-O(3)	2,120(3)	N(00T)-C(6AA)	1,419(12)
Co(2)-N(0AA)	2,281(17)	C(7)-N(3A)	1,337(18)
O(1)-C(6)	1,236(7)	C(11)-C(4AA)	1,425(10)
F(4)-C(5)	1,329(7)	C(11)-C(2AA)	1,488(16)
N(1)-C(2)	1,334(7)	C(9)-N(3A)	1,453(13)
N(1)-N(2)	1,376(6)	F(1AA)-C(2AA)	1,29(3)
O(2)-C(6)	1,225(7)	F(2AA)-C(2AA)	1,328(16)
O(4)-C(7)	1,158(9)	F(0AA)-C(2AA)	1,363(18)
N(6)-C(11)	1,31(2)	C(0AA)-C(4AA)	1,274(11)
N(6)-N(0AA)	1,38(2)	C(0AA)-C(1AA)	1,502(17)

F(6)-C(5)	1,265(8)	C(3AA)-O(6)	1,183(18)
N(2)-C(3)	1,323(7)	C(3AA)-O(13)	1,277(18)
O(5)-C(10A)	1,068(19)	C(3AA)-C(4AA)	1,621(13)
O(5)-C(10)	1,142(11)	F(3AA)-C(1AA)	1,313(19)
F(1)-C(4)	1,352(11)	F(4AA)-C(1AA)	1,311(18)
F(5)-C(5)	1,338(9)	C(1AA)-F(5AA)	1,35(4)
C(1)-C(2)	1,384(7)	C(10A)-N(1AA)	1,36(2)
C(1)-C(3)	1,416(8)	N(1AA)-C(8AA)	1,420(15)
C(1)-C(6)	1,486(7)	N(1AA)-C(7AA)	1,435(14)
F(2)-C(4)	1,262(10)	N(3A)-C(8A)	1,460(13)

Tabelle 52 Bindungswinkel von CFA-16.

	Bindungswinkel		Bindungswinkel
O(3)-Co(1)-O(1)	109,24(17)	F(4)-C(5)-F(5)	105,1(6)
O(3)-Co(1)-N(1)	114,10(17)	F(6)-C(5)-C(2)	114,9(6)
O(1)-Co(1)-N(1)	115,40(19)	F(4)-C(5)-C(2)	110,2(5)
O(3)-Co(1)-N(6)	99,5(5)	F(5)-C(5)-C(2)	111,1(6)
O(1)-Co(1)-N(6)	96,0(5)	C(7)-N(3)-C(9A)	133(3)
N(1)-Co(1)-N(6)	120,2(4)	C(7)-N(3)-C(8)	117(2)
O(5)-Co(2)-O(2)	89,96(18)	C(9A)-N(3)-C(8)	109(3)
O(5)-Co(2)-O(3)	93,58(17)	F(2)-C(4)-F(3)	107,7(8)
O(2)-Co(2)-O(3)	173,95(16)	F(2)-C(4)-F(1)	106,7(7)
O(5)-Co(2)-O(4)	91,0(2)	F(3)-C(4)-F(1)	105,5(8)
O(2)-Co(2)-O(4)	87,92(19)	F(2)-C(4)-C(3)	114,9(7)
O(3)-Co(2)-O(4)	96,91(17)	F(3)-C(4)-C(3)	110,3(6)
O(5)-Co(2)-O(3)	171,62(18)	F(1)-C(4)-C(3)	111,3(8)
O(2)-Co(2)-O(3)	96,13(15)	C(10)-N(00T)-C(5AA)	120,1(13)
O(3)-Co(2)-O(3)	80,86(15)	C(10)-N(00T)-C(6AA)	125,0(12)
O(4)-Co(2)-O(3)	83,47(16)	C(5AA)-N(00T)-C(6AA)	114,6(13)
O(5)-Co(2)-N(0AA)	99,7(4)	O(4)-C(7)-N(3)	132,5(16)
O(2)-Co(2)-N(0AA)	87,0(4)	O(4)-C(7)-N(3A)	125,0(10)
O(3)-Co(2)-N(0AA)	87,6(4)	N(6)-C(11)-C(4AA)	104,8(11)
O(4)-Co(2)-N(0AA)	168,2(4)	N(6)-C(11)-C(2AA)	123,3(13)
O(3)-Co(2)-N(0AA)	86,4(4)	C(4AA)-C(11)-C(2AA)	131,9(10)
Co(1)-O(3)-Co(2)	130,11(19)	O(5)-C(10)-N(00T)	130,6(12)
Co(1)-O(3)-Co(2)	101,19(15)	N(6)-N(0AA)-Co(2)	112,7(12)
Co(2)-O(3)-Co(2)	99,14(15)	F(1AA)-C(2AA)-F(2AA)	109(2)

C(6)-O(1)-Co(1)	121,4(4)	F(1AA)-C(2AA)-F(0AA)	103,0(16)
C(2)-N(1)-N(2)	108,7(4)	F(2AA)-C(2AA)-F(0AA)	105,6(13)
C(2)-N(1)-Co(1)	134,2(4)	F(1AA)-C(2AA)-C(11)	116,7(19)
N(2)-N(1)-Co(1)	117,1(3)	F(2AA)-C(2AA)-C(11)	113,5(11)
C(0AA)-C(4AA)-C(3AA)	49,5(7)	F(4AA)-C(1AA)-C(0AA)	111,5(11)
C(0AA)-C(4AA)-C(3AA)	130,5(7)	F(3AA)-C(1AA)-C(0AA)	112,7(11)
F(4AA)-C(1AA)-F(3AA)	107,7(17)	F(5AA)-C(1AA)-C(0AA)	109(2)
F(4AA)-C(1AA)-F(5AA)	108(2)	O(5)-C(10A)-N(1AA)	134(2)
F(3AA)-C(1AA)-F(5AA)	108(2)	C(10A)-N(1AA)-C(8AA)	116,6(19)
C(6)-O(2)-Co(2)	138,9(4)	N(1)-C(2)-C(1)	111,1(5)
C(7)-O(4)-Co(2)	136,1(6)	N(1)-C(2)-C(5)	118,9(5)
C(11)-N(6)-N(0AA)	112,1(16)	C(1)-C(2)-C(5)	129,7(5)
C(11)-N(6)-Co(1)	134,8(13)	F(6)-C(5)-F(4)	108,7(7)
N(0AA)-N(6)-Co(1)	113,1(12)	F(6)-C(5)-F(5)	106,4(6)
C(3)-N(2)-N(1)	106,2(5)	F(0AA)-C(2AA)-C(11)	108,4(11)
C(10A)-O(5)-Co(2)	143,0(13)	C(4AA)-C(0AA)-C(1AA)	131,1(10)
C(10)-O(5)-Co(2)	132,1(7)	O(6)-C(3AA)-O(13)	130,7(14)
C(2)-C(1)-C(3)	101,8(5)	O(6)-C(3AA)-C(4AA)	120,1(12)
C(2)-C(1)-C(6)	129,1(5)	O(13)-C(3AA)-C(4AA)	109,1(12)
C(3)-C(1)-C(6)	129,0(5)	C(0AA)-C(4AA)-C(0AA)	180,0(9)
O(2)-C(6)-O(1)	125,6(5)	C(10A)-N(1AA)-C(7AA)	121(2)
O(2)-C(6)-C(1)	118,3(5)	C(8AA)-N(1AA)-C(7AA)	119(2)
O(1)-C(6)-C(1)	116,1(5)	C(7)-N(3A)-C(9)	118,8(14)
N(2)-C(3)-C(1)	112,2(5)	C(7)-N(3A)-C(8A)	117,8(15)
N(2)-C(3)-C(4)	118,9(6)	C(9)-N(3A)-C(8A)	123,1(16)
C(1)-C(3)-C(4)	129,0(5)		

Tabelle 53 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von CFA-16.

	x	y	z	U(eq)
Co1	0,32683(7)	0,36088(4)	0,43537(4)	0,0279(2)
Co2	0,45645(8)	0,47118(4)	0,59457(5)	0,0337(2)
O3	0,4902(4)	0,4267(2)	0,4667(2)	0,0287(8)
O1	0,3223(5)	0,2869(2)	0,5334(3)	0,0552(12)
F4	0,5161(5)	0,2531(3)	0,9110(3)	0,0885(14)
N1	0,3055(5)	0,1826(3)	0,8110(3)	0,0380(11)
O2	0,3859(5)	0,3692(2)	0,6439(3)	0,0549(12)
O4	0,6646(5)	0,4323(3)	0,6391(3)	0,0628(12)
N6	0,1751(18)	0,4318(12)	0,4711(9)	0,029(3)

F6	0,5750(5)	0,3077(3)	0,7959(3)	0,1063(17)
N2	0,2171(5)	0,1448(3)	0,7431(3)	0,0480(13)
O5	0,4515(6)	0,5222(3)	0,7191(3)	0,0707(14)
F1	0,2079(7)	0,1308(3)	0,5194(3)	0,127(2)
F5	0,4168(6)	0,3557(3)	0,8586(3)	0,1093(17)
C1	0,3105(6)	0,2482(3)	0,6815(4)	0,0366(12)
F2	0,0494(6)	0,2086(4)	0,5386(3)	0,1200(19)
C6	0,3418(7)	0,3067(3)	0,6147(4)	0,0429(14)
C3	0,2193(7)	0,1842(4)	0,6670(4)	0,0467(15)
C2	0,3599(6)	0,2432(3)	0,7744(4)	0,0381(12)
F3	0,0489(8)	0,0999(4)	0,5967(4)	0,171(3)
C5	0,4703(8)	0,2899(4)	0,8332(4)	0,0613(18)
N3	0,850(3)	0,403(2)	0,7422(17)	0,081(5)
C4	0,1288(10)	0,1578(5)	0,5799(5)	0,082(2)
N00T	0,3686(13)	0,5536(7)	0,8449(8)	0,063(3)
C7	0,7518(9)	0,4439(5)	0,7011(6)	0,085(2)
H7A	0,748634	0,493891	0,725974	0,102
H7B	0,735677	0,483453	0,742225	0,102
C11	0,0380(11)	0,4335(6)	0,4539(7)	0,031(2)
C8	0,931(3)	0,359(2)	0,686(2)	0,092(6)
C10	0,3772(13)	0,5154(7)	0,7713(8)	0,061(3)
C9	0,9884(18)	0,4394(11)	0,7827(14)	0,122(6)
F1AA	-0,099(5)	0,3936(19)	0,3142(17)	0,058(4)
N0AA	0,2299(18)	0,4920(9)	0,5265(10)	0,034(3)
F2AA	-0,1516(11)	0,3465(6)	0,4370(7)	0,061(2)
F0AA	0,0361(7)	0,3138(4)	0,3865(5)	0,0537(18)
C2AA	-0,0482(16)	0,3747(9)	0,3975(10)	0,040(2)
C0AA	0,1120(11)	0,5330(6)	0,5386(7)	0,032(2)
C3AA	-0,1635(14)	0,5239(9)	0,4954(10)	0,030(3)
O6	-0,2502(12)	0,4987(7)	0,4373(7)	0,045(3)
O13	-0,1746(15)	0,5687(10)	0,5621(8)	0,040(3)
C4AA	0	0,5	0,5	0,0334(16)
F3AA	0,2635(9)	0,6323(4)	0,5983(7)	0,073(2)
F4AA	0,0503(12)	0,6609(5)	0,5513(8)	0,073(3)
C1AA	0,1337(17)	0,6070(9)	0,5906(11)	0,046(3)
F5AA	0,105(5)	0,596(2)	0,676(2)	0,070(5)
C6AA	0,2760(18)	0,5362(10)	0,9074(11)	0,116(5)
C5AA	0,443(2)	0,6225(10)	0,8630(14)	0,124(6)
C10A	0,423(2)	0,5736(12)	0,7503(13)	0,064(5)
N1AA	0,388(2)	0,5910(12)	0,8332(13)	0,072(5)

C7AA	0,334(3)	0,6653(11)	0,8505(18)	0,089(6)
C8AA	0,450(3)	0,5452(14)	0,9083(15)	0,111(7)
C9A	0,916(3)	0,3974(19)	0,8369(17)	0,110(7)
N3A	0,8735(18)	0,4058(10)	0,7194(10)	0,082(4)
C8A	0,879(2)	0,3287(9)	0,6820(15)	0,100(5)

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors ($U(eq) = \frac{1}{3}\sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) mit a_i, a_j: Gitterkonstanten und a_i^*, a_j^*: rezipoke Gitterkonstanten.)

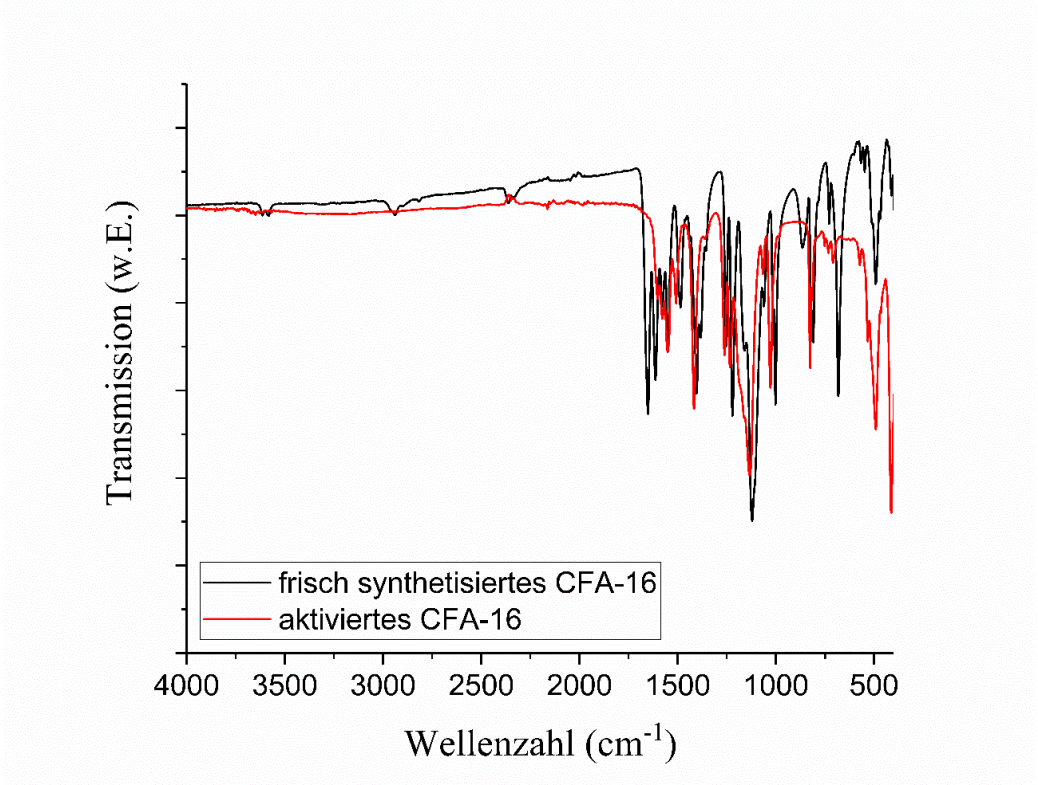


Abbildung 166 Vollständige IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-16 im Vergleich.

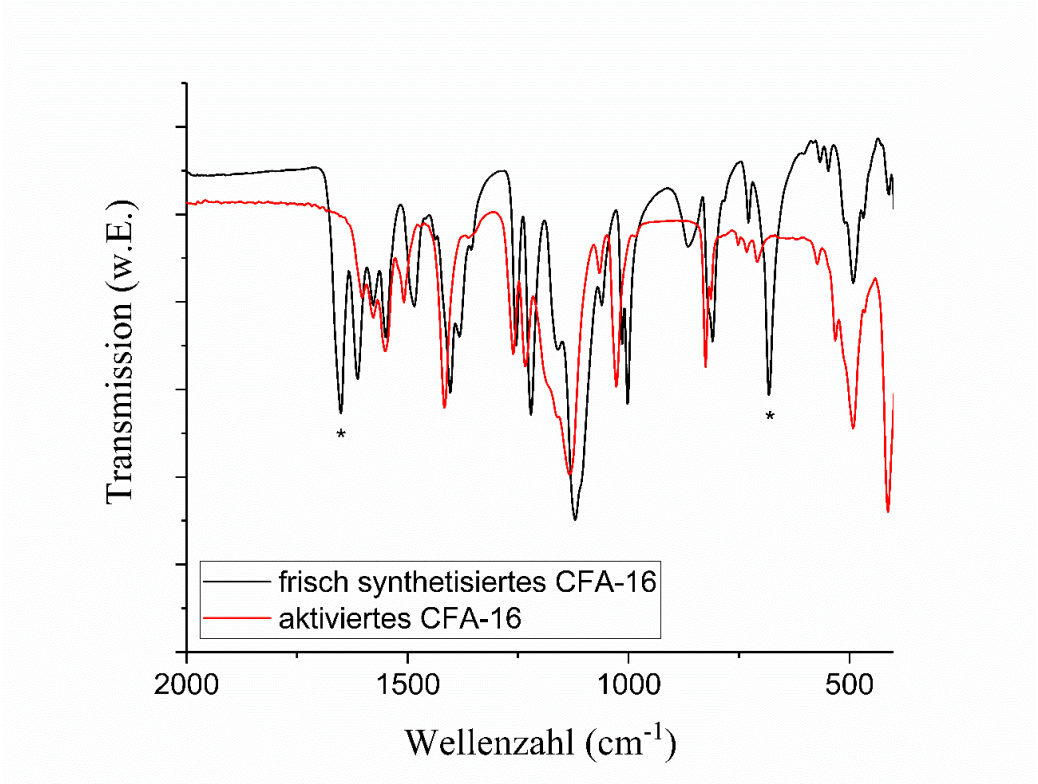


Abbildung 167 Vergrößerte Darstellung der IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-16 im Bereich von 2000 – 400 cm^{-1}. Die mit * markierten Banden sind charakteristisch für koordiniertes DMF.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Beispiele verschiedener SBUs: (a-e) anorganische Baueinheiten und daraus resultierende SBUs (rot); (f-i) organische Baueinheiten und daraus resultierende SBUs (grün); Sauerstoffatome: rote Kugeln, Kohlenstoffatome: graue Kugeln, Stickstoffatome: grüne Kugeln; [modifiziert nach [86]]. 9

Abbildung 2 MIL-74 als Beispiel einer rod SBU: (a,b) anorganische Baueinheit und daraus resultierende SBU (rot); (c) Verknüpfung der anorganischen Baueinheiten durch organische Linker und daraus resultierendes dreidimensionales Netzwerk, vereinfacht dargestellt durch unendliche SBUs; Sauerstoffatome: rote Kugeln, Kohlenstoffatome: graue Kugeln, Vanadiumatome: hellblaue Kugeln. [modifiziert nach [87]] 10

Abbildung 3 Mögliche Geometrien verschiedener Liganden: a) linear; b) gewinkelt; c) trigonal; d) tetraedrisch. [modifiziert nach [93]] 12

Abbildung 4 Verschiedene IRMOFs von MOF-5 und die dazugehörigen organischen Liganden. Die gelben Kugeln veranschaulichen die maximalen Porendurchmesser. [modifiziert nach [55]]..... 13

Abbildung 5 Ausschnitte aus Kristallstrukturen verschiedener IRMOFs von MOF-74 und die dazugehörigen organischen Liganden. [modifiziert nach [96]] 15

Abbildung 6 Verschiedene Carboxylatliganden: a) Terephthalsäure (H_2bdc); b) 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H_3btc); c) 5,5´-Anthracen-9,10-diyldibenzol-1,3-diol (H_4adip). 18

Abbildung 7[108] Dreidimensionale Struktur von MOF-5 mit der Zusammensetzung $Zn_4O(bdc)_3$. 19

Abbildung 8 a) Schaufelrad; b)[121] SBU von HKUST-1: Blaue Kugeln: Kupfer; rote Kugeln: Sauerstoff; graue Kugeln: Kohlenstoff; c)[74] Strukturausschnitt von HKUST-1. [Schaufelrad: http://www.paddle-aerator.com/product/paddle-aerator-2hp.html].... 21

Abbildung 9[107] Strukturausschnitt eines nanoskopischen Käfigs im MOF PCN-14..... 23

Abbildung 10[134] Kuratowski Einheit: SBU der MFU-4-Familie. Gelbe Tetraeder: periphere Metallkationen. 25

Abbildung 11 Kugel-Stab-Modelle der MOFs MFU-4 (links) und MFU-4*l* (rechts) und die organischen Liganden, aus denen das MOF aufgebaut wird. Die roten und blauen Polyeder bilden zusammen jeweils die Kuratowski SBUs, die gelben und weißen Kugeln repräsentieren die unterschiedlich großen Hohlräume. [modifiziert nach [134]]..... 26

Abbildung 12 Synthese von Cu^I-MFU-4*l*. [modifiziert nach [49]] 27

Abbildung 13[140] CFA-8: a) Asymmetrische Einheit von CFA-8 zur Veranschaulichung der verschiedenen Koordinationsumgebungen der Cu^I-Zentren; b) Stab-Modell zur Darstellung des porösen Netzwerks (gelbe Zylinder symbolisieren die Kanäle). 29

Abbildung 14[47] Schematische Darstellung einer $[M_3^{I}(pz)_3]$- SBU und die zugehörige Redox-Umwandlung in eine dreikernige M^{II}- Einheit. (M: monovalentes Metallion; pz: Pyrazolat; L: einzähniger anionischer oder neutraler Ligand; R: organischer Rest). 30

Abbildung 15[146] Schematische Darstellung der $[Cu_3^{I}(PyC)_3]$-Einheiten in den Netzwerken FDM 3-7 und die Redox-Umwandlung in eine dreikernige $[Cu_3^{II}(\mu\text{-OH})(PyC)_3(OH)_3]$-Einheit. 33

Abbildung 16 Struktur und Topologie von Cu_2L: a) Dreikernige $[Cu_3(pz)_3]$-SBU (dargestellt als grüne Dreiecke in Abbildung 16c); b) Vierkernige $[Cu_4(pz)_4]$-SBU (dargestellt als magentafarbene Tetraeder in Abbildung 16c); c) Vereinfachte topologische Darstellung der Struktur von Cu_2L; d,e) Poröse helikale Kanäle mit entgegengesetzter Händigkeit; f) Darstellung der unterschiedlichen Kanäle in Cu_2L. [modifiziert nach [148]] 37

Abbildung 17[44,45] Kristall Packungsplots von MFU-1 (links) und MFU-2 (rechts). 38

Abbildung 18 a) Organischer Ligand H_2-dmcapz; b)[149] Strukturausschnitt von $([Cu_2(dmcapz)_2(OH_2)]DMF_{1,5})_n$. 40

Abbildung 19 Strukturformeln von Fludrocortison (a) und Polytetrafluorethylen (b). 43

Abbildung 20 Anzahl Publikationen zum Suchbegriff "fluorous metal-organic framework" mit Hilfe von SciFinder (Stand 23.12.2019). 44

Abbildung 21[168] Strukturelle Baueinheiten von (a) FMOF-1; (b) FMOF-2. 46

Abbildung 22[169] Strukturformel von Isonicotinsäure (R = H) und 3-Fluoroisonicotinsäure (R = F) und Strukturausschnitte der daraus aufgebauten isostrukturellen MOFs Co-INA-1, Co-FINA-1, Co-INA-2 und Co-FINA-2. 49

Abbildung 23 Lineare perfluorierte Liganden zur Synthese von MOFF-1, MOFF-2 und MOFF-3. 51

Abbildung 24[175] SBUs von MOFF-1 (a), MOFF-2 (b) und MOFF-3 (c). Cyan: Kupfer; Grau: Kohlenstoff; Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Weiß: Wasserstoff. 52

Abbildung 25 Vollständig perfluorierte Liganden zur Synthese von MOFF-4 und MOFF-5. 53

Abbildung 26[184] Ausschnitte der Kristallstrukturen von MOFF-4 (A-C) und MOFF-5 (D-F). (A, D): Darstellung der Metall-Cluster; (B, E): organische Liganden mit Metall-Clustern; (C, F): Ausschnitte des aufgespannten Netzwerks. Fehlgeordnete $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Cyan: Kupfer; Grau: Kohlenstoff; Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Grün: Fluor; Gelb: Chlor. 54

Abbildung 27 IR-Spektren verschiedener organischer Moleküle im Bereich von 1900 – 400 cm^{-1}: a) 1,4-Bis(3,5-dimethyl-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol; b) 1,4-Di(*1H*-pyrazol-4-yl)benzol; c) 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol; d) 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol. 80

Abbildung 28 Festkörper Photolumineszenzspektrum von H_2-tfpb bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex}

= 248 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 340 nm). 82

Abbildung 29 Festkörper Photolumineszenzspektum von H_2-tfpb bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 288 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 352 nm). 84

Abbildung 30 Festkörper Photolumineszenzspektrum von H_2-tfpb bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 248 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 312 nm). 84

Abbildung 31 Lichtmikroskopische Aufnahmen von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)benzol. 86

Abbildung 32 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von H_2-tfpb·2MeOH. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. 87

Abbildung 33 Kristall-Packungsplot von H_2-tfpb·2MeOH. Die Wasserstoffatome des H_2-tfpb-Moleküls sind mit 50 % Besetzungswahrscheinlichkeit dargestellt. 88

Abbildung 34 Festkörper Photolumineszenzspektrum von H_2-tfpc bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 360 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 440 nm). 94

Abbildung 35 Lichtmikroskopische Aufnahme von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure. 95

Abbildung 36 ORTEP-Darstellung von H_2-tfpc. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. 96

Abbildung 37 Kristall-Packungsplots von H_2-tfpc: a) Sicht entlang der a-Achse; b) Sicht entlang der b-Achse; c) Sicht entlang der c-Achse. 97

Abbildung 38 Cu(I)[CFA-4]: (a) Lichtmikroskopieaufnahme des Syntheseprodukts aus DMF; (b) Elektronenmikroskopaufnahme des Syntheseprodukts aus DMF; (c) Lichtmikroskopieaufnahme nach der Synthese in Methanol und 2,6-Lutidin; (d) Elektronenmikroskopaufnahme nach der Synthese in Methanol und 2,6-Lutidin. 102

Abbildung 39 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von Cu(I)[Cu_5(tfpb)$_3$]·4,75DMF. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. 103

Abbildung 40 Struktur von M[CFA-4], die CF_3-Gruppen wurden zur Übersichtlichkeit entfernt: (a) Pentanukleare Cu(I)-Koordinationseinheit; (b) Secondary Building Unit. 104

Abbildung 41 Kristallstruktur von M[CFA-4]: (a) Packungsplot; (b) Stab-Modell zur Veranschaulichung der Kanäle (gelb dargestellt) in c-Richtung. 104

Abbildung 42 Pulverdiffraktogramme von Cu(I)[CFA-4] (blaue Kurve), K[CFA-4] (rote Kurve), Ca(0,5)[CFA-4] (grüne Kurve) und Cs[CFA-4] (schwarze Kurve). Eingebettetes Diagramm: Vergrößerung der abgebildeten Pulverdiffraktogramme von 0-10 2Θ. 107

Abbildung 43 Thermogravimetrische Analyse von Cu(I)[CFA-4] (rote Kurve) und K[CFA-4] (schwarze Kurve) unter N_2-Atmosphäre..... 108
Abbildung 44 Thermogravimetrische Analyse von K[CFA-4] unter synthetischer Luft Atmosphäre..... 109
Abbildung 45 VTXRPDs von Cu(I)[CFA4] von 50-500 °C. Das olivgrüne Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836).. 110
Abbildung 46 VTXRPDs von K[CFA4] von 50-400 °C. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836)..... 111
Abbildung 47 VTXRPDs von Cu(I)[CFA-4]·2,25CH_3CN·0,5DMF von 25-450 °C. Das olivgrüne Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836).. 112
Abbildung 48 Argon-Sorptionsisothermen bei 87,3 K von a) K[CFA-4] und b) Cu(I)[CFA-4]..... 113
Abbildung 49 Porengrößenverteilung von K[CFA-4] (berechnet aus Ar-Adsorptions- und Desorptionsdaten mittels NLDFT Modell)..... 114
Abbildung 50 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO in Cu(I)[CFA-4] und K[CFA-4] und für O_2 in Cu(I)[CFA-4].. 115
Abbildung 51 Kalottenmodell zur Veranschaulichung der Umgebung der Cu(I)-Zentren innerhalb der SBU von M[CFA-4]. Orange: Kupfer; Grün: Fluor; Grau: Kohlenstoff; Blau: Stickstoff. 116
Abbildung 52 In-situ DRIFT-Spektren von Cu(I)[CFA-4] von Raumtemperatur bis -90 °C unter CO-Atmosphäre und anschließendem Heizen von -90 °C bis 50 °C unter N_2-Atmosphäre. 118
Abbildung 53 Festkörper Photolumineszenzspektren von Cu(I)[CFA-4] (schwarz) und K[CFA-4] (grün) bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linien: Emissionsspektren (λ_{Ex} = 305 nm für Cu(I)[CFA-4] und 325 nm für K[CFA-4]); Gestrichelte Linien: Anregungsspektren (λ_{Em} = 610 nm für Cu(I)[CFA-4] und 620 nm für K[CFA-4]). 119
Abbildung 54 Photolumineszenzspektren von Cu(I)[CFA-4] gefüllt mit verschiedenen Lösemitteln bei Raumtemperatur (λ_{Ex} = 320 nm). ... 120
Abbildung 55 Festkörper Photolumineszenzspektren von Cu(I)[CFA-4] bei Raumtemperatur. Die Proben wurden Nitrobenzoldampf für unterschiedliche Zeiträume ausgesetzt (λ_{Ex} = 320 nm). 121
Abbildung 56 UV-Vis-Spektren von M[CFA-4] bei Raumtemperatur. Rot: frisch synthetisiertes K[CFA-4]; Schwarz: frisch synthetisiertes Cu(I)[CFA-4]; grün: oxidiertes Cu(I)[CFA-4]; blau: reduziertes Cu(I)[CFA-4]..... 122
Abbildung 57 Pulverdiffraktogramme von Cu(I)[CFA-4]. Blau: simuliertes Diffraktogramm auf Basis der Daten der

Einkristallröntgenstrukturanalyse; rot: oxidiertes Cu(II)[CFA-4], schwarz: reduziertes Cu(I)[CFA-4]. 123

Abbildung 58 (a) Lichtmikroskopieaufnahme von (Me_2NH_2)[CFA-13]; (b) Elektronenmikroskopaufnahme von (Me_2NH_2)[CFA-13]; (c) Pulverprobe von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF); (d) Pulverprobe von (Me_2NH_2)[CFA-13](MeOH). 127

Abbildung 59 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(Me_2NH_2)[Cu^{I}_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Fehlgeordnete DMF-Moleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt. 128

Abbildung 60 Koordinationseinheiten in $(Me_2NH_2)[Cu^{I}_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$: (a) dreikernige $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-Einheiten; (b) Zweikernige $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel Baueinheiten. Die CF_3-Gruppen wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt. 129

Abbildung 61 (a) Packungsplot von $(Me_2NH_2)[Cu^{I}_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$. Blaue Polyeder: $[Cu^{I}_3(pz)_4]^-$-Einheiten, Rote Polyeder: $[Cu^{II}_2(O_2C)_4]$ Paddle-Wheel-Einheiten, Sicht entlang der b-Achse; (b) Kalottenmodell von $(Me_2NH_2)[Cu^{I}_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$, Sicht entlang der [101]-Richtung. DMF-Moleküle und Dimethylammonium-Kationen wurden zur Übersichtlichkeit entfernt. 130

Abbildung 62 Pulverdiffraktogramme von (Me_2NH_2)[CFA-13] (schwarze Kurve), K[CFA-13] (grüne Kurve) und Cs[CFA-13] (rote Kurve). . 133

Abbildung 63 Thermogravimetrische Analysen von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben unter N_2-Atmosphäre. Das Insert zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von Raumtemperatur bis 300 °C. 134

Abbildung 64 Thermogravimetrische Analyse von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13]-Proben nach der Aktivierung bei 150 °C unter N_2-Atmosphäre. 135

Abbildung 65 Thermogravimetrische Analysen von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) (schwarze Kurve) und K[CFA-13](DMF) (rote Kurve) unter N_2-Atmosphäre. 136

Abbildung 66 Pulverdiffraktogramme von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. 137

Abbildung 67 VTXRPDs von (Me_2NH_2)[CFA-13](DMF) von 25 - 400 °C. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind elementarem Cu zuzuordnen (PDF Nr. 4-836). 139

Abbildung 68 CO_2 Adsorptions- (blau) und Desorptionsisothermen (rot) von (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) bei 194,7 K. 141

Abbildung 69 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO (grün) und O_2 (blau) in (Me_2NH_2)[CFA-13](THF). 142

Abbildung 70 In-situ DRIFT-Spektren von aktiviertem (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur und

anschließendem Aufheizen bis 80 °C unter N_2-Atmosphäre. Dargestellt ist der Bereich von 1750 – 2750 cm^{-1}. 144

Abbildung 71 Ammoniak Puls-Experimente an (Me_2NH_2)[CFA-13]. Blaue Kurve: TCD Signal, Schwarze Kurve: Massenspektrum von m/z 17. 145

Abbildung 72 Festkörper-Photolumineszenzspektren von (Me_2NH_2)[CFA-13] bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 455 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 520 nm). 146

Abbildung 73 UV-Vis-Spektren von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA-13](LM) Proben bei Raumtemperatur. 147

Abbildung 74 Lichtmikroskopaufnahmen (a, c) und Elektronenmikroskopaufnahmen (b, d) von CFA-14. 151

Abbildung 75 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $Co^{II}_2(tfpb)(OH)_2$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. 152

Abbildung 76 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-14. 153

Abbildung 77 Packungsplot von CFA-14. Sicht entlang der c-Achse. 154

Abbildung 78 Kristall-Packungsplot von CFA-14. 155

Abbildung 79 Thermogravimetrische Analyse von CFA-14 unter N_2-Atmosphäre. 157

Abbildung 80 VTXRPDs von CFA-14 von 50 - 400 °C. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. 158

Abbildung 81 Argon-Adsorptions- (blau) und Desorptionsisothermen (rot) von CFA-14 bei 77 K. Das Insert zeigt die Porengrößenverteilung von CFA-14 (berechnet aus den Sorptionsdaten mittels NLDFT-Modell). 159

Abbildung 82 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO_2 in CFA-14. 160

Abbildung 83 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-14 im Bereich von Raumtemperatur bis -60 °C unter CO_2-Atmosphäre und anschließendem Gaswechsel bei -60 °C auf N_2-Atmosphäre. 161

Abbildung 84 Oben: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von CFA-14; Unten: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mal Temperatur von CFA-14; Insert unten: Vergrößerte Darstellung des Bereichs unterhalb von 20 K. 163

Abbildung 85 Feldabhängige Magnetisierung von CFA-14 gemessen bei verschiedenen Temperaturen. 164

Abbildung 86 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (linke Achse) und der inversen Suszeptibilität (rechte Achse) von CFA-14 im Bereich von 1,8-400 K und einem magnetischen Feld von H = 50 kOe. 167

Abbildung 87 Festkörper Photolumineszenzspektren von CFA-14 bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 310 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 360 nm). 169

Abbildung 88 UV-Vis-Spektren verschiedener kobalthaltiger MOFs bei Raumtemperatur. Grün: CFA-14; Schwarz: MFU-2; Rot: Co-MFU-4*l*; blau: Co-MFU-4. 170

Abbildung 89 (a) Lichtmikroskopaufnahme von CFA-15; (b) Elektronenmikroskopaufnahme von CFA-15; (c) Pulverprobe von frisch synthetisiertem CFA-15; (d) Pulverprobe von aktiviertem CFA-15. 174

Abbildung 90 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt. 175

Abbildung 91 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-15. 176

Abbildung 92 Packungsplot von CFA-15: (a) Sicht entlang der b-Achse; (b) Sicht entlang der c-Achse. 178

Abbildung 93 Rietveld-Verfeinerungsplots von aktiviertem CFA-15. Gepunktete und durchgezogene Linien zeigen experimentell erhaltenes und berechnetes Diffraktogramm. Die Differenzdarstellung der beiden Plots ist ganz unten geplottet. Das insertierte Fenster zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von 15 – 70 2Θ. 181

Abbildung 94 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von aktiviertem CFA-15. 182

Abbildung 95 Überlagernde Darstellung der Packungsplots von CFA-15 (rot) und aktiviertem CFA-15 (grün). Koordinierte DMF-Moleküle sind in Gelb dargestellt. 183

Abbildung 96 Thermogravimetrische Analyse von CFA-15 unter N_2-Atmosphäre. 185

Abbildung 97 VTXRPDs von CFA-15 von 25 - 400 °C. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. 186

Abbildung 98 Argon Adsorptions- (blau) und Desorptionsisotherme (rot) von CFA-15 bei 194,7 K unter CO_2 187

Abbildung 99 Beladungsabhängige Sorptionswärmen für CO_2, CO, O_2 und H_2 in CFA-15. 188

Abbildung 100 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 nach der Beladung mit CO_2. Vergrößerte Darstellung des Bereichs der ν_2-Deformationsschwingungen (oben) und der antisymmetrischen ν_3-Streckschwingungen (unten) bei verschiedenen Temperaturen. .. 191

Abbildung 101 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 nach der Beladung mit NO. Die schwarze Kurve zeigt die Probe unter N_2 bei Raumtemperatur ohne vorherigen NO-Kontakt. 194

Abbildung 102 Vergleich der Farben von aktiviertem CFA-15 vor (unteres Glasröhrchen) und nach (oberes Glasröhrchen) Beladung mit NO. . 195

Abbildung 103 Festkörper Photolumineszenzspektren von frisch synthetisiertem CFA-15 (schwarz) und aktiviertem CFA-15 (blau) bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linien: Emissionsspektren; Gestrichelte Linien: Anregungsspektren. 197

Abbildung 104 UV-Vis-Spektrum von CFA-15 bei Raumtemperatur. 198

Abbildung 105 (a,b) Lichtmikroskopaufnahmen von CFA-16; (c) Pulverprobe von frisch synthetisiertem CFA-16; (d) Pulverprobe von bei 250 °C aktiviertem CFA-16. 202
Abbildung 106 ORTEP-style Darstellung der asymmetrischen Einheit von $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$. Die Atome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. 203
Abbildung 107 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CFA-16. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Metallzentren zu generieren: (') 1-x, 1-y, 1-z. 204
Abbildung 108 Packungsplot von CFA-16. Sicht entlang der a-Achse. Fluor- und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt. 205
Abbildung 109 Thermogravimetrische Analyse von CFA-16 unter N_2-Atmosphäre. Rote Kurve: Frisch synthetisierte Probe; schwarze Kurve: CFA-16 aktiviert bei 250 °C im Vakuum. 208
Abbildung 110 VTXRPDs von CFA-16 von 25-450 °C. Das schwarze Diffraktogramm wurde auf Basis der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung simuliert. 209
Abbildung 111 Argon Adsorptions- (blau) und Desorptionsisothermen (rot) von CFA-16 bei 77 K. Die eingefügte Abbildung zeigt die Porengrößenverteilung von CFA-16 (berechnet aus den Sorptionsdaten mittels NLDFT-Modell). 210
Abbildung 112 Festkörper Photolumineszenzspektren von CFA-16 bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linie: Emissionsspektrum (λ_{Ex} = 340 nm); Gestrichelte Linie: Anregungsspektrum (λ_{Em} = 410 nm). 211
Abbildung 113 UV-Vis-Spektren von verschiedenen Co(II)-haltigen MOFs bei Raumtemperatur: frisch synthetisiertes CFA-16 (blau); aktiviertes CFA-16 (schwarz); MFU-1 (grün); MFU-2 (rot) und CFA-14 (magenta). 213
Abbildung 114 ^{1}H-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO 223
Abbildung 115 ^{19}F-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO 223
Abbildung 116 ^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO. 224
Abbildung 117 ^{19}F-NMR-Spektrum von 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol in DMSO. 224
Abbildung 118 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in DMSO. 225
Abbildung 119 ^{19}F-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in DMSO. 225
Abbildung 120 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol *i*n C_3D_6O. 226
Abbildung 121 ^{19}F-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in C_3D_6O. 226
Abbildung 122 ^{13}C-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol in C_3D_6O. 227

Abbildung 123 ^{1}H-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure in DMSO. 227
Abbildung 124 ^{19}F-NMR-Spektrum von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol-4-carboxylsäure in DMSO. 228
Abbildung 125 Massenspektrum von H_2-tfpb (TOF MS ESI+). 228
Abbildung 126 IR-Spektren verschiedener organischer Moleküle: a) 1,4-Bis(3,5-dimethyl-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol; b) 1,4-Di(*1H*-pyrazol-4-yl)benzol; c) 4-Iod-3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol; d) 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-*1H*-pyrazol-4-yl)benzol. 229
Abbildung 127 Vollständiges IR-Spektrum des organischen Liganden H_2-tfpc. 229
Abbildung 128 IR-Spektrum des organischen Liganden H_2-tfpc im Bereich von 2000 – 400 cm^{-1}. 230
Abbildung 129 Argon-Sorptionsisotherme der Hochtemperaturphase (350 °C) von Cu(I)[CFA-4] gemessen bei 87,3 K. 242
Abbildung 130 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Sauerstoff an Cu(I)[CFA-4]. 242
Abbildung 131 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffmonoxid an Cu(I)[CFA-4]. 243
Abbildung 132 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffmonoxid an K[CFA-4]. 243
Abbildung 133 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der O_2-Adsorption an Cu(I)[CFA-4]. 244
Abbildung 134 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an Cu(I)[CFA-4]. 244
Abbildung 135 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an K[CFA-4]. 245
Abbildung 136 Bestimmung der Henry-Konstanten für die O_2-Adsorption an Cu(I)[CFA-4]. 245
Abbildung 137 Darstellung von lnK_H gegen 1/RT Plot für die O_2-Adsorption an Cu(I)[CFA-4]. 246
Abbildung 138 In-situ DRIFT-Spektren von Cu(I)[CFA-4] von Raumtemperatur bis -90 °C unter CO-Atmosphäre und anschließendem Heizen von -90 °C bis 50 °C unter N_2-Atmosphäre. 246
Abbildung 139 Vollständige in-situ DRIFT-Spektren von aktiviertem (Me_2NH_2)[CFA-13](THF) unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur und anschließendem Aufheizen bis 80 °C unter N_2-Atmosphäre. 256
Abbildung 140 CO_2 Adsorptionsisothermen bei 273 K von verschiedenen (Me_2NH_2)[CFA13](LM) Proben. 256
Abbildung 141 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Sauerstoff an (Me_2NH_2)[CFA13](THF). 257
Abbildung 142 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffmonoxid an (Me_2NH_2)[CFA13](THF). 257
Abbildung 143 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der O_2-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF). 258
Abbildung 144 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF). 258

Abbildung 145 Bestimmung der Henry-Konstanten für die O_2-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF). 259
Abbildung 146 Darstellung von $\ln K_H$ gegen 1/RT Plot für die O_2-Adsorption an (Me_2NH_2)[CFA13](THF). 259
Abbildung 147 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für Kohlenstoffdioxid an CFA-14. 262
Abbildung 148 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO_2-Adsorption an CFA-14. 262
Abbildung 149 Vollständige in-situ DRIFT-Spektren von aktiviertem CFA-14 unter CO_2-Atmosphäre bei Raumtemperatur und anschließendem Abkühlen bis -60 °C unter CO_2- bzw. N_2-Atmosphäre. 263
Abbildung 150 Vergrößertes in-situ DRIFT-Spektren im Bereich von 2200 – 2500 cm^{-1} von aktiviertem CFA-14 unter CO_2-Atmosphäre bei Raumtemperatur und anschließendem Abkühlen bis -60 °C unter CO_2- bzw. N_2-Atmosphäre. 263
Abbildung 151 Vollständige IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-15 im Vergleich. 269
Abbildung 152 Vergrößerte Darstellung der IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-15 im Bereich von 1750 – 400 cm^{-1}. Die mit * markierten Banden sind charakteristisch für koordiniertes DMF. 269
Abbildung 153 Pulverdiffraktogramme von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-15 im Vergleich. 270
Abbildung 154 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für CO an CFA-15. 270
Abbildung 155 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für CO_2 an CFA-15. 271
Abbildung 156 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für H_2 an CFA-15. 271
Abbildung 157 Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für O_2 an CFA-15. 272
Abbildung 158 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO_2-Adsorption an CFA-15. 272
Abbildung 159 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der CO-Adsorption an CFA-15. 273
Abbildung 160 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der H_2-Adsorption an CFA-15. 273
Abbildung 161 Darstellung von lnP gegen 1/RT für unterschiedliche Beladungen bei der O_2-Adsorption an CFA-15. 274
Abbildung 162 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 während dem Aufheizen von -70 °C auf 15 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit CO_2 geflutet wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen CO_2 Kontakt. 274
Abbildung 163 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 im Bereich von 1700 – 750 cm^{-1} während dem Aufheizen von -70 °C auf 15 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit CO_2 geflutet

wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen CO_2 Kontakt. 275

Abbildung 164 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 während dem Aufheizen von -150 °C auf 140 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit NO geflutet wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen NO Kontakt. 275

Abbildung 165 In-situ DRIFT-Spektren von CFA-15 während dem Aufheizen von -40 °C auf 140 °C unter N_2-Atmosphäre, nachdem die Reaktionskammer mit NO geflutet wurde. Die schwarze Kurve zeigt CFA-15 bei Raumtemperatur unter N_2 ohne vorherigen NO Kontakt. 276

Abbildung 166 Vollständige IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-16 im Vergleich. 283

Abbildung 167 Vergrößerte Darstellung der IR-Spektren von frisch synthetisiertem (schwarz) und aktiviertem (rot) CFA-16 im Bereich von 2000 – 400 cm^{-1}. Die mit * markierten Banden sind charakteristisch für koordiniertes DMF. 283

Schemataverzeichnis

Schema 1[147] Syntheseschema und SBUs der MOFs CFA-2 und CFA-9; R: Phenyl. 34

Schema 2 Syntheseschema von 1,4-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl)-benzol. 78

Schema 3 Syntheseschema des Liganden H_2-tfpc über vier Stufen; a) $N_2H_4 \cdot H_2O$, EtOH, reflux, 15 h, 100 %; b) DHP, TsOH, CH_2Cl_2, reflux, 5 h, 51 %; c) n-BuLi, Trockeneis, 1 h -78 °C, 1h RT, THF, 71 %; d) HCl, MeOH, 2 h, reflux, 73 %..... 91

Schema 4 Syntheseschema von Cu(I)[CFA-4] und M[CFA-4]. 101

Schema 5 Syntheseschema von (Me_2NH_2)[CFA-13] und M[CFA-13]. 126

Schema 6 Syntheseschema von CFA-14..... 150

Schema 7 Syntheseschema von CFA-15..... 173

Schema 8 Syntheseschema von CFA-16..... 201

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Auswahl verschiedener Klassen zwei- und dreidimensionaler potentiell poröser Gerüstverbindungen. 6

Tabelle 2 Auswahl verschiedener funktioneller Gruppen zur Darstellung von MOFs (links) sowie mögliche bitopische Linker zur Konstruktion von MOF-Strukturen. 11

Tabelle 3 Liste verwendeter Feinchemikalien 64

Tabelle 4 Liste verwendeter Lösemittel 65

Tabelle 5 Liste verwendeter Gase 66

Tabelle 6 Liste verwendeter Feinchemikalien 71

Tabelle 7 Liste verwendeter Lösemittel 71

Tabelle 8 Liste verwendeter Gase 72

Tabelle 9 Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffatome in H_2-tfpb·2MeOH. 88

Tabelle 10 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von H_2-tfpb·2MeOH. 89

Tabelle 11 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von H_2-tfpc. 97

Tabelle 12 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $(Cu)^+[Cu_5(tfpb)_3]^- \cdot$ 4,75 DMF. 105

Tabelle 13 Molare Cu/Metall- Verhältnisse für die verschiedenen M[CFA-4]-Proben. 107

Tabelle 14 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $(Me_2NH_2)[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4 \cdot 3DMF] \cdot 2{,}25DMF$. 131

Tabelle 15 Molare Cu/Metall-Verhältnisse für die verschiedenen $M[Cu^I_3Cu^{II}_2(tfpc)_4]$ Proben. 132

Tabelle 16 BET-Oberflächen von verschiedenen CFA-13-Proben. 140

Tabelle 17 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von CFA-14. 156

Tabelle 18 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2 \cdot DMF$. 179

Tabelle 19 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $Cu^{II}_3(tfpc)_2(OH)_2$. 184

Tabelle 20 Sorptionswärmen verschiedener Gase in CFA-15. 189

Tabelle 21 Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von $Co_4(tfpc)_3(OH)_2 \cdot 4DMF$. 206

Tabelle 22 Bindungslängen und Bindungswinkel von H_2-tfpb. 231

Tabelle 23 Anisotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpb. 231

Tabelle 24 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpb 232

Tabelle 25 Bindungslängen und Bindungswinkel von H_2-tfpc 233

Tabelle 26 Wasserstoffbrücken in H_2-tfpc; Don: Donor; Hyd: Wasserstoff; Akz: Akzeptor. 233

Tabelle 27 Anisotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpc. 234
Tabelle 28 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von H_2-tfpc. 234
Tabelle 29 Anisotrope Temperaturfaktoren von Cu(I)[CFA-4]. 235
Tabelle 30 Bindungslängen (links) und Bindungswinkel (mitte und rechts) von Cu(I)[CFA-4]. 236
Tabelle 31 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von Cu(I)[CFA-4]. 238
Tabelle 32 EDX Daten von K[CFA-4]. 241
Tabelle 33 EDX Daten von Ca(0,5)[CFA-4]. 241
Tabelle 34 EDX Daten von Cs[CFA-4]. 241
Tabelle 35 Anisotrope Temperaturfaktoren von (Me_2NH_2)[CFA13]. 247
Tabelle 36 Bindungslängen in (Me_2NH_2)[CFA13]. 249
Tabelle 37 Bindungswinkel in (Me_2NH_2)[CFA13]. 250
Tabelle 38 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von (Me_2NH_2)[CFA13]. 252
Tabelle 39 EDX Daten von K[CFA-13]. 255
Tabelle 40 EDX Daten von Cs[CFA-13]. 255
Tabelle 41 Anisotrope Temperaturfaktoren von CFA-14. 260
Tabelle 42 Bindungslängen (links) und Bindungswinkel (Mitte und rechts) von CFA-14. 260
Tabelle 43 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von CFA-14. 260
Tabelle 44 Anisotrope Temperaturfaktoren von CFA-15. 264
Tabelle 45 Bindungslängen (links) und Bindungswinkel (mitte und rechts) von CFA-15. 264
Tabelle 46 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3$) von CFA-15. 265
Tabelle 47 Fraktionelle Atomkoordinaten von aktiviertem CFA-15. 266
Tabelle 48 Kartesische Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von aktiviertem CFA-15. 267
Tabelle 49 Bindungslängen von aktiviertem CFA-15. 267
Tabelle 50 Anisotrope Temperaturfaktoren von CFA-16. 277
Tabelle 51 Bindungslängen von CFA-16. 278
Tabelle 52 Bindungswinkel von CFA-16. 279
Tabelle 53 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von CFA-16. 280

Literaturverzeichnis

(1) Puppe, L., *Chem. unserer Zeit*, 1986, **20**, 117-127.

(2) Čejka, J.; Centi, G.; Perez-Pariente, J.; Roth, W. J., *Catal. Today*, 2012, **179**, 2-15.

(3) Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A., *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 3630-3649.

(4) Davis, M. E., *Nature*, 2002, **417**, 813-821.

(5) Moliner, M.; Martínez, C.; Corma , A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 3560-3579.

(6) Liu, S.-b.; Wu, J.-F.; Ma, L.-J.; Tsai, T.-C.; Wang, I., *J. Catal.*, 1991, **132**, 432-439.

(7) Hoff, T. C.; Thilakaratne, R.; Gardner, D. W.; Brown, R. C.; Tessonnier, J.-P., *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 20103-20113.

(8) Willhammar, T.; Burton, A. W.; Yun, Y.; Sun, J.; Afeworki, M.; Strohmaier, K. G.; Vroman, H.; Zou, X., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13570-13573.

(9) Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X., *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606-4655.

(10) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450-1459.

(11) Liu, B.; Smit, B., *Langmuir*, 2009, **25**, 5918-5926.

(12) Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2009, **106**, 20637-20640.

(13) Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Yoon, S. H.; Kim, D.; Kim, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 32-33.

(14) Saha, D.; Bao, Z.; Jia, F.; Deng, S., *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1820-1826.

(15) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., *Nature*, 1995, **378**, 703-706.

(16) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, 2003, **300**, 1127-1129.

(17) Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14176-14177.

(18) Liu, Y.; Eubank, J. F.; Cairns, A. J.; Eckert, J.; Kravtsov, V. C.; Luebke, R.; Eddaoudi, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3278-3283.

(19) He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B., *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5657-5678.

(20) He, Y.; Zhou, W.; Yildirim, T.; Chen, B., *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2735-2744.

(21) Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4995-5000.

(22) Liu, Y.; Eubank, J. F.; Cairns, A. J.; Eckert, J.; Kravtsov, V. C.; Luebke, R.; Eddaoudi, M., *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 3342-3347.

(23) Zhao, Z.; Ma, X.; Kasik, A.; Li, Z.; Lin, Y. S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 1102-1108.

(24) Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S., *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 1418-1421.

(25) Pan, L.; Parker, B.; Huang, X.; Olson, D. H.; Lee; Li, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4180-4181.

(26) Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1390-1393.

(27) Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H., *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5750-5765.

(28) Rogge, S. M. J.; Bavykina, A.; Hajek, J.; Garcia, H.; Olivos-Suarez, A. I.; Sepulveda-Escribano, A.; Vimont, A.; Clet, G.; Bazin, P.; Kapteijn, F.; Daturi, M.; Ramos-Fernandez, E. V.; Llabres i Xamena, F. X.; Van Speybroeck, V.; Gascon, J., *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3134-3184.

(29) Huang, Y.-B.; Liang, J.; Wang, X.-S.; Cao, R., *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 126-157.

(30) Doonan, C. J.; Sumby, C. J., *CrystEngComm*, 2017, **19**, 4044-4048.

(31) Zhu, X.; Zheng, H.; Wei, X.; Lin, Z.; Guo, L.; Qiu, B.; Chen, G., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1276-1278.

(32) Yu, Y.; Zhang, X.-M.; Ma, J.-P.; Liu, Q.-K.; Wang, P.; Dong, Y.-B., *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1444-1446.

(33) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K., *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3242-3285.

(34) Hao, Z.; Song, X.; Zhu, M.; Meng, X.; Zhao, S.; Su, S.; Yang, W.; Song, S.; Zhang, H., *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11043-11050.

(35) Ma, D.; Li, B.; Zhou, X.; Zhou, Q.; Liu, K.; Zeng, G.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8964-8966.

(36) Xiao, Y.; Cui, Y.; Zheng, Q.; Xiang, S.; Qian, G.; Chen, B., *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5503-5505.

(37) Sun, L.; Campbell, M. G.; Dincă, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 3566-3579.

(38) Sheberla, D.; Bachman, J. C.; Elias, J. S.; Sun, C.-J.; Shao-Horn, Y.; Dincă, M., *Nature Materials*, 2016, **16**, 220-224.

(39) Talin, A. A.; Centrone, A.; Ford, A. C.; Foster, M. E.; Stavila, V.; Haney, P.; Kinney, R. A.; Szalai, V.; El Gabaly, F.; Yoon, H. P.; Léonard, F.; Allendorf, M. D., *Science*, 2014, **343**, 66-69.

(40) Sun, L.; Campbell, M. G.; Dincă, M., *Angew. Chem.*, 2016, **128**, 3628-3642.

(41) Pan, L.; Sander, M. B.; Huang, X.; Li, J.; Smith, M.; Bittner, E.; Bockrath, B.; Johnson, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1308-1309.

(42) Pachfule, P.; Banerjee, R. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; MacGillivray, L. R., Lukehart, C. M., Eds.; John Wiley & Sons Ltd: United Kingdom, 2014, p 85-98.

(43) Noro, S.-i.; Nakamura, T., *NPG Asia Mater.*, 2017, **9**, e433.

(44) Tonigold, M.; Lu, Y.; Bredenkötter, B.; Rieger, B.; Bahnmüller, S.; Hitzbleck, J.; Langstein, G.; Volkmer, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7546-7550.

(45) Tonigold, M.; Lu, Y.; Mavrandonakis, A.; Puls, A.; Staudt, R.; Möllmer, J.; Sauer, J.; Volkmer, D., *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 8671-8695.

(46) Biswas, S.; Grzywa, M.; Nayek, H. P.; Dehnen, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2009, 6487-6495.

(47) Fritzsche, J., *Neue kupferhaltige Metall-organische Gerüstverbindungen*, Master Thesis, Universität Augsburg, 2014.

(48) Denysenko, D.; Grzywa, M.; Tonigold, M.; Streppel, B.; Krkljus, I.; Hirscher, M.; Mugnaioli, E.; Kolb, U.; Hanss, J.; Volkmer, D., *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 1837-1848.

(49) Denysenko, D.; Grzywa, M.; Jelic, J.; Reuter, K.; Volkmer, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 5832-5836.

(50) Tonigold, M.; Lu, Y.; Bredenkötter, B.; Rieger, B.; Bahnmüller, S.; Hitzbleck, J.; Langstein, G.; Volkmer, D., *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 7682-7687.

(51) Denysenko, D.; Grzywa, M.; Jelic, J.; Reuter, K.; Volkmer, D., *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 5942-5946.

(52) Que Jr, L.; Tolman, W. B., *Nature*, 2008, **455**, 333-340.

(53) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E., *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2563-2606.

(54) Sing, K. S. W. In *Pure Appl. Chem.* 1985; Vol. 57, p 603-619.

(55) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, 2002, **295**, 469-472.

(56) An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 38-39.

(57) Tran, L. D.; Feldblyum, J. I.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., *Langmuir*, 2015, **31**, 2211-2217.

(58) Wang, X.-S.; Ma, S.; Sun, D.; Parkin, S.; Zhou, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16474-16475.

(59) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature*, 1999, **402**, 276-279.

(60) Chae, H. K.; Siberio-Pérez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Nature*, 2004, **427**, 523-527.

(61) Mantion, A.; Massüger, L.; Rabu, P.; Palivan, C.; McCusker, L. B.; Taubert, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2517-2526.

(62) Zhao, H.; Li, X.; Li, L.; Wang, R., *Small*, 2015, **11**, 3642-3647.

(63) Duan, J.; Higuchi, M.; Krishna, R.; Kiyonaga, T.; Tsutsumi, Y.; Sato, Y.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S., *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 660-666.

(64) Liu, J.; Lukose, B.; Shekhah, O.; Arslan, H. K.; Weidler, P.; Gliemann, H.; Bräse, S.; Grosjean, S.; Godt, A.; Feng, X.; Müllen, K.; Magdau, I.-B.; Heine, T.; Wöll, C., *Sci Rep*, 2012, **2**, 921.

(65) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**, 10186-10191.

(66) Liu, Y.; Kravtsov, V. C.; Larsen, R.; Eddaoudi, M., *Chem. Commun.*, 2006, 1488-1490.

(67) Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Michail, D. M.; Robson, R., *Nature*, 1994, **369**, 727-729.

(68) Hoskins, B. F.; Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5962-5964.

(69) Hoskins, B. F.; Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546-1554.

(70) Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S., *Nature*, 1995, **374**, 792-795.

(71) Venkataraman, D.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Moore, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11600-11601.

(72) Subramanian, S.; Zaworotko, M. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 2127-2129.

(73) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1725-1727.

(74) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., *Science*, 1999, **283**, 1148-1150.

(75) Ma, X.; Peng, S.; Li, W.; Liu, H.; Chen, Y., *CrystEngComm*, 2018, **20**, 407-411.

(76) Mazaj, M.; Cendak, T.; Buscarino, G.; Todaro, M.; Zabukovec Logar, N., *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 22305-22315.

(77) Bristow, J. K.; Butler, K. T.; Svane, K. L.; Gale, J. D.; Walsh, A., *J. Mater. Chem. A,* 2017, **5**, 6226-6232.

(78) Zhou, Q.; Lei, M.; Li, J.; Liu, Y.; Zhao, K.; Zhao, D., *Microchim Acta,* 2017, **184**, 1029-1036.

(79) Zhang, J.-P.; Zhang, Y.-B.; Lin, J.-B.; Chen, X.-M., *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1001-1033.

(80) Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R., *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1311-1319.

(81) Irving, H.; Williams, R. J. P., *Nature,* 1948, **162**, 746-747.

(82) Irving, H.; Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 1953, 3192-3210.

(83) Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10678-10679.

(84) Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533-3539.

(85) Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8239-8247.

(86) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., *Nature,* 2003, **423**, 705-714.

(87) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1504-1518.

(88) Schoedel, A.; Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 12466-12535.

(89) Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 281-284.

(90) Pettinari, C.; Tăbăcaru, A.; Boldog, I.; Domasevitch, K. V.; Galli, S.; Masciocchi, N., *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5235-5245.

(91) Jeong, S.; Song, X.; Jeong, S.; Oh, M.; Liu, X.; Kim, D.; Moon, D.; Lah, M. S., *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12133-12140.

(92) Ruan, C.-Z.; Wen, R.; Liang, M.-X.; Kong, X.-J.; Ren, Y.-P.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S., *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 7587-7591.

(93) Allendorf, M. D.; Stavila, V., *CrystEngComm*, 2015, **17**, 229-246.

(94) Dietzel, P. D. C.; Blom, R.; Fjellvåg, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 3624-3632.

(95) Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10870-10871.

(96) Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M., *Science*, 2012, **336**, 1018-1023.

(97) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J., *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626-636.

(98) Ameloot, R.; Stappers, L.; Fransaer, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E., *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2580-2582.

(99) Martinez Joaristi, A.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F.; Gascon, J., *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 3489-3498.

(100) Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Junk, P. C., *RSC Adv.*, 2014, **4**, 47894-47898.

(101) Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X., *Chem. Commun.*, 2008, 3642-3644.

(102) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L., *CrystEngComm*, 2006, **8**, 211-214.

(103) Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S. L., *Angew. Chem.*, 2010, **122**, 4008-4011.

(104) Singh, N. K.; Hardi, M.; Balema, V. P., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 972-974.

(105) Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3916-3919.

(106) Millange, F.; Serre, C.; Ferey, G., *Chem. Commun.*, 2002, 822-823.

(107) Ma, S.; Sun, D.; Simmons, J. M.; Collier, C. D.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1012-1016.

(108) Hermes, S.; Schroder, F.; Amirjalayer, S.; Schmid, R.; Fischer, R. A., *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2464-2472.

(109) Babarao, R.; Hu, Z.; Jiang, J.; Chempath, S.; Sandler, S. I., *Langmuir*, 2007, **23**, 659-666.

(110) Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T., *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3029-3035.

(111) Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5666-5667.

(112) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294-1314.

(113) Thomas, K. M., *Dalton Trans.*, 2009, 1487-1505.

(114) Hu, Y. H.; Zhang, L., *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E117-E130.

(115) Kaye, S. S.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6506-6507.

(116) Panella, B.; Hirscher, M.; Pütter, H.; Müller, U., *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 520-524.

(117) Dailly, A.; Vajo, J. J.; Ahn, C. C., *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 1099-1101.

(118) Furukawa, H.; Miller, M. A.; Yaghi, O. M., *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3197-3204.

(119) Zhuang, J.-L.; Ceglarek, D.; Pethuraj, S.; Terfort, A., *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1442-1447.

(120) Ameloot, R.; Gobechiya, E.; Uji-i, H.; Martens, J. A.; Hofkens, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E., *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 2685-2688.

(121) Bosch, M.; Zhang, M.; Zhou, H.-C., *Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks*, 2014; Vol. 2014.

(122) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S., *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575-10612.

(123) Senkovska, I.; Kaskel, S., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **112**, 108-115.

(124) Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E., *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 7353-7363.

(125) Pérez-Mayoral, E.; Čejka, J., *ChemCatChem*, 2011, **3**, 157-159.

(126) Peterson, G. W.; Wagner, G. W.; Balboa, A.; Mahle, J.; Sewell, T.; Karwacki, C. J., *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13906-13917.

(127) Guo, H.; Zhu, G.; Hewitt, I. J.; Qiu, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1646-1647.

(128) Mao, Y.; shi, L.; Huang, H.; Cao, W.; Li, J.; Sun, L.; Jin, X.; Peng, X., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5666-5668.

(129) Davydovskaya, P.; Ranft, A.; Lotsch, B. V.; Pohle, R., *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 6948-6958.

(130) Kreno, L. E.; Hupp, J. T.; Van Duyne, R. P., *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 8042-8046.

(131) Munch, A. S.; Mertens, F. O. R. L., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10228-10234.

(132) Krawiec, P.; Kramer, M.; Sabo, M.; Kunschke, R.; Fröde, H.; Kaskel, S., *Adv. Eng. Mater.*, 2006, **8**, 293-296.

(133) Ma, S.; Simmons, J. M.; Sun, D.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5263-5268.

(134) Schmieder, P.; Grzywa, M.; Denysenko, D.; Hambach, M.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 13060-13070.

(135) Teufel, J.; Oh, H.; Hirscher, M.; Wahiduzzaman, M.; Zhechkov, L.; Kuc, A.; Heine, T.; Denysenko, D.; Volkmer, D., *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 635-639.

(136) Sastre, G.; van den Bergh, J.; Kapteijn, F.; Denysenko, D.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 9612-9619.

(137) Denysenko, D.; Werner, T.; Grzywa, M.; Puls, A.; Hagen, V.; Eickerling, G.; Jelic, J.; Reuter, K.; Volkmer, D., *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1236-1238.

(138) Soleimani-Dorcheh, A.; Dinnebier, R. E.; Kuc, A.; Magdysyuk, O.; Adams, F.; Denysenko, D.; Heine, T.; Volkmer, D.; Donner, W.; Hirscher, M., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2012, **14**, 12892-12897.

(139) Schmieder, P.; Denysenko, D.; Grzywa, M.; Magdysyuk, O.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 13853-13862.

(140) Schmieder, P., *Synthese und Charakterisierung neuer Metall organischer Gerüstverbindungen mit Bis 1,2,3 triazolat Liganden*, Doctoral Thesis, Universität Augsburg, 2016.

(141) Grzywa, M.; Ge; Denysenko, D.; Bredenkotter, B.; Gschwind, F.; Fromm, K. M.; Nitek, W.; Klemm, E.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 6909-6921.

(142) Zhang, J.-P.; Kitagawa, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 907-917.

(143) Kivi, C. E.; Song, D., *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 17087-17090.

(144) Zhang, J.-P.; Horike, S.; Kitagawa, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 889-892.

(145) He, J.; Yin, Y.-G.; Wu, T.; Li, D.; Huang, X.-C., *Chem. Commun.*, 2006, 2845-2847.

(146) Tu, B.; Pang, Q.; Xu, H.; Li, X.; Wang, Y.; Ma, Z.; Weng, L.; Li, Q., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 7998-8007.

(147) Grzywa, M.; Denysenko, D.; Schaller, A.; Kalytta-Mewes, A.; Volkmer, D., *CrystEngComm*, 2016, **18**, 7883-7893.

(148) Wang, J. H.; Li, M.; Li, D., *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 12004-12008.

(149) Procopio, E. Q.; Fukushima, T.; Barea, E.; Navarro, J. A. R.; Horike, S.; Kitagawa, S., *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 13117-13125.

(150) Hans Wedepohl, K., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, **59**, 1217-1232.

(151) Doebele, M., *Entwicklung neuer Linker und fluorierender Spaltungsmethoden zur diversitätsorientierten Darstellung von Organofluorverbindungen*; Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, 2012.

(152) Guth, J. L.; Kessler, H.; Higel, J. M.; Lamblin, J. M.; Patarin, J.; Seive, A.; Chezeau, J. M.; Wey, R., In *Zeolite Synthesis*; American Chemical Society, 1989; Vol. 398, p 176-195.

(153) Peikert, K.; Hoffmann, F.; Fröba, M., *CrystEngComm*, 2015, **17**, 353-360.

(154) Watson, W. J., *Organic Process Research & Development*, 2006, **10**, 1314-1314.

(155) Fried, J.; Sabo, E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1455-1456.

(156) Jeschke, P., *ChemBioChem*, 2004, **5**, 570-589.

(157) Böhm, H.-J.; Banner, D.; Bendels, S.; Kansy, M.; Kuhn, B.; Müller, K.; Obst-Sander, U.; Stahl, M., *ChemBioChem*, 2004, **5**, 637-643.

(158) Ismail, F. M. D., *J. Fluorine Chem.*, 2002, **118**, 27-33.

(159) Serre, C., *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 6152-6154.

(160) Serre, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 6048-6050.

(161) Noro, S.-i.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Seki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 2081-2084.

(162) Cadiau, A.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M., *Science*, 2016, **353**, 137-140.

(163) Noro, S.-i.; Kitaura, R.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Ishii, T.; Matsuzaka, H.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2568-2583.

(164) Jang, M.; Yamaguchi, T.; Ohara, K.; Kawano, M.; Fujita, M., *Chem. Asian J.*, 2009, **4**, 1524-1526.

(165) Deria, P.; Mondloch, J. E.; Tylianakis, E.; Ghosh, P.; Bury, W.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16801-16804.

(166) Decoste, J. B.; Peterson, G. W.; Smith, M. W.; Stone, C. A.; Willis, C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1486-1489.

(167) Yang, C.; Wang, X.; Omary, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15454-15455.

(168) Yang, C.; Kaipa, U.; Mather, Q. Z.; Wang, X.; Nesterov, V.; Venero, A. F.; Omary, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18094-18097.

(169) Pachfule, P.; Chen, Y.; Jiang, J.; Banerjee, R., *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 688-694.

(170) Chen, Q.; Lin, J.-B.; Xue, W.; Zeng, M.-H.; Chen, X.-M., *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2321-2328.

(171) Zhang, D.-S.; Chang, Z.; Li, Y.-F.; Jiang, Z.-Y.; Xuan, Z.-H.; Zhang, Y.-H.; Li, J.-R.; Chen, Q.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H., *Sci Rep*, 2013, **3**, 3312.

(172) Hulvey, Z.; Falcao, E. H. L.; Eckert, J.; Cheetham, A. K., *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 4307-4309.

(173) Santra, A.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Bharadwaj, P. K., *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 7358-7366.

(174) Hulvey, Z.; Sava, D. A.; Eckert, J.; Cheetham, A. K., *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 403-405.

(175) Chen, T.-H.; Popov, I.; Zenasni, O.; Daugulis, O.; Miljanić, O. Š., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6846-6848.

(176) Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemnolonski, L. R.; Heddy, R.; Li, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 616-619.

(177) Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemnolonski, L. R.; Heddy, R.; Li, J., *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 632-635.

(178) Platero-Prats, A. E.; de la Peña-O'Shea, V. A.; Snejko, N.; Monge, Á.; Gutiérrez-Puebla, E., *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 11632-11640.

(179) Hou, L.; Shi, W.-J.; Wang, Y.-Y.; Guo, Y.; Jin, C.; Shi, Q.-Z., *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5464-5466.

(180) Kasai, K.; Aoyagi, M.; Fujita, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2140-2141.

(181) Miyasaka, H., *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 248-257.

(182) Moghadam, P. Z.; Ivy, J. F.; Arvapally, R. K.; dos Santos, A. M.; Pearson, J. C.; Zhang, L.; Tylianakis, E.; Ghosh, P.; Oswald, I. W. H.; Kaipa, U.; Wang, X.; Wilson, A. K.; Snurr, R. Q.; Omary, M. A., *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 3989-4000.

(183) Pachfule, P.; Chen, Y.; Sahoo, S. C.; Jiang, J.; Banerjee, R., *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 2908-2916.

(184) Chen, T.-H.; Popov, I.; Kaveevivitchai, W.; Chuang, Y.-C.; Chen, Y.-S.; Jacobson, A. J.; Miljanić, O. Š., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 13902-13906.

(185) Chen, T.-H.; Popov, I.; Kaveevivitchai, W.; Chuang, Y.-C.; Chen, Y.-S.; Jacobson, A. J.; Miljanić, O. Š., *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 14108-14112.

(186) Harris, D. C., *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*; 8. Auflage ed.; Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2014.

(187) Gerus, I. I.; Mironetz, R. X.; Kondratov, I. S.; Bezdudny, A. V.; Dmytriv, Y. V.; Shishkin, O. V.; Starova, V. S.; Zaporozhets, O. A.; Tolmachev, A. A.; Mykhailiuk, P. K., *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 47-56.

(188) Maspero, A.; Giovenzana, G. B.; Monticelli, D.; Tagliapietra, S.; Palmisano, G.; Penoni, A., *J. Fluorine Chem.*, 2012, **139**, 53-57.

(189) Rodríguez-Franco, M. a. I.; Dorronsoro, I.; Hernández-Higueras, A. I.; Antequera, G., *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 863-865.

(190) Fritzsche, J.; Grzywa, M.; Denysenko, D.; Bon, V.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 6745-6755.

(191) Kadish, K. M.; Anderson, J. E. In *Pure Appl. Chem.* 1987; Vol. 59, p 703-714.

(192) Fritzsche, J.; Denysenko, D.; Grzywa, M.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 14907-14915.

(193) Fritzsche, J.; Grzywa, M.; Denysenko, D.; Reschke, S.; Sugimoto, K.; Krug von Nidda, H. A.; Schmidtner, D.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 12750-12758.

(194) Fritzsche, J.; Ettlinger, R.; Grzywa, M.; Jantz, S. G.; Kalytta-Mewes, A.; Bunzen, H.; Höppe, H. A.; Volkmer, D., *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15236-15246.

(195) Lin, Q.; Meloni, D.; Pan, Y.; Xia, M.; Rodgers, J.; Shepard, S.; Li, M.; Galya, L.; Metcalf, B.; Yue, T.-Y.; Liu, P.; Zhou, J., *Org. Lett.*, 2009, **11**, 1999-2002.

(196) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme Verlag, Stuttgart, 2011.

(197) Kleinwächter, M.; Vendier, L.; Dinoi, C.; Etienne, M., *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10102-10105.

(198) Spek, A., *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2015, **71**, 9-18.

(199) Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V., *Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects*, 2001, **187**, 11-21.

(200) Dias, H. V. R.; Lu, H.-L., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5380-5382.

(201) Dias, H. V. R.; Kim, H.-J., *Organometallics*, 1996, **15**, 5374-5379.

(202) Fujisawa, K.; Ono, T.; Ishikawa, Y.; Amir, N.; Miyashita, Y.; Okamoto, K.-i.; Lehnert, N., *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 1698-1713.

(203) Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J., *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3625-3648.

(204) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A., In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, p 69-115.

(205) Gong, Y.-N.; Jiang, L.; Lu, T.-B., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 11113-11115.

(206) Gole, B.; Bar, A. K.; Mukherjee, P. S., *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12137-12139.

(207) Zhang, S.-R.; Du, D.-Y.; Qin, J.-S.; Bao, S.-J.; Li, S.-L.; He, W.-W.; Lan, Y.-Q.; Shen, P.; Su, Z.-M., *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 3589-3594.

(208) Jackson, S. L.; Rananaware, A.; Rix, C.; Bhosale, S. V.; Latham, K., *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 3067-3071.

(209) Lever, A. B. P., *Inorganic electronic spectroscopy*; Elsevier, Amsterdam, 1984.

(210) Sheldrick, G., *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2008, **64**, 112-122.

(211) Sheldrick, G., *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2015, **71**, 3-8.

(212) Ehlert, M. K.; Storr, A.; Summers, D. A.; Thompson, R. C., *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 491-498.

(213) Bronner, C.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W., *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8659-8661.

(214) Lago, A. B.; Carballo, R.; Rodríguez-Hermida, S.; Vázquez-López, E. M., *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3096-3109.

(215) Blight, B. A.; Stewart, A. F.; Wang, N.; Lu, J.-s.; Wang, S., *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 778-780.

(216) Reger, D. L.; Debreczeni, A.; Reinecke, B.; Rassolov, V.; Smith, M. D.; Semeniuc, R. F., *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 8911-8924.

(217) Melník, M.; Dunaj-Jurčo, M.; Handlovič, M., *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **86**, 185-190.

(218) Grzywa, M.; Bredenkötter, B.; Denysenko, D.; Spirkl, S.; Nitek, W.; Volkmer, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 1461-1471.

(219) Choi, H.-S.; Suh, M. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6865-6869.

(220) Yang, S.; Lin, X.; Lewis, W.; Suyetin, M.; Bichoutskaia, E.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; Allan, D. R.; Rizkallah, P. J.; Hubberstey, P.; Champness, N. R.; Mark Thomas, K.; Blake, A. J.; Schröder, M., *Nat Mater*, 2012, **11**, 710-716.

(221) Karra, J. R.; Walton, K. S., *Langmuir*, 2008, **24**, 8620-8626.

(222) Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Kongshaug, K. O.; Bordiga, S., *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1337-1346.

(223) Kim, H. K.; Yun, W. S.; Kim, M.-B.; Kim, J. Y.; Bae, Y.-S.; Lee, J.; Jeong, N. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 10009-10015.

(224) Schmidtner, D., *Versuche zur Synthese neuer Metall-organischer Gerüstverbindungen (MOFs) mit perfluorierten Pyrazolat-Linkern*, Bachelor Thesis, Universität Augsburg, 2015.

(225) Heering, C.; Boldog, I.; Vasylyeva, V.; Sanchiz, J.; Janiak, C., *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9757-9768.

(226) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R., *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724-781.

(227) Demessence, A.; D'Alessandro, D. M.; Foo, M. L.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8784-8786.

(228) McDonald, T. M.; D'Alessandro, D. M.; Krishna, R.; Long, J. R., *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2022-2028.

(229) Cornu, D.; Guesmi, H.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H., *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 6645-6654.

(230) Stark, J. V.; Park, D. G.; Lagadic, I.; Klabunde, K. J., *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1904-1912.

(231) Menezes, A. O.; Silva, P. S.; Padrón Hernández, E.; Borges, L. E. P.; Fraga, M. A., *Langmuir*, 2010, **26**, 3382-3387.

(232) Kwon, H.-K.; Park, D. G., *B. Kor. Chem. Soc.*, 2009, **30**, 2567-2573.

(233) Fisher, M. E., *Am. J. Phys.*, 1964, **32**, 343-346.

(234) Abragam, A.; Bleaney, B., *Electron paramagnetic resonance of transition ions*; Oxford : Clarendon press, 1970.

(235) Kurmoo, M., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1353-1379.

(236) Krug von Nidda, H. A.; Svistov, L. E.; Eremin, M. V.; Eremina, R. M.; Loidl, A.; Kataev, V.; Validov, A.; Prokofiev, A.; Aßmus, W., *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 134445.

(237) Büttgen, N.; Krug von Nidda, H. A.; Svistov, L. E.; Prozorova, L. A.; Prokofiev, A.; Aßmus, W., *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 014440.

(238) Abbasi, A.; Tarighi, S.; Badiei, A., *Transition Met. Chem.*, 2012, **37**, 679-685.

(239) Fu, Z.-Y.; Wu, X.-T.; Dai, J.-C.; Hu, S.-M.; Du, W.-X.; Zhang, H.-H.; Sun, R.-Q., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **2002**, 2730-2735.

(240) López, C.; Costa, R.; Illas, F.; de Graaf, C.; Turnbull, M. M.; Landee, C. P.; Espinosa, E.; Mata, I.; Molins, E., *Dalton Trans.*, 2005, 2322-2330.

(241) Sorrell, T. N.; O'Connor, C.; Anderson, O. P.; Reibenspies, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 4199-4206.

(242) J. Boxwell, C.; Bhalla, R.; Cronin, L.; S. Turner, S.; H. Walton, P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2449-2450.

(243) Porter, L. C.; Doedens, R. J., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1006-1010.

(244) Yawney, D. B. W.; Moreland, J. A.; Doedens, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1164-1170.

(245) Meenakumari, S.; Chakravarty, A. R., *Polyhedron*, 1993, **12**, 347-349.

(246) Altomare, A.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R.; Corriero, N.; Falcicchio, A., *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 1231-1235.

(247) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. In *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* 2014; Vol. 229, p 345.

(248) Dunne, J. A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L., *Langmuir*, 1996, **12**, 5896-5904.

(249) Bae, Y.-S.; Snurr, R. Q., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **132**, 300-303.

(250) Schlapbach, L.; Züttel, A., *Nature*, 2001, **414**, 353-358.

(251) Kauffman, K.; T. Culp, J.; L. Goodman, A.; Matranga, C., *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 1857-1866.

(252) La Manna, P.; Di Giambattista, I.; Brasiello, A.; Scherillo, G.; Musto, P.; Mensitieri, G., *Chem. Eng. Trans.*, 2017, **57**, 1165-1170.

(253) Kim, D.; Park, J.; Kim, Y. S.; Lah, M. S., *Sci Rep*, 2017, **7**, 41447.

(254) Miller, S. R.; Alvarez, E.; Fradcourt, L.; Devic, T.; Wuttke, S.; Wheatley, P. S.; Steunou, N.; Bonhomme, C.; Gervais, C.; Laurencin, D.; Morris, R. E.; Vimont, A.; Daturi, M.; Horcajada, P.; Serre, C., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7773-7775.

(255) Harding, J. L.; Reynolds, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3330-3333.

(256) Butler, A. R.; Williams, D. L. H., *Chem. Soc. Rev.*, 1993, **22**, 233-241.

(257) Zhu, H.; Ka, B.; Murad, F., *World J. Surg.*, 2007, **31**, 624-631.

(258) Yang, T.; Zelikin, A. N.; Chandrawati, R., *Adv. Sci.*, 2018, **5**, 1701043.

(259) Denysenko, D.; Volkmer, D., *Faraday Discuss.*, 2017, **201**, 101-112.

(260) Sarma, M.; Mondal, B., *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3206-3212.

(261) Wright, A. M.; Wu, G.; Hayton, T. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14336-14337.

(262) Nobuko, T.; Qiang, X., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75**, 1861-1862.

(263) Concepción, P.; Boronat, M.; Millán, R.; Moliner, M.; Corma, A., *Top. Catal.*, 2017, **60**, 1653-1663.

(264) Zhang, R.; McEwen, J.-S.; Kollár, M.; Gao, F.; Wang, Y.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F., *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 4093-4105.

(265) Xu, X.-Y.; Chen, Q.-C.; Yu, Y.-D.; Huang, X.-C., *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 75-82.

(266) Shankar, K.; Baruah, J. B., *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 3038-3044.

(267) Ferrando-Soria, J.; Khajavi, H.; Serra-Crespo, P.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Julve, M.; Lloret, F.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E., *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 5625-5629.

(268) Maheshwaran, D.; Nagendraraj, T.; Manimaran, P.; Ashokkumar, B.; Kumar, M.; Mayilmurugan, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 1007-1016.

(269) Tadashi, T.; Naohiko, H.; Michio, N.; Yoneichiro, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 1214-1219.

(270) Lee, D. Y.; Lim, I.; Shin, C. Y.; Patil, S. A.; Lee, W.; Shrestha, N. K.; Lee, J. K.; Han, S.-H., *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 22669-22676.

(271) Wang, X. X.; Yu, B.; Van Hecke, K.; Cui, G. H., *RSC Adv.*, 2014, **4**, 61281-61289.

(272) Werner, T. W.; Reschke, S.; Bunzen, H.; von Nidda, H.-A. K.; Deisenhofer, J.; Loidl, A.; Volkmer, D., *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 1053-1060.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Dirk Volkmer** für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl zu schreiben. Nach der Bachelor- und Masterarbeit geht mit dieser Doktorarbeit ein langer gemeinsamer Weg zu Ende. Danke für das entgegengebrachte Vertrauen, die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung auf dem Weg zur „echten“ Chemikerin und die vielen konstruktiven Gespräche in den Kleingruppen. Danke auch für die Möglichkeit der Konferenzteilnahme auf der NANOPOROUS MATERIALS – NANO8 in Ottawa, auf der ich viele Erfahrungen und Inspirationen sammeln konnte.

Herrn **Prof. Dr. Achim Wixforth** danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Der nächste, den ich auf diesem Weg unbedingt danken möchte ist **Dr. Dmytro Denysenko**. Lieber Dmytro, danke, dass du mich seit meiner Bachelorarbeit an die Hand genommen hast und immer ein offenes Ohr für meine Fragen hattest. Ich bin sehr froh, dass du mich während meiner Zeit am Lehrstuhl begleitet und unterstützt hast. Ich hoffe es geht dir gut, dort wo du jetzt bist.

Ein besonderer Dank gilt auch meinem ehemaligen Laborkollegen **Dr. Maciej Grzywa**. Danke für das angenehme und freundliche Zusammenleben im Labor und natürlich auch für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen. Besonders Danke ich dir auch für deine Unterstützung über deine Zeit an der Universität Augsburg hinaus bis zur Abgabe dieser Arbeit.

Ich danke all meinen (ehemaligen) Kollegen des **Lehrstuhls für Festkörperchemie** für das angenehme Klima am Lehrstuhl, die gute Laune und die netten Gespräche. Mein Besonderer Dank gilt hierbei meiner Bürokollegin Helli sowie Katha, Romy und Rutzi für die gebildeten Freundschaften über die Uni hinaus und für die vielen lustigen Gespräche während den Mittags- oder Kaffeepausen. Björn, Andreas, Romy, Silke, Helli und Hana möchte ich für die Einweisung in verschiedenste Gerätschaften sowie für die Durchführung von NMR-, TG-MS, BET-, EDX und ESI-MS Messungen danken.

Vielen Dank an **Prof. Dr. Stefan Kaskel**, **Dr. Irena Senkovska** und **Dr. Volodymyr Bon** von der TU Dresden sowie an **Kunihisa Sugimoto** vom Spring-8 für die durchge-

führten Synchrotronmessungen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei **Stephan Reschke** und **Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda** vom Lehrstuhl für Experimentalphysik V sowie bei **Stephan Jantz** und **Prof. Dr. Henning Höppe** für die Durchführung und Auswertung der magnetischen Messungen bzw. der Röntgenstrukturanalyse von H_2-tfpc und die nette Zusammenarbeit bei den gemeinsamen Publikationen bedanken.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich **Dr. Dr. Dr. Dr. Horst** aussprechen. Lieber Hambi-Bambi, lieber Philli, lieber Sebi und lieber Spirkules (alphabetisch geordnet, dass sich niemand bevorzugt fühlt ☺), es ist toll, Freunde wie euch zu haben. Die gemeinsame Zeit an der Uni war zwar schön, aber ich bin mir sicher, dass sie außerhalb der Uni noch schöner wird. Jetzt geht der Spaß erst richtig los.

Danke an die fleißigen Korrekturleser, Fehlersucher und Kommasetzer dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt meiner **Familie** und vor Allem meiner **Mama**. Ihr alle habt mich auf meinem langen Bildungsweg begleitet und unterstützt. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Zu guter Letzt und ganz besonders bedanke ich mich bei dir, **Sebastian**, für dein Beitragen zum Gelingen dieser Arbeit, für deine Unterstützung und Motivation und dafür, dass du an meiner Seite bist.

Publikationen, Workshop- und Konferenzteilnahmen

Publikationen:

1. J. Fritzsche, M. Grzywa, D. Denysenko, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel und D. Volkmer:

"CFA-4 - a fluorinated metal-organic framework with exchangeable interchannel cations",

Dalton Transactions, 2017, *46,* 6745-6755, DOI: 10.1039/c7dt00582b.

2. J. Fritzsche, D. Denysenko, M. Grzywa und D. Volkmer:

"CFA-13 – a bifunctional perfluorinated metal-organic framework featuring active Cu(I) and Cu(II) sites",

Dalton Transactions, 2017, *46,* 14907-14915, DOI: 10.1039/c7dt02512b.

3. J. Fritzsche, M. Grzywa, D. Denysenko, S. Reschke, K. Sugimoto, H.-A. Krug von Nidda, D. Schmidtner und D. Volkmer:

"CFA-14 – a perfluorinated metal-organic framework with linear 1-D Co^{II}-chains showing temperature dependent spin-chain magnetic ordering",

Dalton Transactions, 2018, *47,* 12750-12758, DOI: 10.1039/c8dt02841a.

4. J. Fritzsche, R. Ettlinger, M. Grzywa, S. G. Jantz, A. Kalytta-Mewes, H. Bunzen, H. A. Höppe und D. Volkmer:

"CFA-15 – a perfluorinated metal-organic framework with linear 1-D Cu^{II}-chains containing accessible unsaturated, reactive metal centres",

Dalton Transactions, 2019, *48,* 15236-15246, DOI: 10.1039/c9dt02133g.

Workshop- und Konferenzteilnahmen:

1. M. Grzywa, J. Fritzsche und D. Volkmer

“Cu(I)-Pyrazolate MOFs: Balancing Framework Stability and Reactivity“,

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

2. J. Fritzsche

“CFA-4: Synthesis and Characterization of a novel fluorinated metal-organic framework”,

16th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, 17. – 21. Oktober 2015, Lichtenfels.

3. J. Fritzsche und D. Volkmer

“Fluorous Metal-Organic Frameworks (FMOFs) as Materials for the Activation of Small Molecules and for Potential Sensor Applications”,

8th International Symposium on NANOPOROUS MATERIALS – NANO-8, 9. – 12. Juli 2017, Ottawa/CA.