



**Immobilisierung von Übergangsmetall-Salzen in
metallorganischen Gerüstverbindungen
sowie Synthese und Charakterisierung neuer
metallorganischer Gerüstverbindungen**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte

**Dissertation
(D 386)**

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Thomas Philippi

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
Kaiserslautern 2014

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 24.07.2014

Dekan: Prof. Dr. C. van Wüllen

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Kubik

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2007 bis Dezember 2011 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. S. Ernst für die interessante Themenstellung, die freundliche Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Herrn Prof. Dr. S. Kubik danke ich für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern für die gute Zusammenarbeit, die freundliche Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

I	Inhaltsverzeichnis	
1.	Einleitung	1
2.	Literaturübersicht	4
2.1.	Metallorganische Gerüstverbindungen	4
2.1.1.	Geschichtliches	4
2.1.2.	Struktureller Aufbau von metallorganischen Gerüstverbindungen	8
2.1.3.	MOF-5 und die IRMOF-Reihe	10
2.1.4.	MIL-101	14
2.1.5.	MIL-53	16
2.1.6.	DUT-5	17
2.1.7.	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	17
2.1.8.	UiO-66 und UiO-67	19
2.2.	Katalyse.....	20
2.2.1.	Definitionen	20
2.2.2.	Wirt/Gast-Chemie und die Anwendung in der Heterogenen Katalyse	20
2.3.	Schiffsche Basen („Salene“)	22
2.4.	Immobilisierungsmethoden.....	28
2.4.1.	Allgemeines	28
2.4.2.	Immobilisierung von Salenen in metallorganischen Gerüstverbindungen	31
2.5.	Adsorption.....	37
2.5.1.	Allgemeines	37
2.5.2.	Modelle zur Interpretation der Adsorptionsisothermen	43
2.5.2.1.	Das Henry-Modell.....	43

Inhaltsverzeichnis

2.5.2.2. Das Langmuir-Modell.....	44
2.5.2.3. Das Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Modell.....	45
2.5.2.4. Das Freundlich-Modell	47
2.5.2.5. Das Sips-Modell.....	48
2.5.2.6. Totales Porenvolumen.....	48
2.5.2.7. Bestimmung von S_{Micro} mit der t-plot-Methode	49
3. Aufgabenstellung	50
4. Experimenteller Teil	56
4.1. Synthese der Salene	56
4.2. Synthese der Linker	57
4.2.1. Synthese von 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure.....	57
4.2.2. Synthese von 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure	58
4.2.3. Synthese von 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure	59
4.3. Synthese von <i>N,N'</i> -Diethylformamid	59
4.4. Synthese der metallorganischen Gerüstverbindungen	60
4.4.1. Synthese von MOF-5	60
4.4.1.1. Immobilisierung von Mangan-RR-Salen in MOF-5 mittels der “build the bottle around the ship“-Methode.....	60
4.4.1.2. Immobilisierung von Mangan-en-Salen in MOF-5 mittels der “build the bottle around the ship“-Methode.....	60
4.4.2. Synthese von (Cr)MIL-101	61
4.4.2.1. Synthese von (Cr)MIL-101-ED	61
4.4.2.2. Immobilisierung von Mn-en-Salen in (Cr)MIL-101-ED durch Einbringen des Salens als Ganzes	62
4.4.2.3. Immobilisierung von Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED durch Einbringen des Salens als Ganzes	62

Inhaltsverzeichnis

4.4.2.4. Immobilisierung von Mn-en-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach einer modifizierten “ship in a bottle“-Methode	62
4.4.2.5. Immobilisierung von Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach einer modifizierten “ship in a bottle“-Methode	62
4.4.2.6. Immobilisierung von Mn-en-Salen in (Cr)MIL-101 mittels der “build the bottle around the ship“-Methode.....	63
4.4.2.7. Immobilisierung von Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101 mittels der “build the bottle around the ship“-Methode.....	63
4.4.2.8. Immobilisierung von RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED-Mn mittels Diffusion	63
4.4.2.9. Immobilisierung von Pd-en-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach der “ship in a bottle“-Methode	64
4.4.2.10. Immobilisierung von Pd-RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach der “ship in a bottle“-Methode	64
4.4.2.11. Immobilisierung von Pd-Phen-Salen in (Cr)MIL-101 ED nach der “ship in a bottle“-Methode	65
4.4.3. Synthese von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	66
4.4.4.1. Immobilisierung von Mn-en-Salen nach der „build the bottle around the ship“-Methode	66
4.4.4.2. Immobilisierung von Mn-RR-Salen nach der „build the bottle around the ship“-Methode	66
4.4.5. Synthese von TUKL-1	67
4.4.6. Synthese von TUKL-2	67
4.4.7. Synthese von TUKL-3	67
4.4.8. Synthese von IRMOF-9	68
4.4.9. Synthese von UiO-67	68
4.4.10. Synthese von Zr- NO_2 -bpdc	68
4.4.11. Synthese von Zr-Br-bpdc	69
4.5. Charakterisierung	69

Inhaltsverzeichnis

4.5.1.	¹ H- und ¹³ C-Kernresonanzspektroskopie	69
4.5.2.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	69
4.5.3.	Thermogravimetrische Analyse	69
4.5.4.	Stickstoff-Adsorption	70
4.5.5.	Infrarot-Spektroskopie	70
4.5.6.	Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Licht in diffuser Reflexion	70
4.5.7.	Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalyse mittels EDX	70
4.5.8.	Atom-Absorptionsspektroskopie	70
4.6.	Apparativer Aufbau und Durchführung der Katalyse	71
4.7.	Gaschromatographische Analyse der Proben	71
4.8.	Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität	72
4.9.	Apparativer Aufbau und Auswertung der Adsorptionsisothermen	73
5.	Ergebnisse und Diskussion	75
5.1.	Charakterisierung der Salene	75
5.1.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	75
5.1.2.	Thermogravimetrische Analyse	76
5.1.3.	Infrarot-Spektroskopie	80
5.1.4.	UV/Vis-Spektroskopie	81
5.2.	Immobilisierung von Mn-RR-Salen in MOF-5	84
5.2.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	84
5.2.2.	Thermogravimetrische Analyse	89
5.2.3.	IR-Spektroskopie	92
5.2.4.	UV/Vis-Spektroskopie	96
5.2.5.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode	98

Inhaltsverzeichnis

5.2.6.	Atom-Absorptionsspektroskopie	100
5.2.7.	Rasterelektronenmikroskopie.....	101
5.3.	Immobilisierung von Mn-en-Salen und Mn-RR-Salen in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	105
5.3.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	105
5.3.2.	Thermogravimetrische Analyse	106
5.3.3.	Infrarot-Spektroskopie	108
5.3.4.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode.....	109
5.3.5.	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	109
5.4.	Immobilisierung von Mn-Salen-Komplexen in (Cr)MIL-101.....	111
5.4.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	111
5.4.2.	Thermogravimetrische Analyse	115
5.4.3.	Infrarot-Spektroskopie	118
5.4.4.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode.....	121
5.4.5.	Raster-Elektronenmikroskopie.....	123
5.5.	Immobilisierung von Pd-Salen-Komplexen in (Cr)MIL-101	125
5.5.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	125
5.5.2.	Thermogravimetrische Analyse	126
5.5.3.	Infrarot-Spektroskopie	128
5.5.4.	UV/Vis-Spektroskopie	130
5.5.5.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode.....	139
5.5.6.	Raster-Elektronenmikroskopie.....	140
5.5.7.	Katalytische Hydrierungen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Aldehyden	145
5.6.	Synthese und Gasspeicherungs-Eigenschaften von neuartigen metallorganischen Gerüstverbindungen	150
5.6.1.	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der organischen Linker.....	150

Inhaltsverzeichnis

5.6.1.1.	Dimethyl-2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat	150
5.6.1.2.	2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure	152
5.6.1.3.	Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat	154
5.6.1.4.	2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure	156
5.6.1.5.	Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat	158
5.6.1.6.	2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure	160
5.6.2.	IR-Spektren der organischen Linker	161
5.6.3.	Zn-basierte neuartige metallorganischen Gerüstverbindungen.....	164
5.6.3.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	164
5.6.3.2.	Thermogravimetrische Analyse	165
5.6.3.3.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode.....	167
5.6.3.4.	Rassterelektronenmikroskopie	168
5.6.3.5.	Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sowie Kohlendioxid.....	169
5.6.4.	Zr-basierte neuartige metallorganischen Gerüstverbindungen	184
5.6.4.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	184
5.6.4.2.	Thermogravimetrische Analyse	185
5.6.4.3.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode.....	186
5.6.4.4.	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	187
5.6.4.5.	Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sowie Kohlendioxid.....	188
6.	Zusammenfassung und Ausblick	194
7.	Literaturverzeichnis	197
8.	Verwendete Chemikalien	208

Abkürzungsverzeichnis

II Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atom-Absorptionsspektroskopie
A_{BET}	Spezifische Oberfläche, bestimmt nach der BET-Methode
as	as synthesized
b	Heterogenitäts-Faktor
bipy	2,2'-Bipyridin
BPDC	Biphenyldicarbonsäure
CAU	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
DEF	<i>N,N'</i> -Diethylformamid
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DUT	Dresden University of Technology
E	Energie
ED	Ethylendiamin
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-Ray spectroscopy)
en-Salen	<i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-ethylendiamin
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatografie
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IRMOF	Isorecticular metal-organic framework
is	in-situ
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Gleichgewichtskonstante

Abkürzungsverzeichnis

MeOH	Methanol
MIL	Matériaux de L'Institut Lavoisier
MOF	Metal-organic framework
MTN	Zeolith mit der MTN-Topologie
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
p	Druck
Phen-Salen	<i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-phenylendiamin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R	Universelle Gaskonstante
RHO	Zeolith RHO
RR-Salen	<i>(R,R)</i> - <i>N,N'</i> -Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin
S	Selektivität
SBU	Secondary building unit (sekundäre Baueinheit)
SIB	“ship-in-a-bottle“-Methode
sox	Soxhlet-Extraktion
T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
UiO	University of Oslo
US	Ultraschall
UV/Vis	Ultraviolett / sichtbar (visible)
V	Volumen
X	Umsatz

Abkürzungsverzeichnis

XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)
<i>Y</i>	Ausbeute
ZIF	Zeolitic imidazolate framework

1. Einleitung

1. Einleitung

Die Einteilung poröser Feststoffe erfolgt nach der IUPAC-Klassifikation in mikroporöse ($d_{\text{Pore}} < 2 \text{ nm}$), mesoporöse ($d_{\text{Pore}} = 2\text{-}50 \text{ nm}$) und makroporöse ($d_{\text{Pore}} > 50 \text{ nm}$) Materialien [1]. Typische Vertreter der Klasse der mikroporösen Materialien sind Zeolithe und Aluminophosphate / Silicoaluminophosphate. Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Aluminosilikate mit geordneter Struktur und klar definierten Porenradien. Zur Stoffklasse der Zeolithe zählen zurzeit 201 verschiedene Materialien, gekennzeichnet durch die *International Zeolite Association* mit einem unverkennbaren dreistelligen Code. Ihre Entdeckung datiert auf das Jahr 1746 durch Baron Axel Friedrich von Cronstedt [2]. Die meisten Zeolithe sind synthetischer Natur. Zu den typischen Anwendungsgebieten zählt deren Einsatz als Wasserenthärter, Katalysator in der Petrochemie sowie als Adsorptiv für Flüssigkeiten und Gase. Eine den Zeolithen ähnliche Stoffklasse mikroporöser Materialien (sogenannte Zeotypen) bildet die Gruppe der Alumino- und Silicoaluminophosphate. Aluminophosphate besitzen ein elektrisch neutrales Gitter, was potenzielle Anwendungen erschwert. Erst durch den Einbau von Silicium lassen sich Ladungen im Gitter generieren und damit eine Ionenaustausch-Kapazität, die wiederum für weitere Zwecke genutzt werden kann.

Von der Stoffklasse der mesoporösen Materialien wurde Anfang der 90iger Jahre des vorigen Jahrhunderts zum ersten Mal durch Kuroda et al. berichtet [3]. Kurz darauf berichteten Forscher der Mobil Oil Corp. über die Entdeckung der Familie der M41S-Materialien, die mesoporöse Silikate oder Aluminosilikate darstellen [4-7]. Eine weitere, neuere Entwicklung dieser Art ist die Stoffklasse der siliciumfreien mesoporösen Materialien, darunter unter anderem mesoporöse Metalloxide, Kohlenstoff- oder Bornitride [8], die die Vorteile einer mesoporösen Struktur mit den veränderten Eigenschaften der Materialien durch neuartige Zusammensetzungen verknüpfen sollen.

Die jüngste Entwicklung im Bereich poröser Materialien stellt die Stoffklasse der metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. metal-organic frameworks, kurz: MOFs) dar. Seit der Entdeckung von MOF-5 im Jahre 1999 [9] durch die Arbeitsgruppe um O. M. Yaghi steigt das Interesse an dieser neuen Klasse von Materialien stetig.

MOFs bestehen aus metallhaltigen Knoten (Konnektoren) und organischen Brückenmolekülen (Linker). Der große Vorteil dieser Stoffklasse besteht in nahezu unendlich

1. Einleitung

vielen Möglichkeiten der Verknüpfung, sehr hohen spezifischen Oberflächen und großen Porenvolumina. Nachteile sind jedoch die teilweise geringe Temperaturstabilität und zumeist geringe Resistenzen gegen Säuren, Basen oder Feuchtigkeit. Während die MOFs in den ersten Jahren hauptsächlich zur Gasspeicherung herangezogen wurden, ergaben sich in den folgenden Jahren weitere Einsatzgebiete, z. B. Katalyse, Gasreinigung, nichtlineare Optik sowie medizinische Anwendungen [10-17].

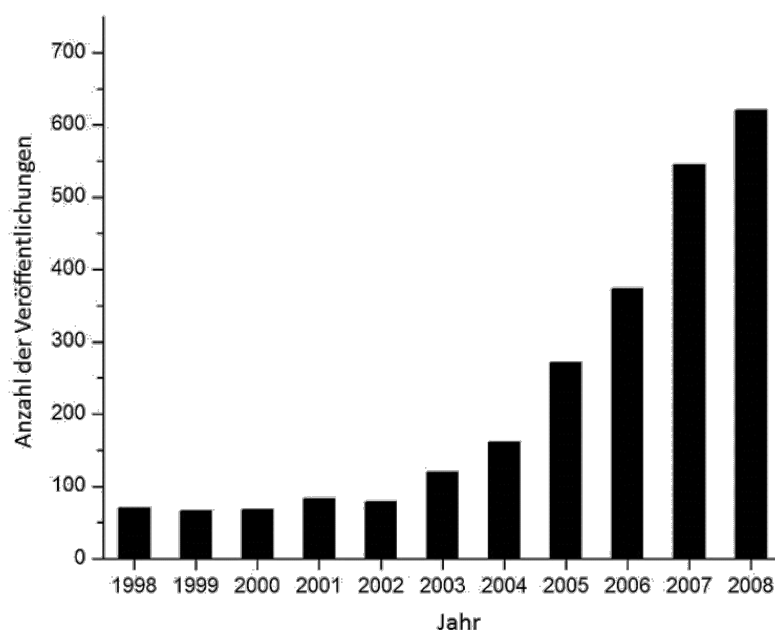


Abb. 1: Anzahl der Veröffentlichungen im Bereich der metallorganischen Gerüstverbindungen seit 1998 [12].

Die Immobilisierung von Homogen-Katalysatoren, wie beispielsweise Schiffsche Basen, in mikroporösen oder mesoporösen Materialien, ermöglicht die Heterogenisierung dieser Katalysatoren. Die dabei verwendeten Synthesestrategien beruhen auf dem unterschiedlichen Platzangebot in den Poren der Träger. Während es bei mikroporösen Materialien, wie z. B. Zeolithen, nicht ohne Weiteres möglich ist, ein Salen-Molekül als Ganzes einzuführen, besitzen die mesoporösen Materialien ausreichend großen Platz hierfür. Andererseits muss ein im Zeolith erfolgreich synthetisiertes Salen nicht fixiert werden, da es alleine aus sterischen Gründen schon nicht mehr aus dem Zeolithkäfig entweichen kann. Im Falle der mesoporösen Materialien muss eine geeignete Fixierungsmethode gefunden werden, entweder durch die chemische Bindung des Metallzentrums oder der Ligandensphäre des Salens an der inneren Oberfläche des Trägers.

1. Einleitung

Für MOFs gibt es bisher nur wenige Literaturstellen, die sich mit dem Thema Immobilisierung von Salenen oder Porphyrinen beschäftigen. Überwiegend wurden die Salen-Liganden so modifiziert, dass sie als Linker direkt in das Gerüst des MOFs eingebaut werden [18-20]. Für die sterische Fixierung von Porphyrinen in MOFs existiert bisher nur ein literaturbekanntes Beispiel ($\text{porph@Cu}_3(\text{BTC})_2$) [21]. In ZIFs, Abkömmlinge der metallorganischen Gerüstverbindungen mit Zeolithstrukturen (engl. zeolitic imidazolate frameworks), ist bis heute ebenfalls nur ein Beispiel bekannt (porph@rho-ZMOF) [22].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es zum einen, verschiedene Salen-Liganden in ausgewählten MOFs zu immobilisieren. Anschließend sollte die katalytische Aktivität der immobilisierten Salene in Modellreaktionen getestet werden. Für die sterische (physikalische) Immobilisierung eignen sich, aufgrund der Porenabmessungen, MOF-5, MIL-101 und $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Für die Variante der chemischen Immobilisierung bietet nur MIL-101 einerseits ausreichend Platz und andererseits eine freie Koordinationsstelle, an der ein Salen mithilfe eines Brückenmoleküls gebunden werden kann.

Zum anderen sollte versucht werden, neue MOFs durch sterisch zunehmend anspruchsvollere funktionelle Gruppen an dem organischen Linker Biphenyldicarbonsäure zu synthetisieren, zu charakterisieren und zu untersuchen, ob die Interpenetration in den entstehenden MOF-Strukturen verringert werden kann. Ferner sollten ihre Eigenschaften bei der Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid erforscht werden.

2. Literaturübersicht

- 2. Literaturübersicht
 - 2.1. Metallorganische Gerüstverbindungen
 - 2.1.1. Geschichtliches

Das erste, einfache Koordinationsnetzwerk wurde 1897 von den Chemikern Hofmann und Küspert entdeckt [23]. Dieser „Hofmann-Komplex“ bestand aus $\text{Ni}(\text{CN})_2$, Benzol und Ammoniak. Die Annahme der Forscher war, dass das Nickel-Ion quadratisch planar von den 4 Liganden umgeben sein sollte:

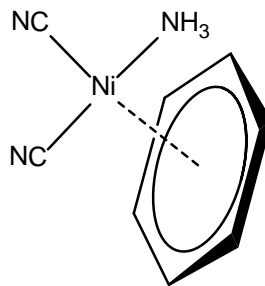


Abb. 2: Postulierter Hofmann-Komplex.

Tatsächlich sah der Komplex jedoch vollkommen unterschiedlich zur angenommenen Struktur aus. Die Strukturaufklärung gelang Powell und seinen Mitarbeitern im Jahre 1954 [24]. Dabei bildeten Nickel und Cyanid kovalent zweidimensionale Schichten, über angrenzende Ammoniak-Moleküle entstanden Freiräume, die von Benzol eingenommen wurden (Abb. 3).

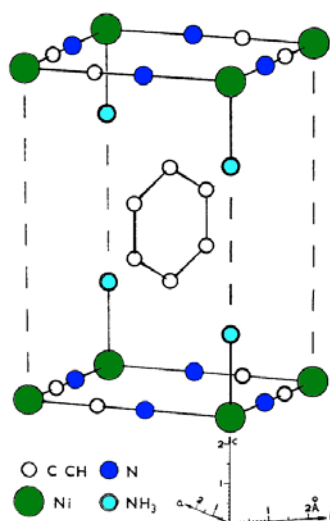


Abb. 3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des „Hofmann-Komplexes“, adaptiert aus [24].

2. Literaturübersicht

Berichte über das erste organische Koordinationspolymer wurden 1989 von Hopkins und Robson publiziert. Dabei handelte es sich um anionische Knoten von Cu(I) und Linkern aus 4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethan [25]. Daraus entstand eine diamantartige Struktur mit adamantanartigen Käfigen (*dia*-MOF). In den Käfigen, die ca. 2/3 des Volumens der Struktur ausmachten, befanden sich BF_4^- und Nitromethan, wohingegen das eigentliche Koordinationspolymer nur 1/3 des gesamten Volumens ausmachte (Abb. 4). Dieser Ansatz war der erste, der das Prinzip des anorganischen Knotens und des organischen Brückenmoleküls miteinander verband. Mithilfe dieses ersten „Baukastenprinzips“ konnten so weitere ähnliche Koordinationspolymere aus $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{-}[\text{CuZn}(\text{CN})_4]$ hergestellt werden.

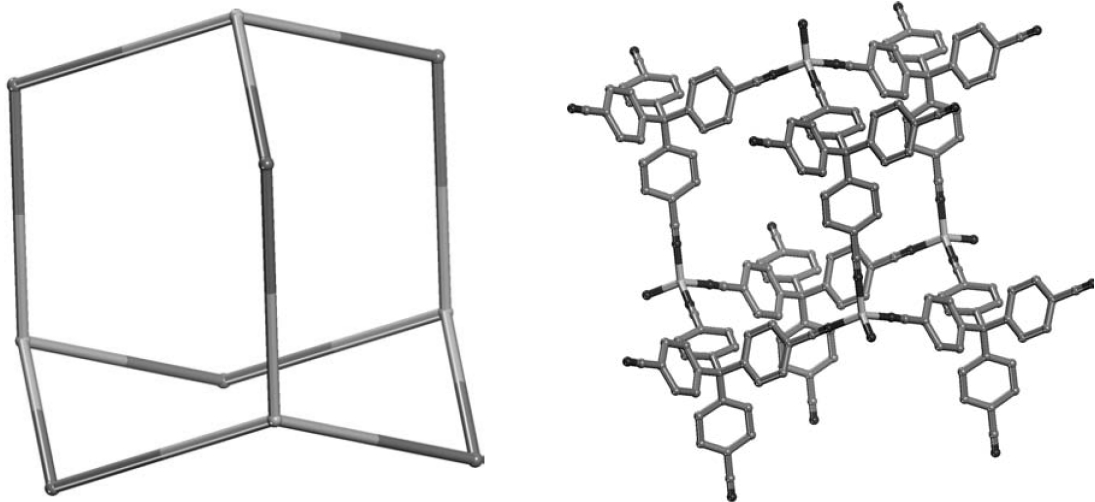


Abb. 4: Die Diamant-Topologie (links) und der Cu-Tetracyanotetraphenylmethan-MOF (rechts), adaptiert aus [26].

Das erste Koordinationspolymer, wie es heute verstanden wird, wurde von Zaworotko 1995 synthetisiert [27]. Dabei handelte es sich um $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2]\text{SiF}_6$, ein nicht-interpenetriertes Koordinationspolymer, dessen Porenöffnungen mit Abmessungen von $8 \times 8 \text{ \AA}$ im Bereich weitporiger Zeolithe lag. Zeitgleich konnten Yaghi et al. ebenfalls ein erstes Koordinationspolymer [28] synthetisieren. Im Gegensatz zu dem von Zaworotko synthetisierten $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2]\text{SiF}_6$ war das von Yaghi synthetisierte Koordinationspolymer $\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_{1,5}\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ jedoch interpenetriert.

Der Durchbruch in der Chemie der metallorganischen Gerüstverbindungen oder MOFs gelang 1999 der Arbeitsgruppe von O. M. Yaghi, als sie die Struktur von MOF-5

2. Literaturübersicht

entdeckten [9]. MOF-5 ist ein poröses, kristallines Material mit der empirischen Formel $Zn_4O(BDC)_3 \cdot (DMF)_8$. BDC ist die chemische Abkürzung für Terephthalsäure (benzenedicarboxylic acid), die als Linker die Zn_4O -Tetraeder so miteinander verknüpft, dass eine kubische Struktur entsteht. DMF ist das Lösungsmittel *N,N'*-Dimethylformamid, welches sich nach erfolgreicher Synthese in den Poren befindet.

Ausgehend von der Struktur von MOF-5 und der Anwendung des „Baukastenprinzips“ konnte eine Reihe von isoretikulären metallorganischen Gerüstverbindungen synthetisiert werden (IRMOF). Dabei ergaben sich spezifische Oberflächen von bis zu $5600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und Porenvolumina von bis zu $1,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (für MOF-177) [29].

Dieses „isoretikuläre Design“ wurde 2002 von Yaghi et al. veröffentlicht und soll anhand von Abb. 5 und 6 veranschaulicht werden. Die in Abb. 5 gezeigten Linker ergeben die in Abb. 6 gezeigten IRMOFs. Die Nummern vor der jeweiligen Kristallstruktur stellen dabei die Nummerierung innerhalb der IRMOF-Reihe dar. Dabei wird jedoch nur ein kleiner Bruchteil des Gebietes der MOFs gezeigt, die sich nicht nur auf carboxylathaltige Linker und tetraedrische Knoten beschränken lassen.

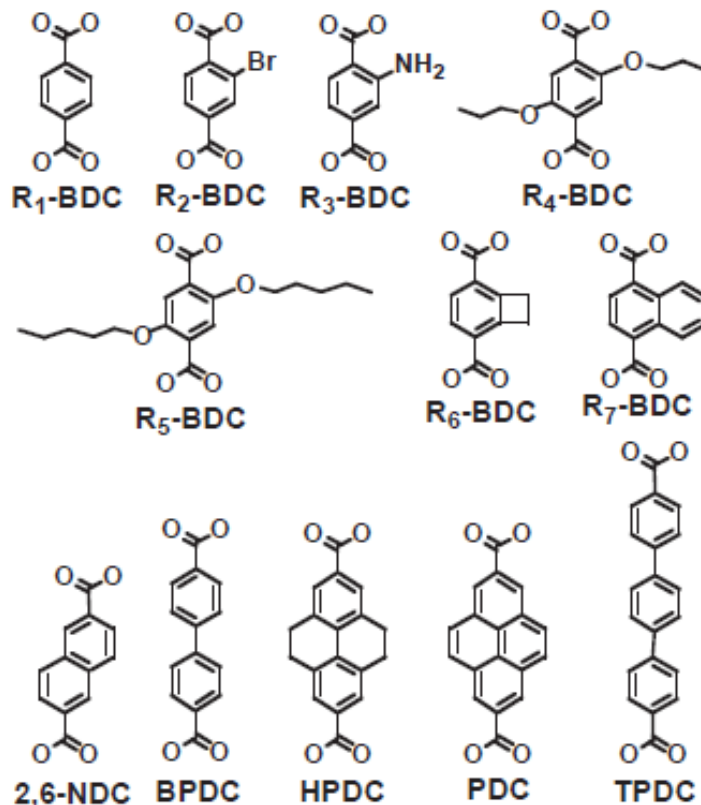


Abb. 5: Mögliche Linker für die IRMOF-Reihe [29].

2. Literaturübersicht

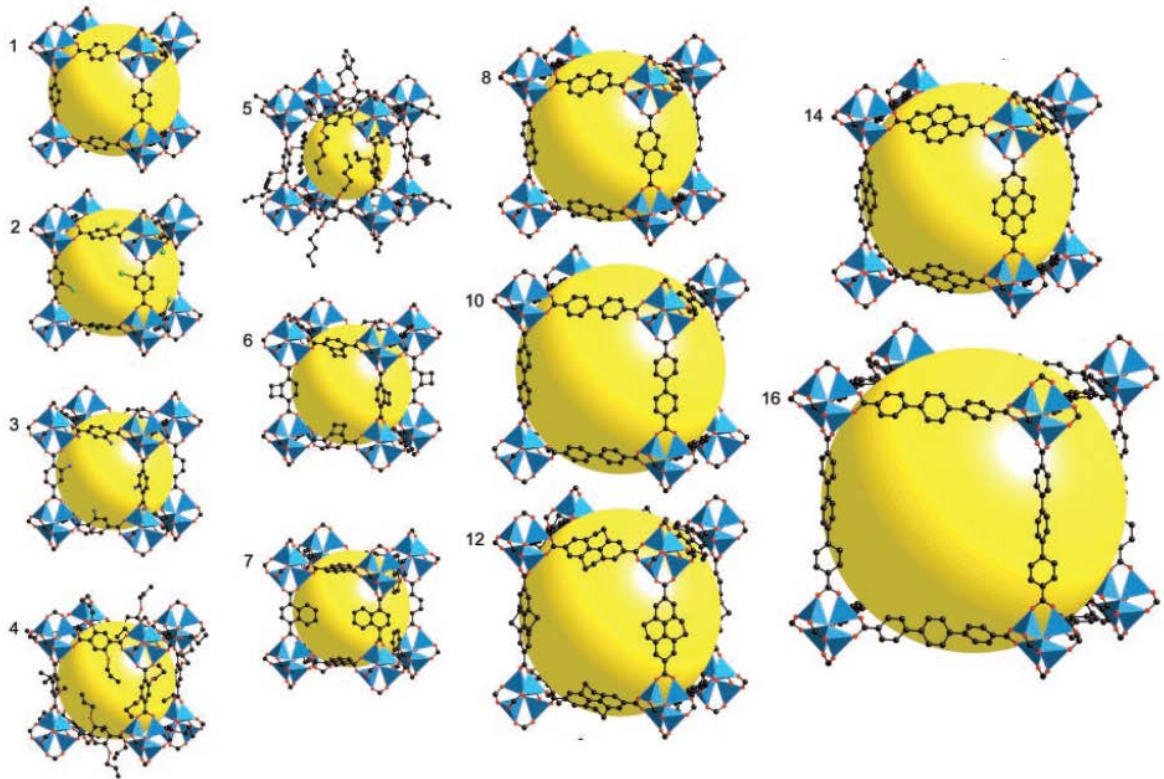


Abb. 6: Kristallstrukturen der IRMOF-Reihe [29].

Durch Verlängerung des organischen Linkers ergibt sich jedoch nicht immer eine offene Struktur. Das Phänomen der Durchdringung der Netzwerke untereinander nennt sich Interpenetration. Beispielsweise tritt dieses Phänomen bei IRMOF 9/10, sowie IRMOF 11/12, 13/14 und 15/16 auf (vgl. Abb. 7).

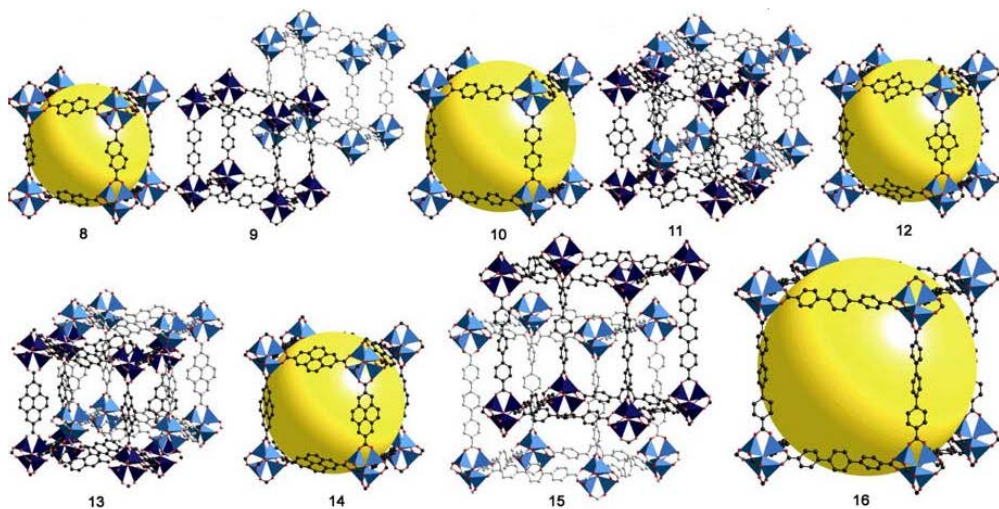


Abb. 7: Interpenetration in verschiedenen Materialien der IRMOF-Reihe [10].

2. Literaturübersicht

Für die Interpenetration gibt es zwei zu unterscheidende Fälle. Im ersten Fall stoßen sich die Netzwerke weitestgehend ab, sodass sich ein größtmöglicher Abstand zwischen den beiden Netzen ausbildet. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen nehmen dabei deutlich ab. Im zweiten Fall bestehen anziehende Wechselwirkungen zwischen den Netzwerken, beide nehmen also den kleinstmöglichen Raumabstand zueinander ein. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen bleiben nahezu unverändert. Der letztgenannte Fall kommt jedoch nur selten vor.

Das Interesse an MOFs ist weiterhin ungebrochen, denn durch die Möglichkeiten der Verknüpfung nach dem „Baukastenprinzip“ beschäftigen sich auch weiterhin Arbeitsgruppen mit der Erforschung und Charakterisierung neuartiger MOFs. Den Beweis, dass MOFs nicht nur im Rahmen universitärer Forschung interessant sind, erbringt die Basolite[®]-Reihe der BASF. Bekannte Vertreter sind unter anderem MIL-53 (Al-BDC, Basolite[®] A100) oder HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, Basolite[®] C300), die in der Gasadsorption, Gastrennung und Katalyse eingesetzt werden.

2.1.2. Struktureller Aufbau von metallorganischen Gerüstverbindungen

Als metallorganische Gerüstverbindungen werden alle kristallinen Materialien bezeichnet, die formal aus anorganischen metallhaltigen Knoten und organischen Molekülen bestehen. Bekannte sekundäre Baueinheiten (SBU) sind in Abb. 8 wiedergegeben:

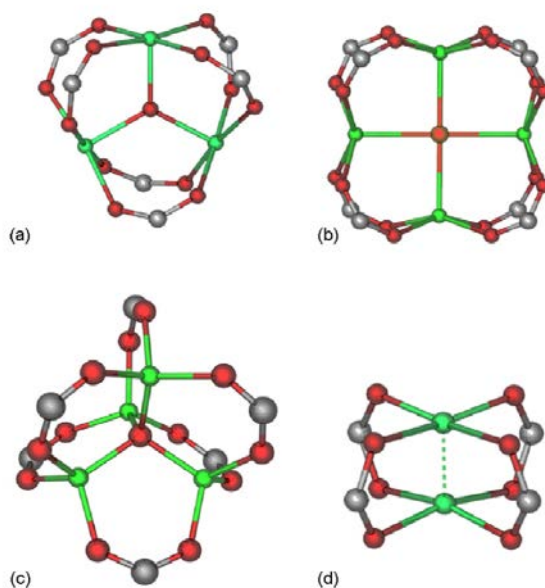


Abb. 8: Einige Beispiele für MOF-SBUs a) trigonal planar, b) quadratisch planar, c) tetraedisch, d) paddlewheel-Einheit [12].

2. Literaturübersicht

Die organischen Moleküle agieren als Linker und verleihen der Struktur die notwendige Stabilität. Abhängig von der Dimensionalität der anorganischen und organischen Komponenten entstehen dabei ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen. Cheetham et al. haben 2006 eine Klassifikation publiziert, in der die Materialien, ausgehend von ihrer Verknüpfung, gelistet sind. In Tabelle 1 sind die Klassifikationen zusammengestellt [30].

Tabelle 1: Klassifikation von anorganisch-organischen Hybridmaterialien [30].

		Dimension der anorganischen Komponente			
		0	1	2	3
Dimension der organischen Komponente	0	Molekulare Komplexe	Hybride anorganische Ketten	Hybride anorganische Schichten	3-D anorganische Hybride
	1	Kettenartige Koordinations-Polymere	Gemischte anorganisch-organische Schichten	Gemischt anorganisch-organische Systeme	
	2	Schichtartige Koordinations-Polymere	Gemischte anorganisch-organische 3-D Systeme		
	3	3-D Koordinations-Polymere			

Als Linker können neben Carboxylaten ebenfalls *N*-Donor-Moleküle, Phosphonate, Cyanide, Sulfonate oder weitere weniger bekannte Liganden dienen. Die Gruppe der carboxylathaltigen-Linker ist hierbei immer noch die umfangreichste, die daraus

2. Literaturübersicht

resultierenden MOFs besitzen eine hohe thermische Belastbarkeit und haben ein breites Anwendungsspektrum.

2.1.3. MOF-5 und die IRMOF-Reihe

Die Struktur von MOF-5 basiert auf oktaedrischen $Zn_4O(CO_2)_6$ -Einheiten, die wiederum aus Zn_4O -Tetraedern aufgebaut sind. Durch Verknüpfung über Benzol-Linker entsteht ein kubisches Netzwerk, in dem die Oktaeder die Ecken und die Benzol-Linker die Kanten eines Würfels darstellen. Die Porenöffnung des MOF-5 beträgt $8 \times 8 \text{ \AA}$. Der dahinterliegende Hohlraum, welchen die gelbe Kugel in Abb. 9 verdeutlichen soll, hat einen Durchmesser von 12 \AA . Durch Verlängerung oder Modifikation der organischen Brücke lassen sich die Strukturen der IRMOF-Reihe erzeugen. In der IRMOF-Reihe hat MOF-5 den Namen IRMOF-1. Weitere Materialien der IRMOF-Reihe sind in Kap. 2.1.1. beschrieben, deshalb soll hier nicht detailliert auf sie eingegangen werden.

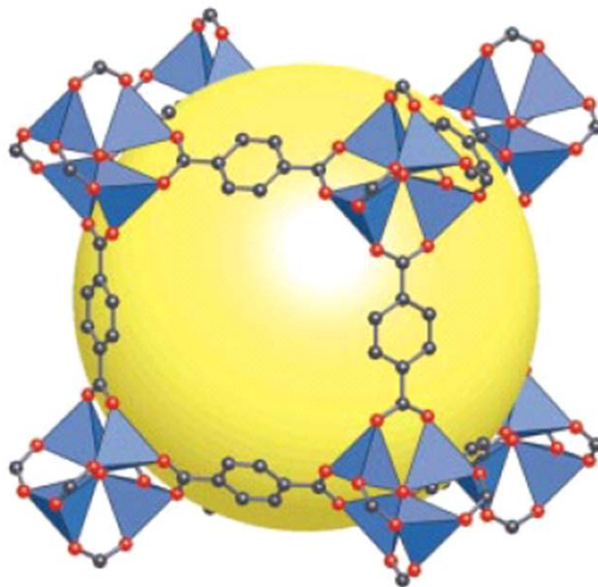


Abb. 9: Aufbau und Struktur von MOF-5 [9].

Wie bereits in Kap. 2.1.1. erwähnt wurde, führt eine Kettenverlängerung der Linker unter Umständen zu Interpenetration. Dies kann durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen an den Benzolringen unterbunden oder verringert werden. Erste Untersuchungen hierzu wurden von Yaghi et al. schon recht früh nach der Entwicklung der IRMOF-Reihe unternommen [29]. Yaghi et al. untersuchten jedoch nur, inwiefern die Konzentration des

2. Literaturübersicht

Synthesegemischs für eine Interpenetration verantwortlich ist. Damit einhergehend wäre eine nahezu unendliche Verdünnung notwendig und daraus resultierend eine nicht mehr praktisch durchführbare Synthese des MOFs. Weitere Versuche, Interpenetration zu unterbinden, wurden von Zaworotko *et al.* [31] Lin *et al.* [32], Zhou *et al.* [33] sowie Shekhah *et al.* [34] vorgenommen. Allerdings ist keine der dort angewandten Methoden geeignet, MOFs im großen Maßstab herzustellen, sodass ein anderer Ansatz notwendig ist. Zeitgleich zu der vorliegenden Dissertation veröffentlichten Hupp *et al.* [36] eine Methode, nicht-interpenetrierte MOFs herzustellen, indem sie sterisch extrem anspruchsvolle Tetracarboxylate als organische Linker verwendeten. Ein weiterer Ansatz, der auch im Verlauf dieser Arbeit verfolgt wird, variiert die funktionellen Gruppen an den Dicarboxylat-Linkern. Schritt für Schritt werden dabei sterisch immer anspruchsvollere funktionelle Gruppen an Biphenyldicarbonsäure als Linker gebunden. Darauf basierend werden anschließend IRMOF-9 oder IRMOF-10 Abkömmlinge synthetisiert. Die verwendeten organischen Linker sind in Abb. 10 dargestellt.

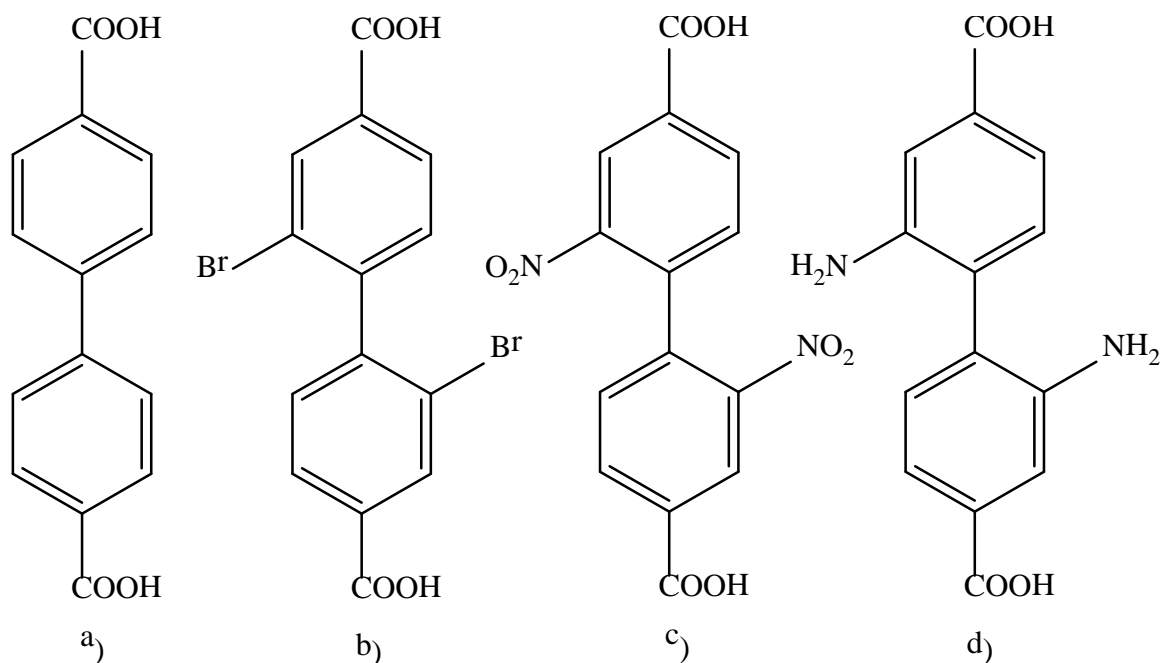


Abb. 10: Strukturen von a) Biphenyldicarbonsäure, b) 2,2'-Dibromobiphenyl-4,4'-dicarbonsäure, c) 2,2'-Dinitrobiphenyl-4,4'-dicarbonsäure und d) 2,2'-Diaminobiphenyl-4,4'-dicarbonsäure.

In Abb. 11 ist der IRMOF-10 (TUKL-1) mit 2,2'-Dibromobiphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Linker abgebildet. Ähnliche Strukturen werden für alle in Abb. 11 und 12 gezeigten Linker erhofft.

2. Literaturübersicht

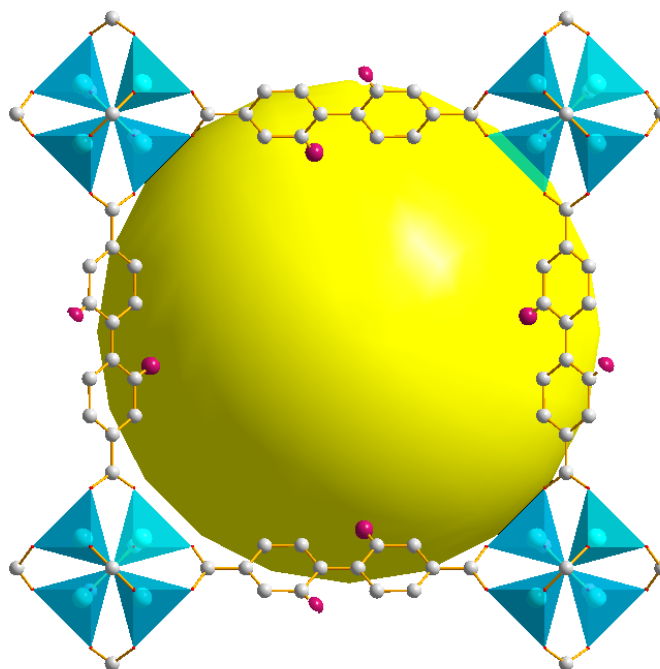


Abb. 11: Schematische Darstellung von TUKL-1, ein MOF mit der IRMOF-9-Topologie und funktioneller Gruppe am organischen Linker.

Linker c) und d) (vgl. Abb. 10) wurden in der Diplomarbeit von S. Foit [37] hergestellt und damit MOFs (namentlich: TUKL-2 und TUKL-3) synthetisiert. Dabei konnten weder der nitro-funktionalisierte (TUKL-2) noch der amino-funktionalisierte (TUKL-3) MOF in der nicht-interpenetrierten Form synthetisiert werden. Es war von Interesse, ob durch Erweiterung des Linkers die Interpenetration verhindert werden kann und darauf aufbauend, ob die Adsorptionskapazitäten gesteigert werden können. Dabei bot sich der amino-funktionalisierte Linker für weitere Experimente an. Eine Verlängerung der Seitenkette durch, beispielsweise Kondensationsreaktionen, könnte am Amino-Stickstoff erreicht werden. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel aus dem Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, TU Kaiserslautern, wurden die Linker e) – h) in Abb. 12 und deren Homologe aus der IRMOF-Reihe synthetisiert. Details zu Synthesebedingungen der Linker und MOFs sind aus einem Posterbeitrag zur 24. Deutschen Zeolith Tagung von E. Keceli [38] zu entnehmen.

2. Literaturübersicht

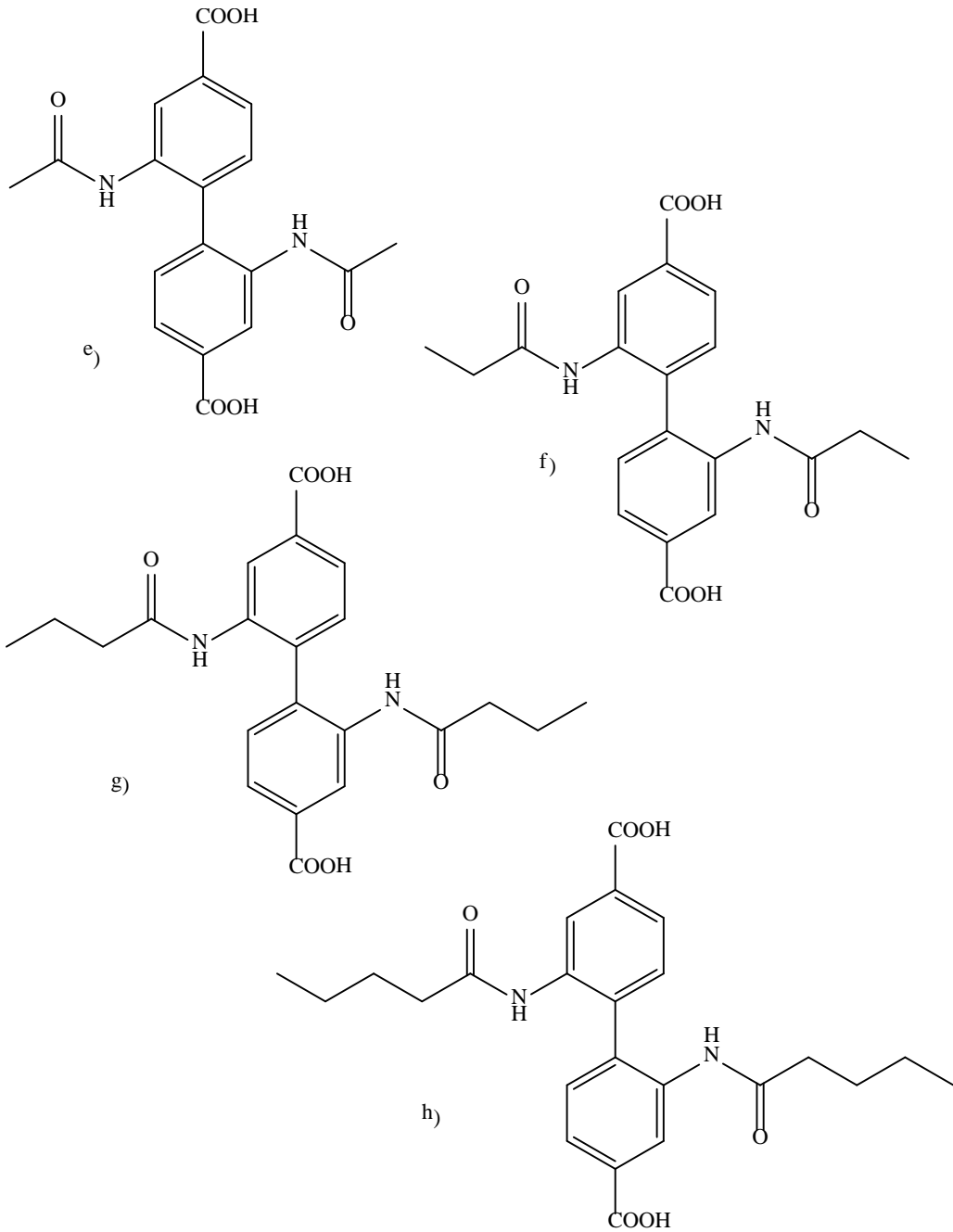


Abb. 12: Neuartige Linker mit verlängerten Seitenketten, basierend auf 4,4'-Biphenyldicarboxylat:
e) 2,2'-diacetamido-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure, f) 2,2'-dipropionamido-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure,
g) 2,2'-dibutyramido-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure, h) 2,2'-dipentanamido-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure.

2. Literaturübersicht

2.1.4. MIL-101

MIL-101 (Matériaux de L'Institut Lavoisier 101) wurde 2004 von Férey et al. erstmals beschrieben [38]. Elementare Baueinheit von MIL-101 (und auch von MIL-100) ist ein Chrom-Trimer, in welchem die Chrom-Moleküle über ein gemeinsames μ_3 -Sauerstoff-Atom verbrückt sind. Jedes einzelne Chrom-Molekül ist verzerrt oktaedrisch mit 4 Sauerstoff-Atomen aus den Linkern Terephthalsäure (MIL-101) oder Trimesinsäure (MIL-100) koordiniert, dem verbrückenden μ_3 -Sauerstoff-Atom und entweder einem Halogenid-Ion oder Wasser. Insbesondere Wasser lässt sich mit einfachen Methoden aus der Koordinationsumgebung ohne Zerstörung des Kristallgefüges entfernen und es entsteht eine freie Koordinationsstelle, die eine postsynthetische Funktionalisierung erlaubt. Abb. 13 stellt schematisch das Chrom-Trimer dar:

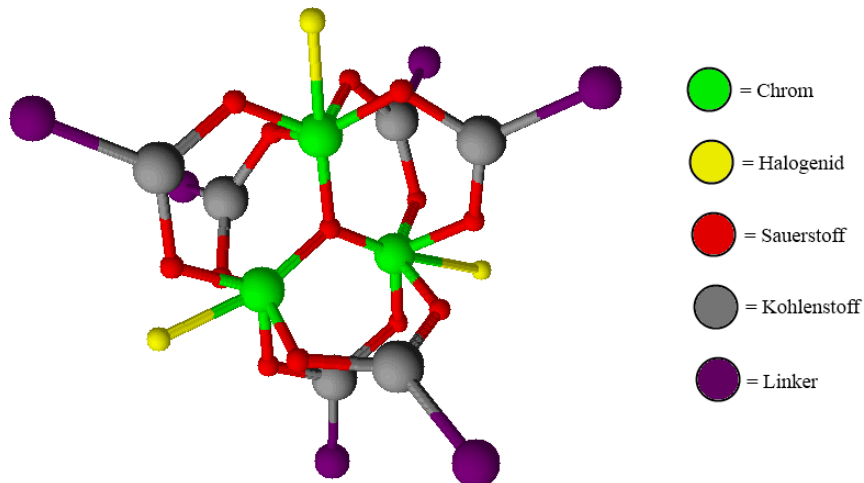


Abb. 13: Schematische Darstellung des Chrom-Trimeren, wie es in der Struktur von MIL-100 oder MIL-101 auftritt.

Jeweils vier Chrom-Trimere bilden einen Supertetraeder aus mit einem Durchmesser von 7 Å, der die eigentliche SBU der MIL-101 und MIL-100 Struktur darstellt (vgl. Abb. 14). Diese Supertetraeder wiederum fügen sich zu zwei verschiedenen großen Käfigen zusammen. Der kleinere Käfig besteht aus 12 pentagonalen Flächen, hat einen Durchmesser von 29 Å und eine Porenöffnung von 12 Å (vgl. Abb. 15 a). Der größere Käfig besteht ebenfalls aus 12 pentagonalen Flächen sowie zusätzlich 4 hexagonalen Flächen. Der Käfigdurchmesser beträgt 34 Å und die Porenöffnung hat eine Größe von 15 Å (vgl. Abb. 15 b). Durch Verknüpfung der beiden Käfige erhält man eine Struktur, die die Zeolith MTN-Topologie [40] aufweist. Abb. 16 soll dies veranschaulichen.

2. Literaturübersicht

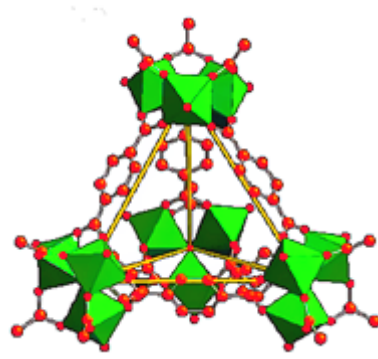


Abb. 14: Das Supertetraeder, aufgebaut aus Chrom-Trimeren, als SBU für die Struktur von MIL-101 [38].

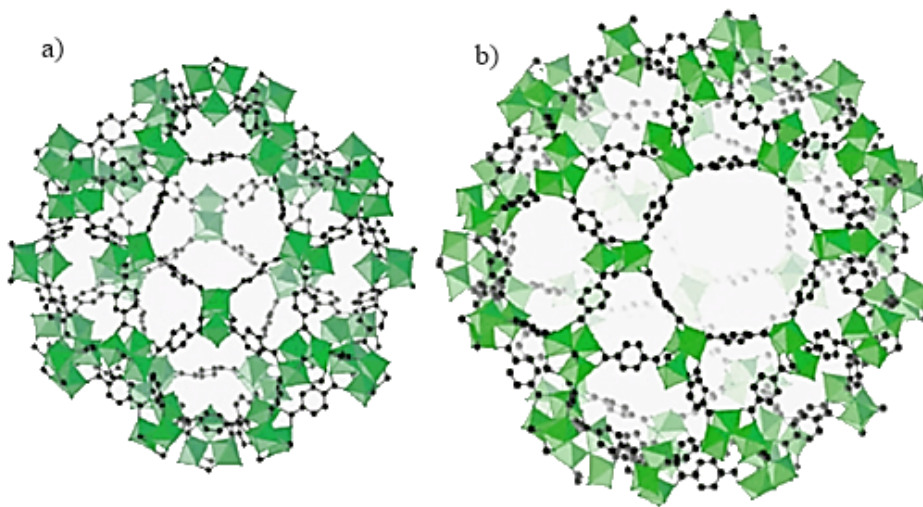


Abb. 15: Die beiden Superkäfige aus der Struktur von MIL-101; a) der kleine Superkäfig, aufgebaut nur aus pentagonalen Flächen, b) der große Superkäfig mit zusätzlich 4 hexagonalen Flächen [41].

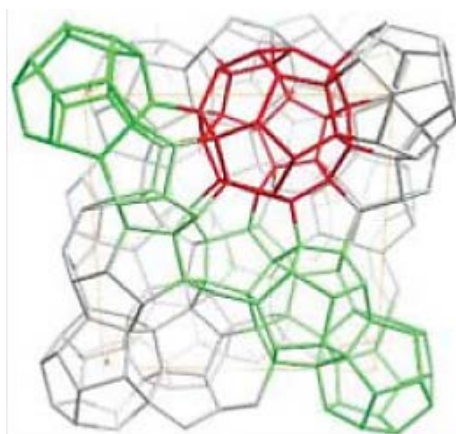


Abb. 16: Darstellung der kleinen (oben links) und großen (oben rechts) Käfige in MIL-101 und die MTN-Struktur (unten), grün markiert sind die kleinen Käfige, rot markiert ist der große Käfig [42].

2. Literaturübersicht

2.1.5. MIL-53

MIL-53 besteht aus unendlichen Ketten von $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaedern, die über Terephthalat-Linker an den Oktaederecken quervernetzt sind. Die $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder werden in trans-Form über Hydroxyl-Gruppen zu Ketten miteinander verbunden. Abb. 17 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von MIL-53.

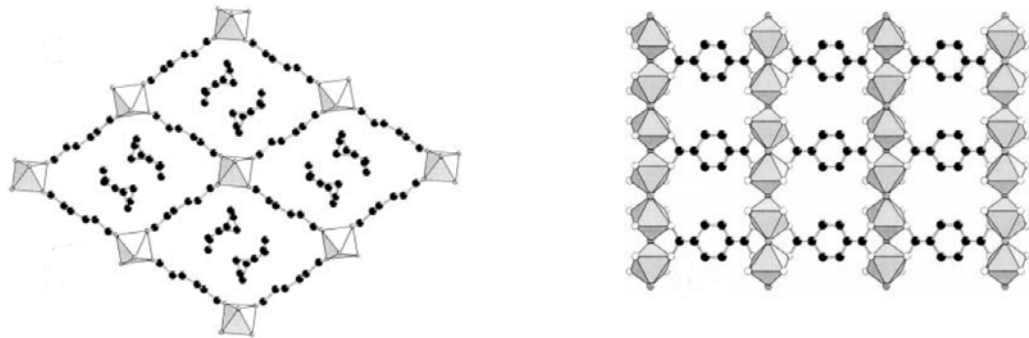


Abb. 17: Die Struktur von Al-MIL-53_{as} mit Resten an Terephthalsäure in den Poren (links) und der schematische Aufbau aus $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaedern und Terephthalsäure (rechts) [43].

In der unkalzinierten (Abkürzung: *as* - as synthesized) Form haben die Poren eine Größe von $7,7 \times 7,3 \text{ \AA}$. Freie Terephthalsäure, die sich noch in den Poren befindet, wie sie in Abb. 17 links dargestellt ist, kann durch Kalzination bei ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden, worauf sich die *ht* - Form (high temperature) der Struktur ausbildet. Dadurch vergrößern sich die Porenabmessungen auf $8,5 \times 8,5 \text{ \AA}$. Lässt man das Material auf Raumtemperatur abkühlen, entsteht die *lt* - Form (low temperature). Bei der Umwandlung von der *ht*- in die *lt*-Form zeigt sich die Besonderheit des Materials. Dieser ‘‘Atmungs‘‘-Effekt beruht auf der reversiblen Anlagerung von Wasser. Die Poren in der *lt*-Form haben Abmessungen von $2,6 \times 13,6 \text{ \AA}$. Abb. 18 zeigt die Struktur in der *ht*-Form (links) und die gestauchte *lt*-Form (rechts).

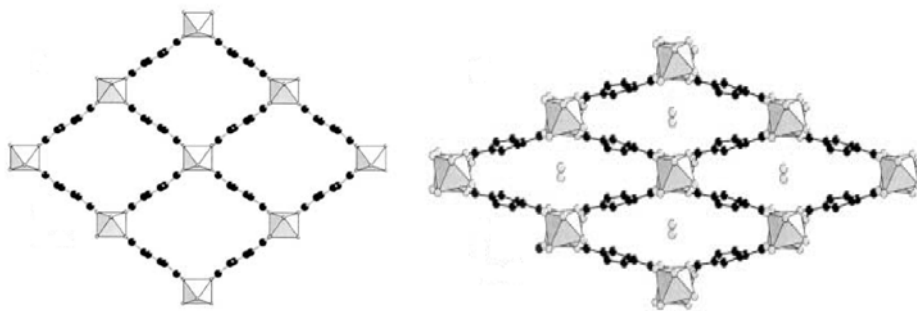


Abb. 18: Darstellung des Atmungseffekts in MIL-53, links die freie Struktur, rechts die gestauchte Form [43].

2. Literaturübersicht

Dieser “Atmungs“-Effekt beschränkt sich jedoch nicht nur auf Wasser, auch andere Moleküle führen zu einem ähnlichen Effekt. So können z. B. Kohlendioxid, Methan und Xenon eine Stauchung bzw. Streckung der Struktur ebenfalls bewirken.

2.1.6. DUT-5

DUT-5 (Dresden University of Technology) beruht auf der Struktur von MIL-53 und wurde 2009 von Senkovska et al. erstmals publiziert [44]. Statt Terephthalsäure wird 4,4'-Biphenyldicarbonsäure als Linker verwendet. Durch Verlängerung des Linkers um einen Phenylring wird eine Vergrößerung des Porendurchmessers von 8,5 auf 11 Å erreicht.

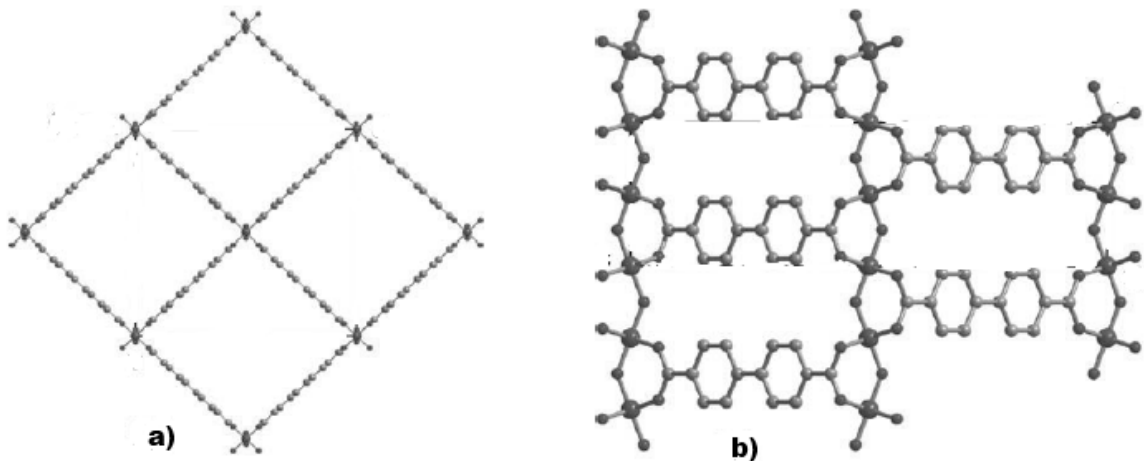


Abb. 19: Schematische Darstellung der Struktur von DUT-5, a) entlang der c-Achse und b) Verbrückung der $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder mit 4,4'-Biphenyldicarbonsäure [44].

2.1.7. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ oder HKUST-1 wurde 1999 von Chui et al. erstmals in der Literatur erwähnt [45]. Die Basiseinheit der Struktur stellt ein Kupfer-Tetracarboxylat-Dimer dar (die sogenannte “paddlewheel“-Einheit), abgebildet in Abb. 20. Diese Baueinheit ist in der anorganischen Chemie altbekannt und besitzt, bis auf wenige Ausnahmen, eine hohe thermische Stabilität. In der Einheitszelle ist jedes Kupferatom von 5 Sauerstoffatomen koordiniert, vier davon stammen aus dem Linker Trimesinsäure, das letzte Sauerstoffatom stammt aus koordiniertem Wasser an der verbleibenden Koordinationsstelle des Kupfer-Atoms. Die Liganden bilden eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie aus.

2. Literaturübersicht

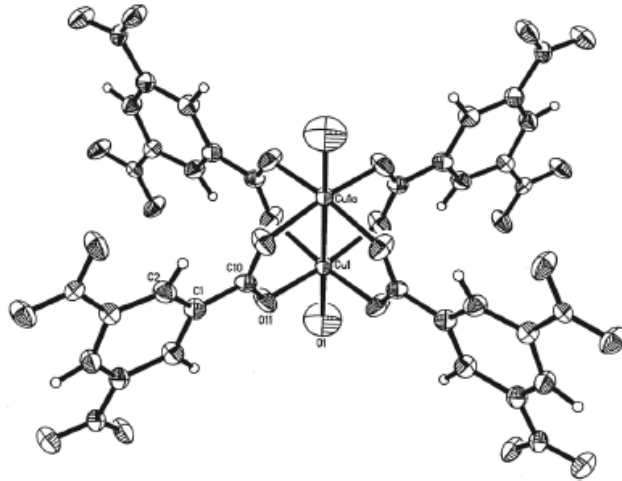


Abb. 20: Darstellung der „paddlewheel“-Einheit, das Kupfer-Dimer dient als Baueinheit in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [45].

In der finalen Struktur besitzt $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ quadratische Porenöffnungen mit einem Durchmesser von 9 Å sowie kleineren Seitentaschen mit einem Durchmesser von 5 Å. Zusätzlich bilden sich innerhalb der Struktur hexagonale Käfige mit einem Durchmesser von 18 Å aus. Beides wird in Abb. 21 wiedergegeben:

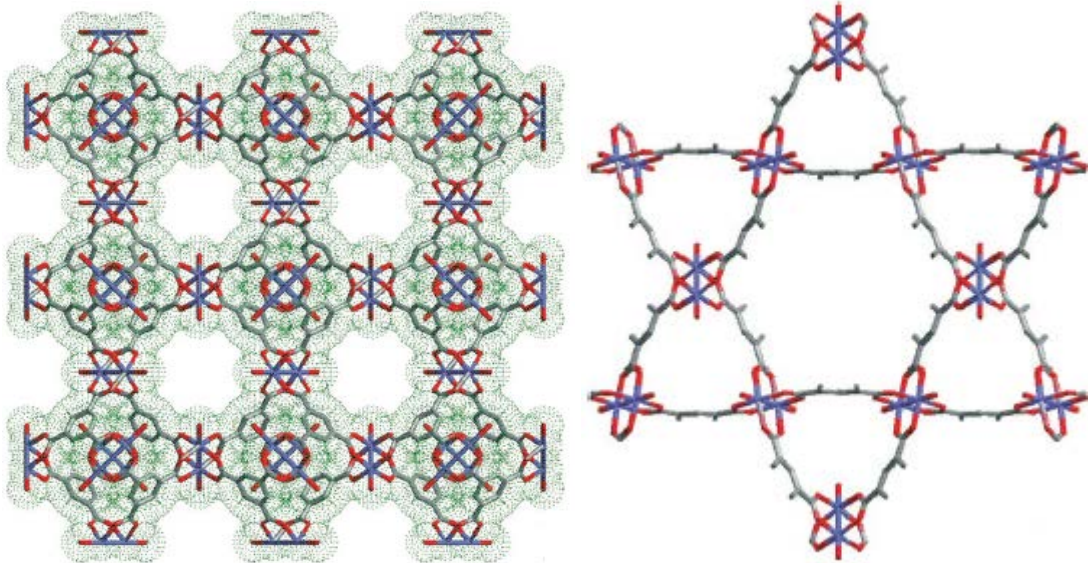


Abb. 21: Veranschaulichung der quadratischen (links) und hexagonalen (rechts) Poren in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [45].

2. Literaturübersicht

2.1.8. UiO-66 und UiO-67

Das erste Beispiel für eine Zirkonium-basierte metallorganische Gerüstverbindung wurde von Lillerud et al. synthetisiert [46]. Der große Vorteil dieses Materials gegenüber den meisten metallorganischen Gerüstverbindungen ist seine ungewöhnlich hohe thermische Belastbarkeit. Es konnte mittels TGA gezeigt werden, dass die Struktur bis 500 °C intakt bleibt. Das Grundgerüst besteht aus einem $Zr_6O_4(OH)_4$ -Kern, dessen Dreiecksflächen von μ_3 -Sauerstoff-Atomen und μ_3 -Hydroxylgruppen bedeckt werden. Dieses Oktaeder wird an den Kanten mit Carboxylatgruppen verbrückt, sodass ein $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ -Cluster entsteht. Im Cluster ist jedes Zirkonium-Atom 8-fach koordiniert, sodass zusammen mit 8 Sauerstoffatomen eine quadratisch antiprismatische Struktur entsteht. In UiO-66, dem einfachsten Strukturtyp, werden die Zirkonium-Cluster mit Terephthalsäure verbrückt, dargestellt in Abb. 22 (links). Durch Verlängerung des Linkers um eine Phenylgruppe entsteht eine Struktur gleicher Topologie, welche die Forscher der Universität Oslo in Fortführung der Nomenklatur UiO-67 nannten (vgl. Abb. 22 rechts).

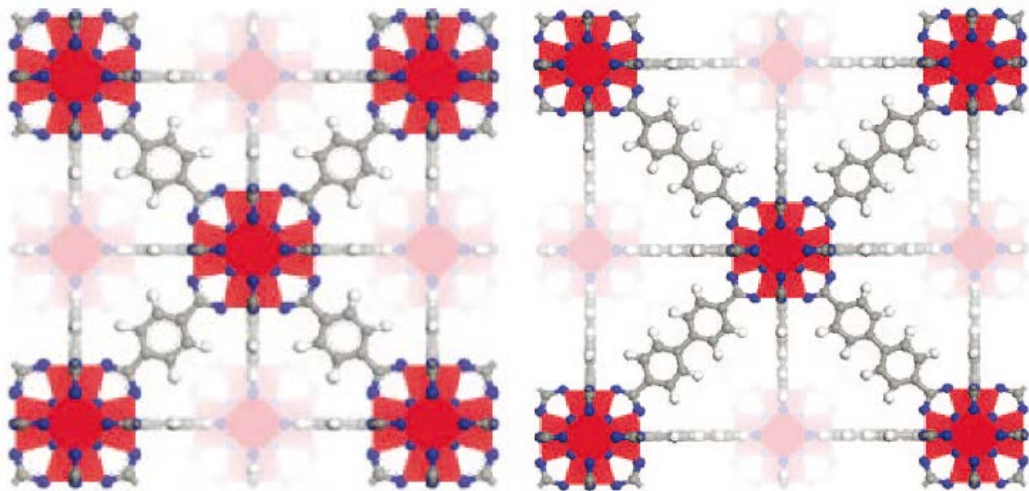


Abb. 22: Schematische Darstellung der Struktur von UiO-66 (links) und UiO-67 (rechts) [46].

Durch Funktionalisierung der organischen Linker und postsynthetische Modifikation der funktionellen Gruppen erweitert sich das Anwendungsspektrum dieses Zirkonium-basierten Materials. So konnten in der Arbeitsgruppe von Lillerud weitere Homologe des UiO-66 Gerüsts mit 2-Aminobenzoesäure, 2-Brombenzoesäure und 2-Nitrobenzoesäure als Linker synthetisiert werden [47]. Kurz darauf gelang es der Gruppe um Lillerud, UiO-67-NH₂

2. Literaturübersicht

mit Anhydriden zu funktionalisieren [48]. Nahezu zeitgleich entwickelten Cohen et al. für UiO-66-NH₂ und UiO-66-Br ebenfalls postsynthetische Funktionalisierungen [49, 50].

2.2. Katalyse

2.2.1. Definitionen

Die allgemeinste Definition der Katalyse stammt von Wilhelm Ostwald aus dem Jahr 1894 [51], in dem er erkannte, dass es Stoffe gibt, die die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöhen, ohne selbst dabei verbraucht zu werden.

Heutzutage wird häufig zwischen 3 Arten der Katalyse unterschieden: Homogene Katalyse, Heterogene Katalyse und Biokatalyse. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Form der Katalyse sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2: Vergleich der verschiedenen Arten der Katalyse.

	Homogene Katalyse	Heterogene Katalyse	Biokatalyse
Vorteile	Hohe Umsätze und Selektivitäten, niedrige Temperaturen	Hohe Beständigkeit, einfache Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch	Höchste Selektivität, sehr milde Reaktionsbedingungen
Nachteile	Schwierige Abtrennung vom Produkt, geringe Beständigkeit	Meist hohe Temperaturen, geringerer Umsatz als Homogen-Katalysatoren	Hohe Empfindlichkeit auf Temperaturerhöhung und pH-Wert-Veränderungen, sehr empfindlich auf Schwermetallsalze

2.2.2. Wirt/Gast-Chemie und die Anwendung in der Heterogenen Katalyse

Innerhalb der supramolekularen Chemie ist die Wirt/Gast-Chemie ein wichtiges Teilgebiet. Dabei wird die Fähigkeit von Molekülen oder Molekülketten (Wirte) genutzt, Hohlräume zu bilden, die dann wiederum die Fähigkeit haben, Gastmoleküle zu fixieren.

2. Literaturübersicht

Einige Beispiele für oft eingesetzte Wirte sind Kronenether, Cyclodextrine, Cyclophane, Calixarene, Porphyrine und Schiffsche Basen (Salene). In Abb. 23 sind Beispiele für die angegebenen Stoffklassen gegeben.

Wird der „Gast“ mit porösen Materialien kombiniert, gelangt man zu einem Teilgebiet der heterogenen Katalyse. Dabei werden die „Gäste“ möglichst so in das poröse Material inkorporiert, dass dabei weder katalytische Aktivität noch Stabilität verloren gehen.

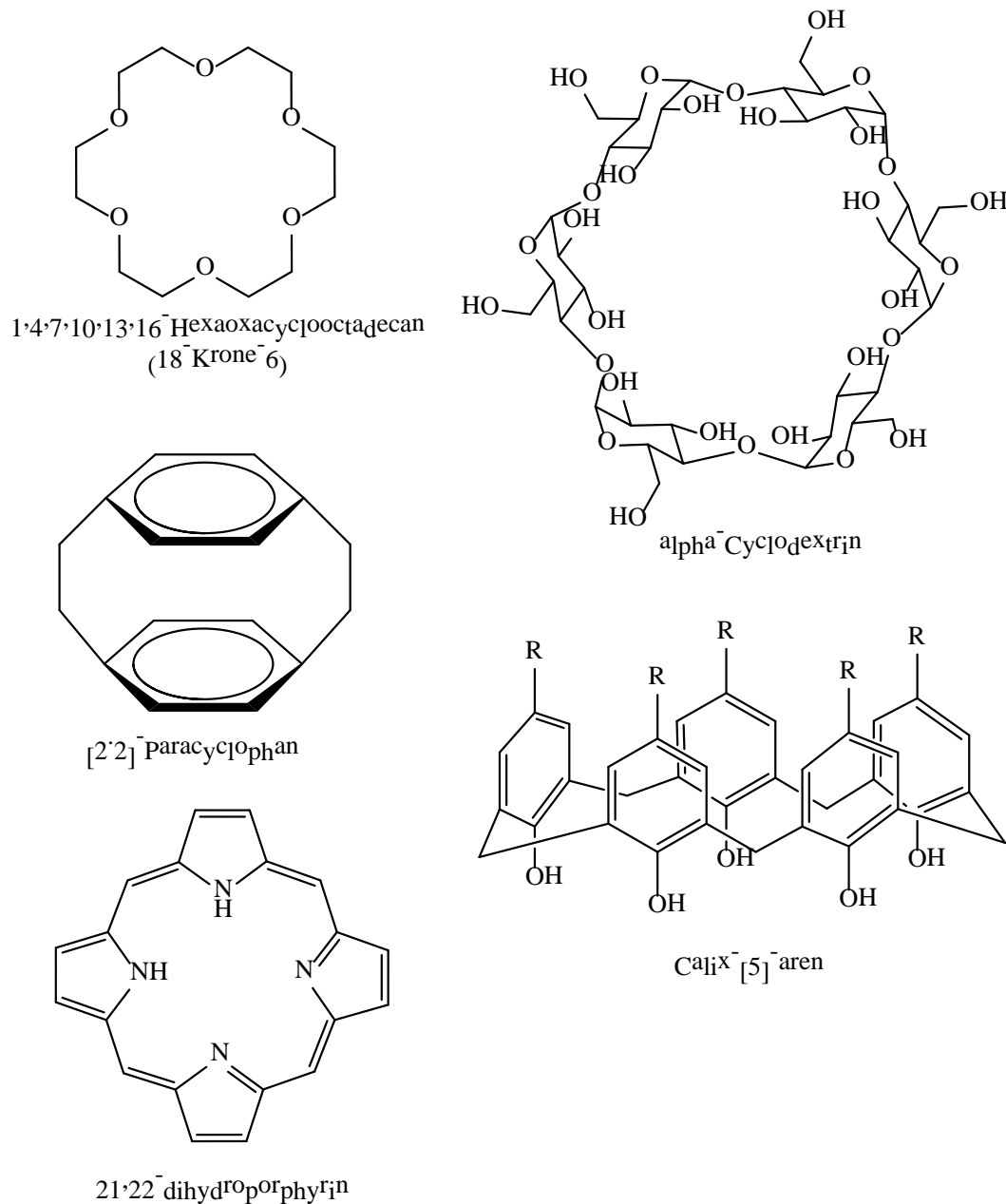


Abb. 23: Verschiedene Beispiele für Wirt-Moleküle.

2. Literaturübersicht

2.3. Schiffsche Basen („Salene“)

Der Begriff „Salen“ steht für die Abkürzung einer Verbindung aus Salicylaldehyd und Ethylendiamin. Salene sind bekannte Chelat-Liganden und werden in der Koordinationschemie und der homogenen Katalyse eingesetzt. Die Gruppe der Salene bildet eine immer gleiche Struktur aus, in der 2 kovalente und 2 koordinierende Plätze planar angeordnet sind, welches die Komplexbildung von Metallen und Anionen erlaubt.

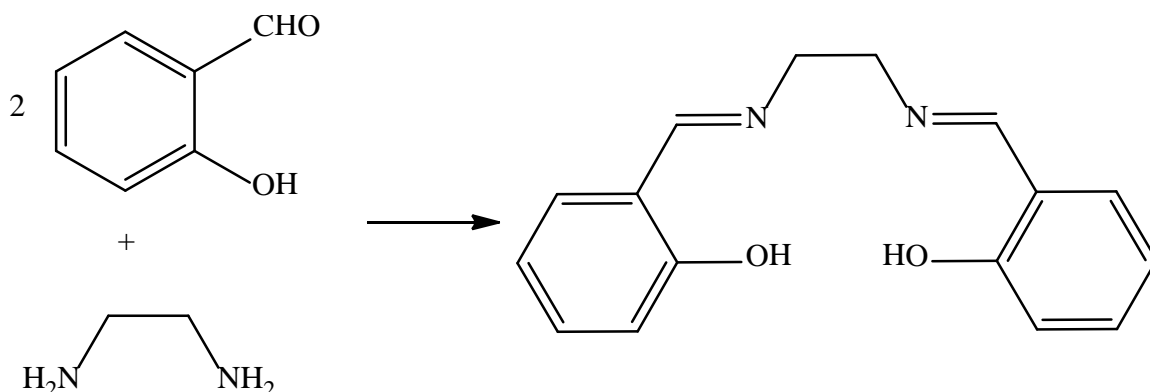


Abb. 24: Die Schiffsche Base Salen in der einfachsten Form, bestehend aus zwei Salicylaldehyd-Molekülen, die über eine Ethylendiamin-Brücke miteinander verbunden.

Durch Komplexbildung mit Metallen lassen sich die Schiffschen Basen zu Katalysatoren für die homogene als auch die heterogene Katalyse umwandeln. Die katalytische Aktivität beruht dabei auf der freien Koordinationsstelle des Metalls in axialer Position. So sind zum Beispiel die Mangan-Salene hervorragende Katalysatoren in Epoxidierungsreaktionen und Palladium-haltige Salene erwiesen sich als katalytisch aktiv bei Hydrierreaktionen und C-C-Kupplungsreaktionen, wie im Folgenden gezeigt wird.

Durch Variation der Brückenmoleküle und Funktionalisierung an den aromatischen Ringen lassen sich weitere Abkömmlinge des Salens herstellen. Der bekannteste Vertreter dieser Abkömmlinge ist der Jacobsen Katalysator, ein Mangan(III)-Salen-Komplex [52, 53], dargestellt in Abb. 25.

Während die Sharpless-Epoxidierung auf allylische Alkohole beschränkt ist [54], erlaubt das Jacobsen-Salen auch Epoxidierungen von nicht aktivierten Olefinen. Die besten Ergebnisse für die Epoxidierungsreaktionen wurden mit den chiralen Liganden (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-*N,N*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin erreicht. Als Oxidations-

2. Literaturübersicht

mittel dient in den meisten Fällen *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA). Als Co-Oxidant wird *N*-Methylmorpholinoxid (NMO) verwendet, da *m*-Chlorperbenzoesäure alleine nicht in der Lage ist, das im Komplex vorliegende Mangan zu oxidieren. In Abb. 25 ist eine typische Oxidierung mit dem Jacobsen-Katalysator gezeigt [55].

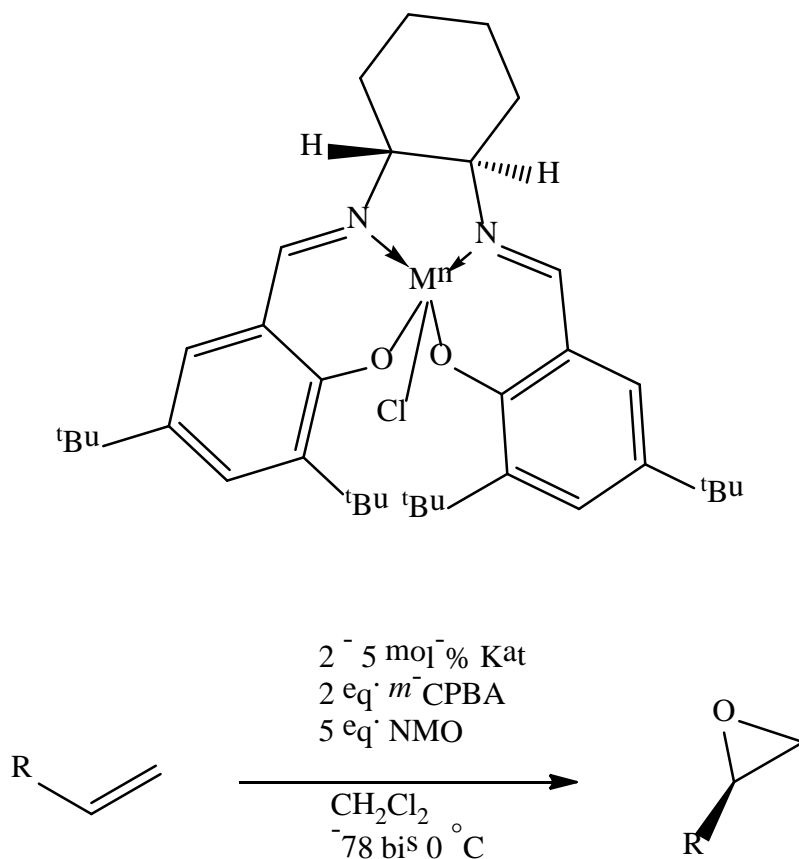
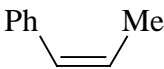
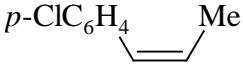
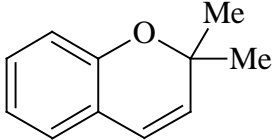
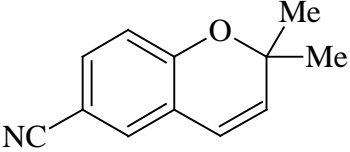
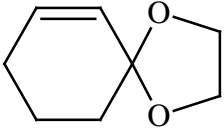
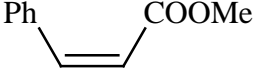


Abb. 25: Der Jacobsen-Katalysator (oben) und eine Beispielreaktion (unten).

Weitere Beispiele für die Oxidation von asymmetrischen Olefinen mit dem Jacobsen-Salen sind in Tabelle 3 wiedergegeben [52].

2. Literaturübersicht

Tabelle 3: Typische Beispiele für die asymmetrische Jacobsen-Epoxidierung [52].

Olefin	Ausbeute Epoxid / mol-%	Enantiomeren- Überschuss / %	Anteil an Katalysator / mol-%
	84	92	4
	67	92	4
	72	98	2
	96	97	3
	63	94	15
	65	89	10

2. Literaturübersicht

Die Stoffklasse der Salene verbindet den Vorteil der einfachen Synthesen und milden Reaktionsbedingungen einer großen Anzahl an möglichen Metall-Komplexen. Das führte mit zu einem immer größer werdenden Interesse, wie die letzten 20 Jahre gezeigt haben. Dabei sind nicht nur Epoxidationen von Interesse, im Blickpunkt sind ebenso Hydrierungen, Diels-Alder-Reaktionen [56], Alkylierungen von Aldehyden [57], Oxidationen von Sulfiden zu Sulfoxiden [58], Aziridinierungen von Alkenen [59] sowie di-Dehydrogenierungen von sekundären Hydroxylaminen zu Nitronen [60]. Speziell auf das Themengebiet der Hydrierungen wird im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen.

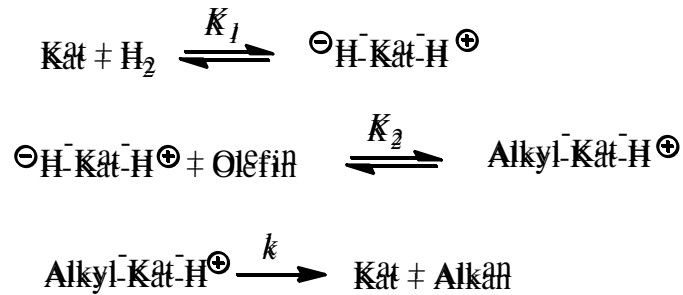
Die Salen-Komplexe von Palladium(II)-Salzen werden sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse bei der Hydrierung von Olefinen und als Kupplungskatalysatoren eingesetzt. Erstmals wurden Pd-Salene 1974 als Hydrierkatalysatoren von G. Henrici-Olivé und S. Olivé erwähnt, die Eigenschaften des Enzyms Hydrogenase besitzen sollten [61-63].

Durch Reaktion von Palladium(II)nitrat und Ethylen-bis-salicylidendiamin (Salen) konnten G. Henrici-Olivé und S. Olivé das Pd-Salen synthetisieren. Bedingt durch die eingeschränkte Löslichkeit des Salens in den meisten organischen Lösungsmitteln wurden Hydrierreaktionen von 1-Hexen in DMF durchgeführt. Dabei fanden die Forscher folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion [61, 62]:

$$r \sim c(\text{Pd-Salen})_0$$
$$\frac{1}{r} = a + \frac{b}{c(\text{Olefin})}$$
$$\frac{1}{r} = c + \frac{d}{p_{\text{H}_2}}$$

Hierin bedeuten r die Geschwindigkeitskonstante; $c(\text{Pd-Salen})_0$ die Anfangskonzentration des Pd-Salens; $c(\text{Olefin})$ die Anfangskonzentration des Olefins; b , c und d sind Konstanten. Diese Geschwindigkeitskonstanten waren denen des Enzyms Hydrogenase, extrahiert aus *Clostridium pasteurianum*, so wie es von Kleiner und Burris 1970 berichtet wurde, sehr ähnlich [64]. Aus den so gewonnenen Erkenntnissen leiteten G. Henrici-Olivé und S. Olivé den nachstehenden Mechanismus der Hydrierung ab [61, 62]:

2. Literaturübersicht



Daraus lässt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz ableiten [61, 62]:

$$r = \frac{k \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot c(\text{Olefin})_0 \cdot c(\text{Pd-Salen})_0}{1 + K_1 \cdot [\text{H}_2] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot c(\text{Olefin})_0}$$

In Abb. 26 wurde die Zwischenstufe von Henrici-Olivé und Olivé wie folgt postuliert [61, 62]:

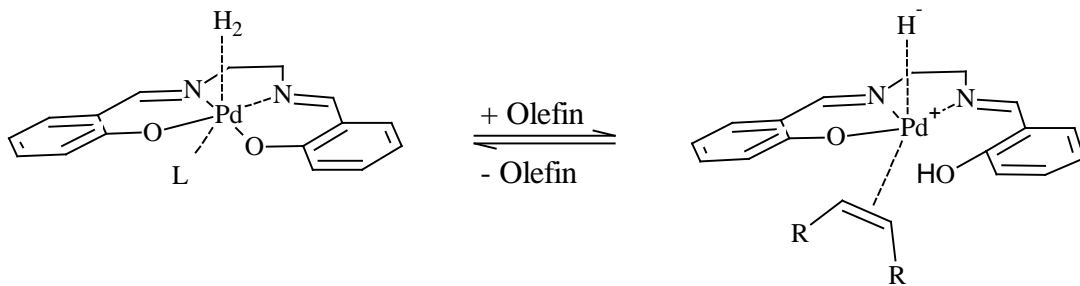


Abb. 26: Postulierter schematischer Übergangszustand und Mechanismus nach G. Henrici-Olivé und S. Olivé.

Im Grundzustand ist das Palladium-Atom quadratisch planar vom Salen-Molekül koordiniert. In Lösung ist eine der beiden axialen Koordinationsstellen mit einem Lösungsmittel-Molekül belegt, sodass nur noch eine freie Stelle bleibt. Damit die Reaktion jedoch ablaufen kann, muss noch mindestens ein weiterer Koordinationsplatz frei werden, um sowohl Olefin als auch Wasserstoff binden zu können. Dieser zusätzliche Platz wird generiert, indem das Proton an ein Sauerstoff-Atom aus dem Salen-Liganden bindet, dadurch eine Hydroxyl-Gruppe gebildet wird und diese die Koordinationsumgebung des Palladiums verlässt. Die nun freie Koordinationsstelle kann vom Olefin eingenommen werden. Abb. 26 soll dies verdeutlichen. Anschließend insertiert das Olefin in die Pd-H-Bindung, wodurch das Pd-Alkyl-Addukt gebildet wird. Abschließend wird das Proton der Hydroxylgruppe auf das Pd-Alkyl-Addukt übertragen, das Alkan wird gebildet und das Pd-Salen zurückgebildet.

2. Literaturübersicht

Hydrierungen mittels immobilisiertem Pd-Salen in den Zeolithen X und Y wurden erstmals von Kowalak et al. durchgeführt [65]. Diese Forscher konnten zeigen, dass bei konkurrierenden Hydrierungen zwischen 1-Hexen und Cyclohexen das sterisch anspruchslosere 1-Hexen deutlich schneller hydriert wird, im Gegensatz zur Reaktion an dem freien Salen. Diese Bevorzugung des 1-Hexens wurde dem Molekularsiebeffekt der Zeolithe zugesprochen.

Ernst und Batréau konnten ähnliches für Pd-, Rh- und Ru-Salene in Zeolith Y bei der Hydrierung von äquimolaren Mischungen aus 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-pent-1-en beobachten. Es konnte jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob der Effekt nur auf den Molekularsieb-Effekt zurückzuführen ist oder ob noch weitere Effekte für die Bevorzugung des 1-Hexens verantwortlich sind [66].

De Vos und Jacobs führten Hydrierungen von Cyclooctadien an immobilisiertem Pd-Salen in Zeolith Y durch. Während Palladium auf Aktivkohle bevorzugt das Cyclooctan bildete, wurde beim immobilisierten Salen eine größere Selektivität für das Cycloocten beobachtet [67].

In Arbeiten von Yang [68] wurden verschiedene Pd-Salene in Zeolithe Y und EMT immobilisiert und ihre katalytische Aktivität in der Hydrierung unterschiedlicher Olefine untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass immobilisierte Salene selektiv die C-C-Doppelbindung hydrieren. In Gegenwart von Carbonylverbindungen wird ebenso selektiv nur die C-C-Doppelbindung hydriert. Bei Untersuchungen mit prochiralen Edukten und chiralen Salenen konnte ein leichter Enantiomerenüberschuss erzielt werden.

Neben der Eigenschaft, ein hervorragender Hydrierkatalysator zu sein, besitzt Palladium auch die Fähigkeit, unter bestimmten Reaktionsbedingungen C-C-Bindungen knüpfen zu können. Darunter fallen eine ganze Reihe von Umsetzungen, die unter anderem auch im Jahre 2010 mit dem Nobelpreis in Chemie für Heck, Negishi und Suzuki gewürdigt wurden.

Als Heck-Reaktion [69] wird eine Reaktion zwischen Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden und Olefinen bezeichnet, typischerweise bei Reaktionstemperaturen über 100 °C. Diese Reaktionsbedingungen lassen sich jedoch durch den Einsatz von Phasentransferkatalysatoren und Carbonaten abmildern.

2. Literaturübersicht

Die Negishi-Kupplung ist eine Reaktion zwischen Zinkorganylen und Halogeniden, 1977 von Negishi erstmals publiziert [70]. Neben Palladium eignet sich auch Nickel als Katalysator.

Unter der Suzuki-Kupplung versteht man die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Organo-Borsäuren und Arylhalogeniden [71]. Neuere Arbeiten erwähnen auch den Einsatz anderer Bor-Verbindungen wie Kaliumtrifluorborate oder Organoborane.

Weitere Kupplungsreaktionen mit Palladium sind z. B. die Buchwald-Hartwig-Reaktion [72], die Stille-Kupplung [73], die Sonogashira-Reaktion [74], die Kumada [75]- und Hiyama [76]-Reaktion.

Einige Beispiele für Kupplungsreaktionen mit homogenen Pd-Salen-Katalysatoren sind in der Literatur aufgezeigt [77-80], für immobilisierte Pd-Salene gibt es dafür bisher noch keine Berichte.

2.4. Immobilisierungsmethoden

2.4.1. Allgemeines

Eine mögliche Immobilisierung von (Übergangs-) Metall-Komplexen kann auf drei verschiedene Arten erfolgen:

a) „Anchoring“, bei dem Metallkomplex und Träger über eine längere Brücke miteinander verbunden sind. Die Koordinationssphäre des Metalls ändert sich dadurch nicht oder nur geringfügig, sodass kaum eine Wechselwirkung zwischen Träger und Metall vorherrscht.

b) „Grafting“, in diesem Fall ist der Träger über eine oder mehrere Moleküle mit dem Zentralmetall des Komplexes verbunden. Dadurch wird der Träger zu einem Teil der Ligandensphäre des Metalls und die Wechselwirkung zwischen beiden ist groß.

Zur Veranschaulichung der unter a) und b) genannten Immobilisierungsmethoden soll Abb. 27 dienen.

2. Literaturübersicht

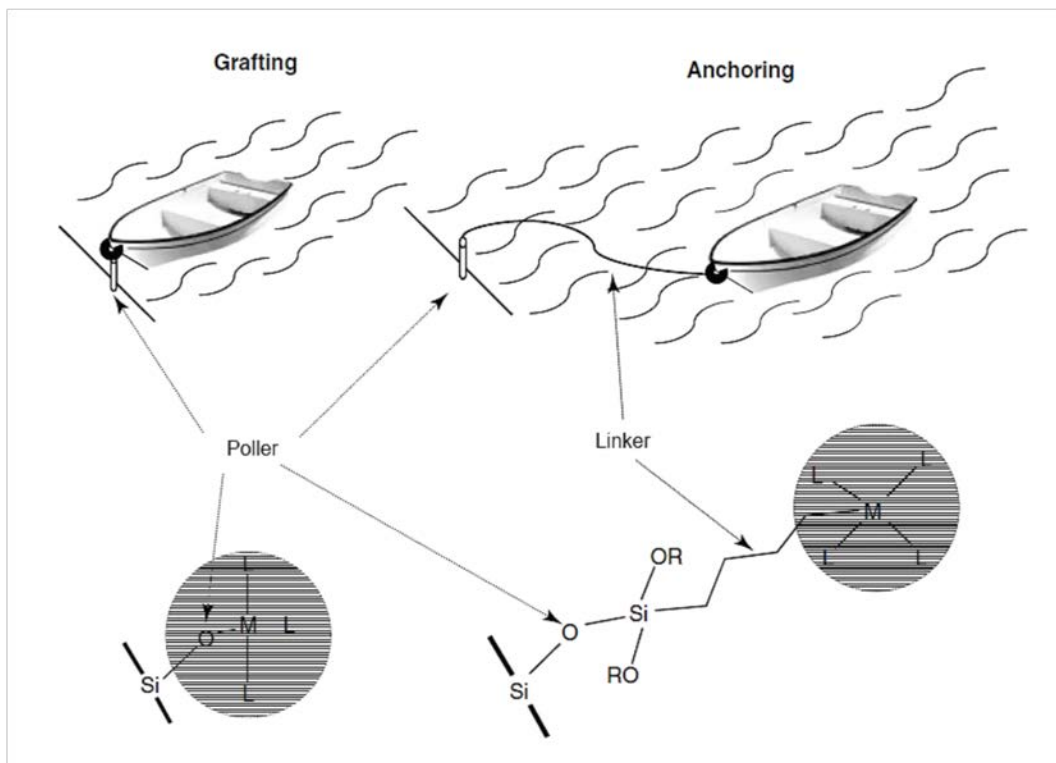


Abb. 27: Erklärung der Begriffe "Grafting" und "Anchoring" [81].

c) Einsatz als Linker in metallorganischen Gerüstverbindungen. Durch Modifikation der Seitenkette von Salenen und Porphyrinen, die dadurch selbst zu Linkern werden, lassen sich Übergangsmetallkomplexe in metallorganischen Gerüstverbindungen nach dem isoretikulären Prinzip einbauen. Ob ein modifiziertes Salen oder Porphyrin zum Einbau geeignet ist, lässt sich heutzutage mit quantenmechanischen Methoden berechnen [82].

d) Physikalische (sterische) Hinderung des Metallkomplexes in einem vorgegebenen Käfig. Diese Methode wird besonders bei Zeolithen und anderen mikroporösen Materialien angewendet. Der Einbau des Metallkomplexes muss mit geeigneten Methoden Stück für Stück erfolgen, da der Komplex als Ganzes zu groß ist, um durch die Pore in den dafür vorgesehenen Käfig zu gelangen. Hierfür stehen die "Flaschenschiff-Methode" ("ship-in-a-bottle"), die "Flexible Liganden Methode" ("flexible ligand") und die inverse Flaschenschiff-Methode ("build-the-bottle-around-the-ship") zur Verfügung.

Nachfolgend werden die einzelnen, unter d) genannten Begriffe erklärt.

i. "Ship-in-a-bottle"-Methode: Zumeist wird diese Methode zum immobilisieren von Phthalocyaninen benutzt, erstmalig publiziert von Zakharov und Romanovsky [85]. Zuerst muss das Metall in die Poren des Trägers

2. Literaturübersicht

eingbracht werden, sei es durch Ionenaustausch mithilfe eines Metallsalzes oder durch Einlagerung von labilen Metall-Komplexen. Anschließend wird 1,2-Dicyanobenzol bei Temperaturen zwischen 250 und 350 °C eingeführt. Der resultierende Komplex ist zu groß, um aus den kleinen Porenöffnungen zu entweichen. Mithilfe dieser Methode konnten verschiedene Metall-Phthalocyanine in den Zeolithen Y [85] und EMC-2 [86] sowie im Aluminophosphat VPI-5 [87] immobilisiert werden.

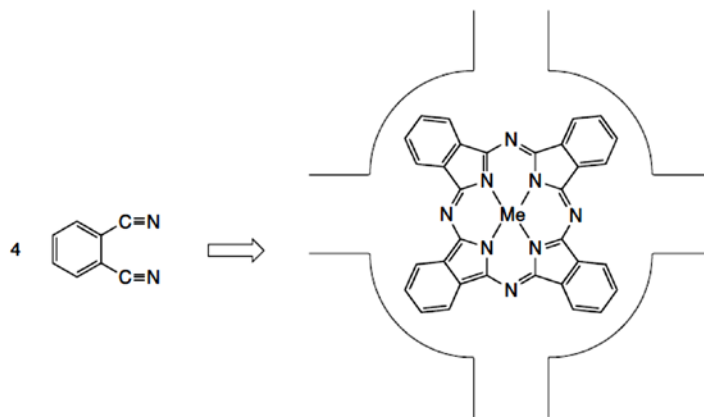


Abb. 28: Schematische Darstellung der „Ship-in-a-bottle“- Methode [83].

ii. *Flexible Liganden Methode:* Bei dieser Methode wird angenommen, dass der freie Ligand (z. B. Salen) flexibel genug ist, um durch die Porenöffnung des Wirts in den intrakristallinen Hohlraum zu gelangen. Durch Reaktion mit dem zuvor eingetauschten Metall entsteht ein Komplex, der zu sperrig ist, um aus den kleinen Porenöffnungen zu entweichen. Erstmals wurde diese Methode von Herron 1986 publiziert, der Cobalt-Salen in Zeolith Y immobilisieren konnte [88].

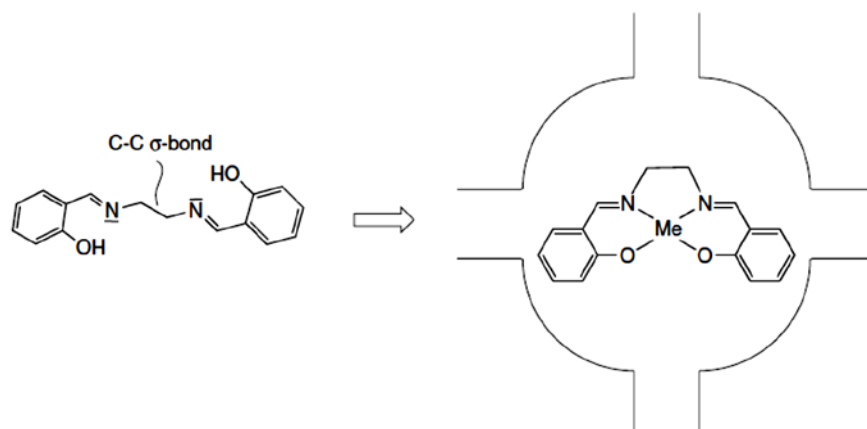


Abb. 29: Schematische Darstellung der „Flexiblen Liganden Methode“ [83].

2. Literaturübersicht

iii. „*Build-the-bottle-around-the-ship*“-Methode: Unter gewissen Umständen ist es auch möglich, die Wirtsstruktur um die Salene oder Porphyrine herum aufzubauen. Dazu ist es allerdings notwendig, dass das Gastmolekül in der Syntheselösung des Wirts ausreichend stabil ist und die Löslichkeit hoch genug ist, um eine statistische Verteilung zu erreichen. Bisher gibt es für diese Methode nur wenige Beispiele, eine der wenigen stammt von Balkus et al., die Metall-Phthalocyanine in Zeolith X immobilisieren konnten [89].

2.4.2. Immobilisierung von Salenen in metallorganischen Gerüstverbindungen

Alle in Kapitel 2.4.1. erläuterten Immobilisierungsmethoden sind in Zeolithen, mesoporösen Materialien und anderen Trägern bereits literaturbekannt. Im Bereich der metallorganischen Gerüstverbindungen ist das Kapitel Immobilisierung von Metall-Komplexen, speziell von Salenen, wenig erforscht. Einige wissenschaftliche Ansätze zur Immobilisierung der Salene in metallorganischen Gerüstverbindungen werden nachfolgend erläutert.

Überwiegend wird versucht, das gewünschte Salen in seinen Seitenketten so zu modifizieren, dass es als Linker in die Struktur der metallorganischen Gerüstverbindungen eingebaut werden kann. Die Gruppe der Salen-Carboxylate bzw. Salenen mit N-Donor-Liganden stellt hierbei die größte Anzahl dar, meist in Verbindung mit chiralen Salenen.

Das erste homochirale metall-organische Material wurde im Jahr 2000 publiziert. Seo et al. konnten ein schichtartiges Material aus $Zn_3(\mu_3-O)$ -Clustern und modifiziertem Tartrat [90] synthetisieren. Das so hergestellte Material konnte erfolgreich in Transesterifikationen eingesetzt werden.

Die erste homochirale dreidimensionale metallorganische Gerüstverbindung wurde von Cho et al. 2006 publiziert [19]. Neben $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und (R,R) -(-)-1,2-cyclohexandiamino- N,N' -bis(3-*tert*-butyl-5-(4-pyridyl)salicyliden)Mn(III)Cl wurde Biphenyldicarbonsäure (H_2BPDC) als Linker verwendet. Daraus entstand eine doppelt interpenetrierte Struktur mit Porenöffnungen von $6,2 \times 15,7 \text{ \AA}$. In Abb. 30 (links) ist die Einheitszelle des von Cho et al. synthetisierten MOFs dargestellt. Es konnte bewiesen werden, dass der so hergestellte MOF eine hohe Aktivität in der Epoxidationsreaktion von 2,2-Dimethyl-2*H*-chromen mit 2-(*tert*-

2. Literaturübersicht

butylsulfonyl)-iodosylbenzol als Oxidationsmittel besitzt. Der Gruppe von Shultz gelang es 2010, die Stabilität des von Cho *et al.* hergestellten MOFs zu erhöhen, indem sie statt Biphenyldicarbonsäure Tetrakis-(4-carboxyphenyl)-benzol als Linker einsetzten [20]. Der so synthetisierte MOF zeigte neben einer höheren Stabilität auch eine höhere Reaktionsrate und war zudem nicht interpenetriert mit Porenöffnungen von 11,7 x 22,4 Å.

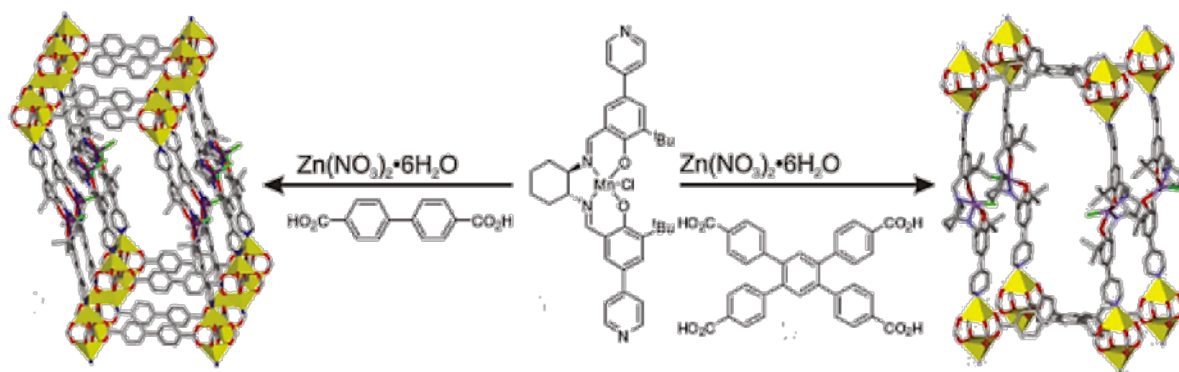


Abb. 30.: Zwei verschiedene MOFs, ausgehend von Bipyridyl-Mn-Salen als Linker [20].

In der Folge wurden weitere chirale Bausteine zur Synthese von metallorganischen Gerüstverbindungen erfolgreich synthetisiert, die dazugehörigen MOFs erfolgreich kristallisiert und in Testreaktionen eingesetzt [91-99].

Die “build-the-bottle-around-the-ship“-Methode wurde 2008 erstmalig für MOFs von Alkordi *et al.* in der Literatur veröffentlicht. Als Wirt diente ein ZMOF (zeolite-like metal-organic framework), bestehend aus InN₄-Tetraedern und 4,5-Imidazoldicarbonsäure (H₃ImDC) [22]. Die so synthetisierte Struktur (vgl. Abb. 31) besitzt die RHO-Topologie [40] mit Käfigen, die groß genug sind, um das darin immobilisierte Porphyrin zu beherbergen. Die Porenöffnungen sind dagegen so klein, dass das Porphyrin nicht austreten kann. Das Material konnte anschließend erfolgreich in der Oxidation von Cyclohexan mit *tert*-Butylhydroperoxid bei 65 °C eingesetzt werden.

2. Literaturübersicht

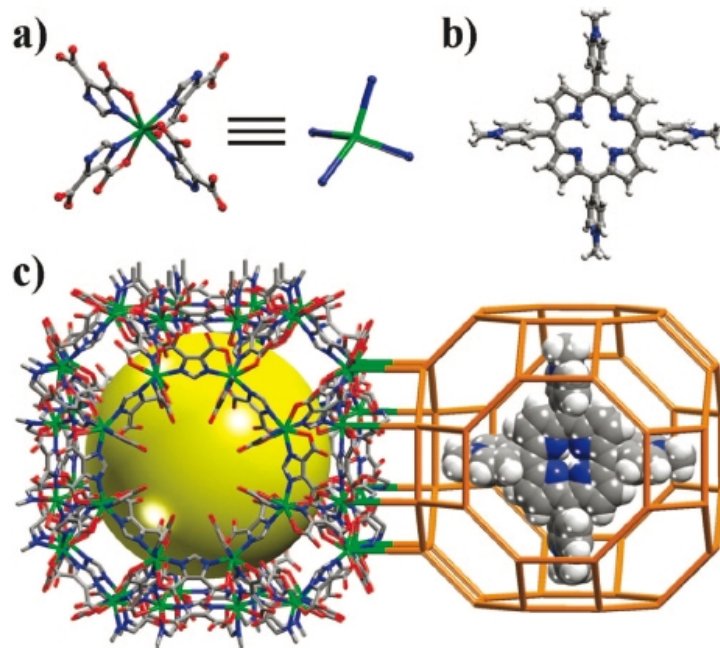


Abb. 31: a) Das InN_4 -Tetraeder als elementare Baueinheit des ρ -ZMOF, b) Struktur des immobilisierten Porphyrins, c) finale Struktur des ρ -ZMOFs, die gelbe Kugel stellt das freie Porenvolumen dar [22].

2011 gelang es Larsen et al., Metallo-Porphyrine in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ bzw. $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$, Strukturen mit der HKUST-1 Topologie, zu immobilisieren. Die Porphyrine wurden in beiden Strukturen jeweils im oktaedrischen Käfig unter vollem Erhalt der Struktur eingelagert, wie Abb. 32 zeigt. Anschließend wurden die mit immobilisiertem Eisen-Porphyrin hergestellten Materialien bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass das so hergestellte Material eine vergleichsweise hohe Aktivität besitzt und auch nach mehreren Katalysezyklen immer noch aktiv ist [21].

Die postsynthetische Modifikation von metallorganischen Gerüstverbindungen wurde 2007 von Wang und Cohen in der Literatur erstmalig erwähnt [100]. Als Ausgangsmaterial wählten die Forscher IRMOF-3, einen MOF mit einer Amino-Funktion am Phenylring. Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid wurde der MOF postsynthetisch zu IRMOF-3-AM1 funktionalisiert. In Abb. 33 wird dies schematisch dargestellt.

Generell wird bei der postsynthetischen Modifizierung nach der Art der Bindung unterschieden. Abb. 34 stellt den Unterschied zwischen einer kovalenten und dativen Modifizierung dar.

2. Literaturübersicht

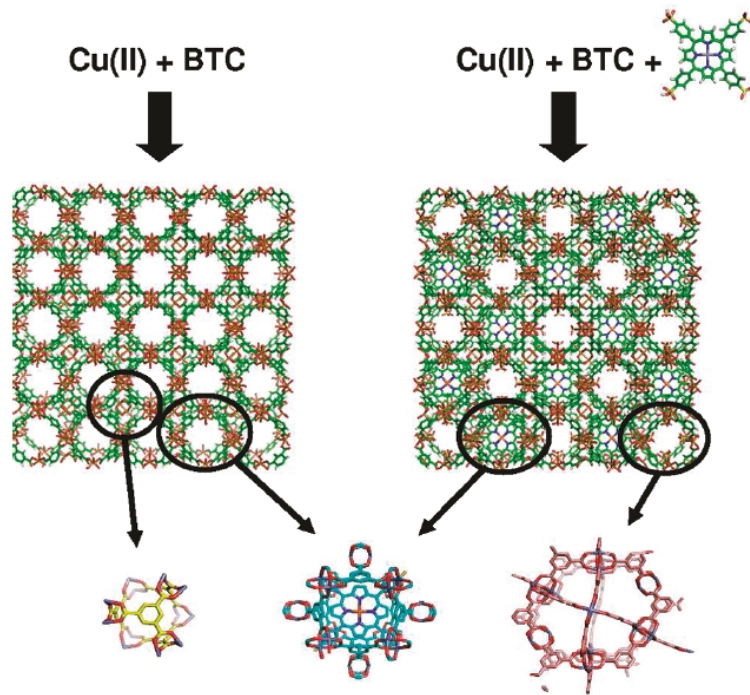


Abb. 32: Freies Cu₃(BTC)₂ (links) und mit Metallo-Porphyrin beladenes Cu₃(BTC)₂ [21].

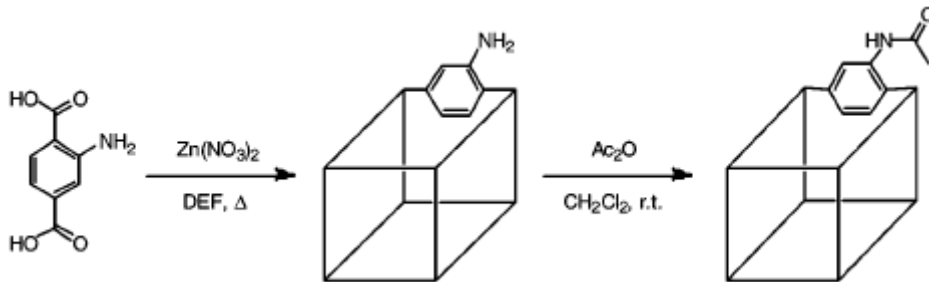


Abb. 33: Postsynthetische Modifizierung von IRMOF-3 [100].

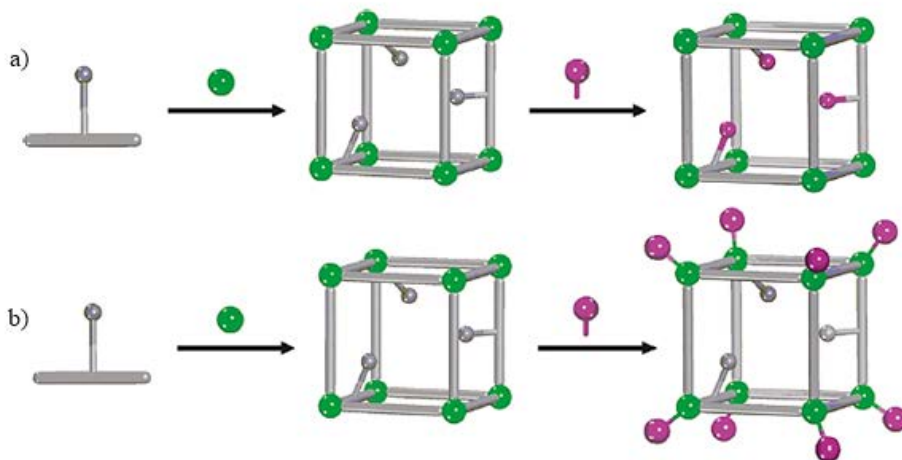


Abb. 34: Verschiedene Methoden der postsynthetischen Modifizierung, a) kovalent, b) dativ [101].

2. Literaturübersicht

Als eines der wenigen Beispiele für eine postsynthetische, chemische Modifizierung des organischen Linkers gilt die Nitrierung des Phenylrings der Terephthalsäure in (Cr)MIL-101 [106]. Dabei gelang es Bernt et al. 2011, die Terephthalsäure-Linker mittels Nitriersäure zu nitrieren, ohne das bestehende Gerüst zu zerstören. Die Nitrogruppe wurde daraufhin mit einem großen Überschuss an Zinn(II)chlorid zur Aminogruppe reduziert. Dies ist die bis dato einzige Methode, eine Aminogruppe in das Gerüst von (Cr)MIL-101 einzubringen. Das Schema der Reaktion ist in Abb. 35 dargestellt.

Bei der kovalenten postsynthetischen Modifizierung werden bereits vorhandene funktionelle Gruppen für weitere Schritte genutzt, typischerweise eignen sich Amino-, Aldehyd- oder Hydroxylgruppen hierfür. Beispiele sind in der Literatur angegeben für eine Reihe von verschiedenen metallorganischen Gerüstverbindungen (vgl. Abb. 36) [102-105].

Die dative oder koordinative postsynthetische Modifizierung wurde 2008 erstmalig an (Cr)MIL-101 von Hwang publiziert [107]. Dabei machten sich die Forscher die Koordinationsstelle am Chrom-Zentrum des MOFs zunutze, an welche sie verschiedene Amine koordinieren konnten. Der amino-funktionalisierte MIL-101 wurde daraufhin erfolgreich als Träger für verschiedene Edelmetalle getestet, unter anderem auch Palladium, mit welchem im Folgenden erfolgreich Heck- und Suzuki-Kupplungsreaktionen durchgeführt werden konnten.

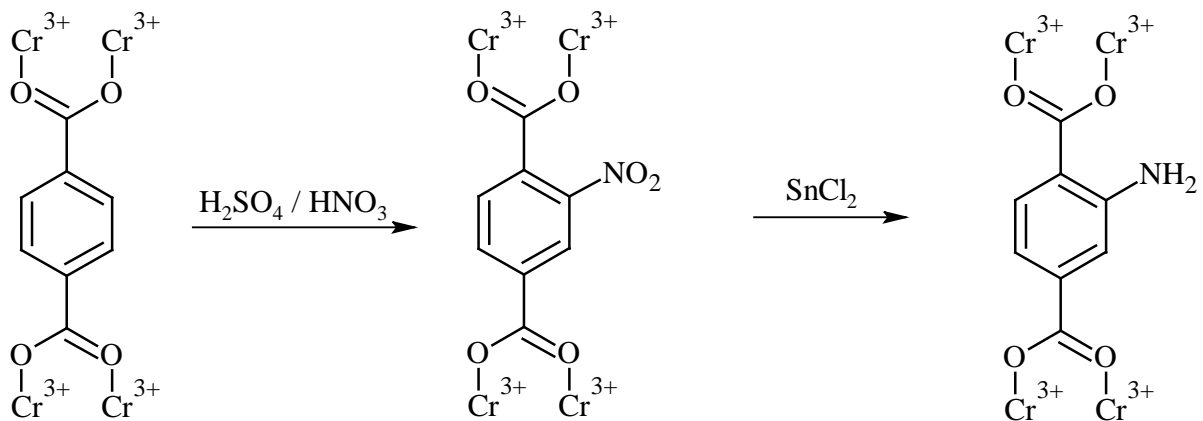


Abb. 36: Reaktionsschema für die Nitrierung zu Cr-MIL-101-NO₂ und anschließende Reduktion mit Zinn(II)chlorid zu Cr-MIL-101-NH₂.

2. Literaturübersicht

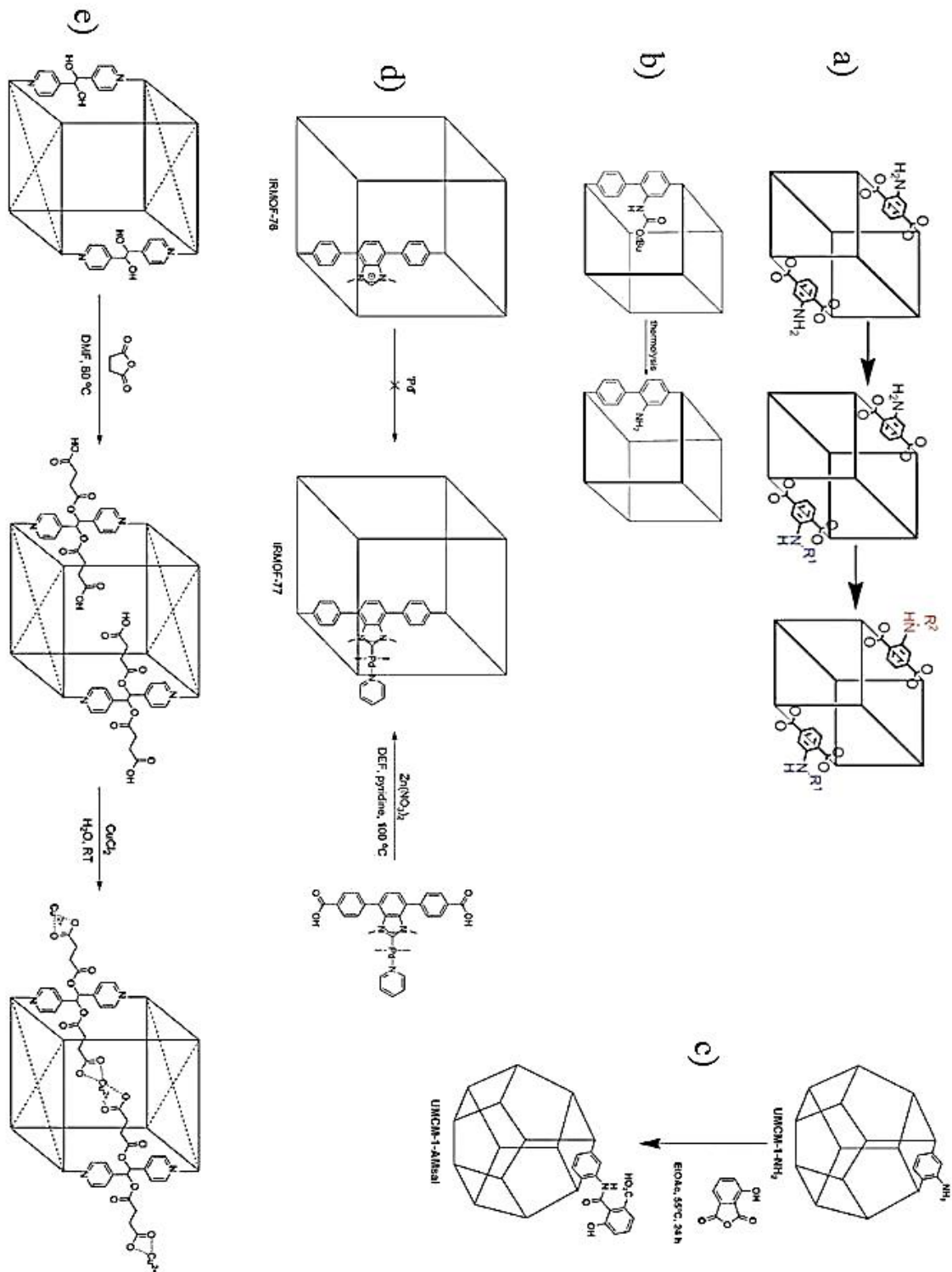


Abb. 36: Verschiedene Beispiele für literaturbekannte postsynthetische Modifizierungen, an a) IRMOF-3 [102], b) mit einer Aminogruppe funktionalisiertem IRMOF-10 [103], c) UCMCM-1 [104], d) IRMOF-77 [105], e) DO-MOF [105].

2. Literaturübersicht

Dass sich auch Salene über funktionelle Gruppen am organischen Linker immobilisieren lassen, konnten Ingleson et al. 2008 zeigen [108]. Als Ausgangsmaterial diente IRMOF-3, mit Salicylaldehyd zum Halbsalen modifiziert. Anschließend wurde Vanadium in diesem immobilisierten Halbsalen komplexiert. Bei der nachfolgenden Oxidation von Cyclohexen mit *tert*-Butylhydroperoxid konnte ein Umsatz von 40 % nach 72 Stunden erreicht werden, allerdings unter Zerstörung des MOF-Gefüges.

Durch den Einsatz stabilerer Materialien werden auch die Einsatzmöglichkeiten funktionalisierter MOFs vielfältiger. Mit 2-Aminoterephthalsäure konnten bisher erfolgreich Homologe von (Al)MIL-53, (Al)MIL-101, (Fe)MIL-101, CAU-1 und UiO-66 synthetisiert werden, die eine deutlich erhöhte Stabilität aufweisen.

2.5. Adsorption

2.5.1. Allgemeines

Bei der Adsorption handelt es sich formal um die Anlagerung von gasförmigen, flüssigen oder gelösten Stoffen an festen Oberflächen. Abb. 37 soll kurz die verschiedenen Begriffe Adsorptiv, Adsorpt, Adsorbens und Adsorbat veranschaulichen [109]:

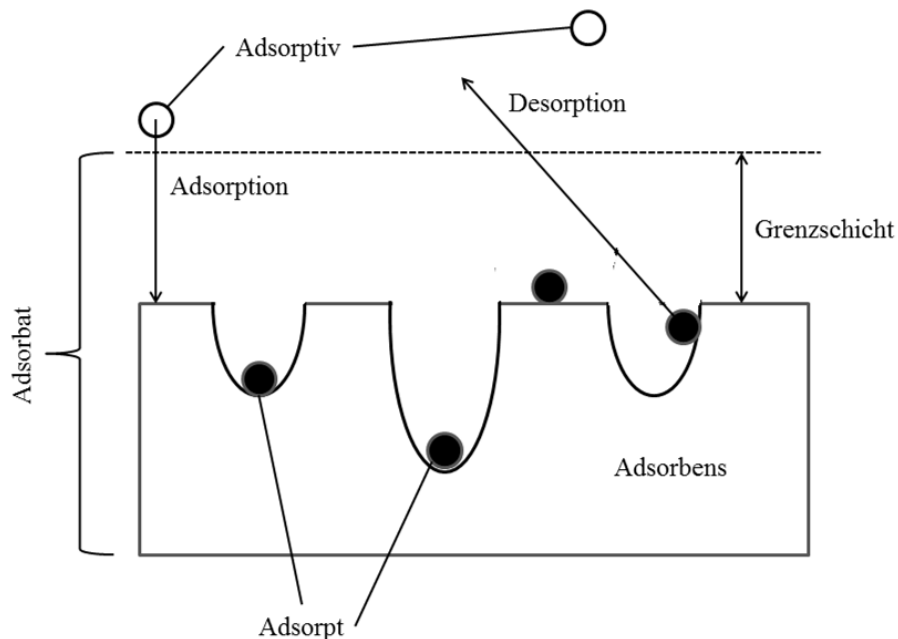
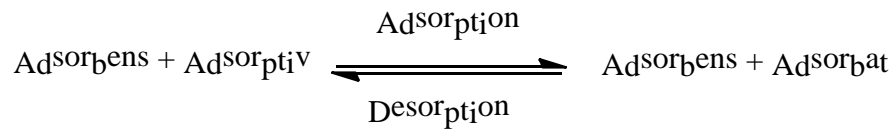


Abb. 37: Erklärung der Begriffe Adsorptiv, Adsorpt, Adsorbens, Adsorbat [109].

2. Literaturübersicht

Der Adsorption steht die Desorption als umgekehrter Vorgang gegenüber:



Nachfolgendes Schaubild soll die 7 Teilschritte der Adsorption illustrieren [109]:

1. Stofftransport an die äußere Grenzschicht
2. Transport durch die Grenzschicht zum Partikel
3. Transport durch die Pore des Adsorbens
4. Adsorption
5. Wärmetransport durch das Adsorbens
6. Wärmetransport durch die Grenzschicht
7. Wärmeabgabe an das umgebende Medium

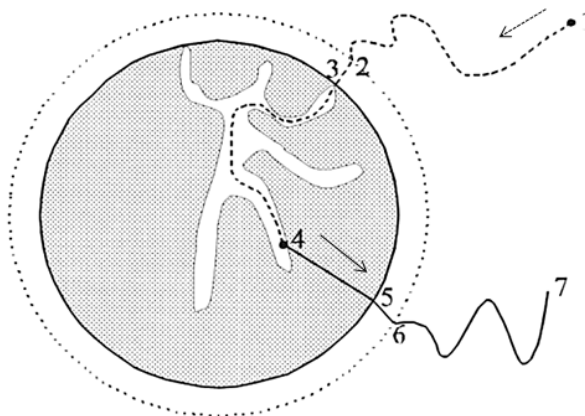


Abb. 38: Darstellung der 7 Teilschritte der Adsorption [109].

Als technisch wichtige Adsorbentien dienen hauptsächlich Silicagel, Tonerden, Aktivkohle und Molekularsieve bzw. Zeolithe. Durch ihre hohen spezifischen Oberflächen von bis zu $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ besitzen sie die Möglichkeit, große Mengen zu adsorbieren und durch entsprechende Maßnahmen auch wieder abzugeben. Einige Anwendungsbeispiele sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

2. Literaturübersicht

Tabelle 4: Technisch wichtige Adsorbentien, übernommen aus [109]

Adsorbens	Gasphase	Flüssigphase
<i>a) Kohlenstoffadsorbentien</i>		
Aktivkohle	Abluftreinigung Adsorption von VOC (volatile organic compounds)	Wasseraufbereitung allgemein, Getränkestabilisierung u. – entfärbung, Goldgewinnung
Aktivkoks	Dioxin- / Furan-Adsorption, SO _x -NO _x -Abscheidung	
Kohlenstoff- Molekularsiebe	Adsorption polarer Substanzen, Luftzerlegung	p-Xylol-Abtrennung
<i>b) Oxidische Adsorbentien</i>		
Zeolithe	Gastrocknung Abluftreinigung Kohlenwasserstofftrennung Luftzerlegung Adsorption von VOC (volatile organic compounds)	Abwasserbehandlung, Entfernung radioaktiver Nuklide, Olefin / Paraffin-Trennung, p-Xylol-Abtrennung, Trocknung organischer Flüssigkeiten
Kieselgel	Gastrocknung, Geruchsminderung, Adsorption von VOC (volatile organic compounds)	Trocknung organischer Flüssigkeiten, chromatografische Trennungen
Tonminerale, Aktivtonerden	Gasentschwefelung, Abluftreinigung, Gastrocknung / -reinigung	Speiseölherstellung, Altölaufbereitung, Waschwasseraufbereitung, Wasseraufbereitung, Trocknung organischer Flüssigkeiten
<i>c) Adsorberpolymere / Adsorberharze</i>		
Polystyrole, Polyacrylester, phenolische Adsorberharze	Lösungsmittel- rückgewinnung, Abluftreinigung	Entbittern von Fruchtsäften, Reinstwassergewinnung, Wasseraufbereitung, Stofftrennung von z. B. Zuckern und Proteinen

2. Literaturübersicht

Dabei ist nicht nur die Größe der spezifischen Oberfläche von Interesse, sondern auch ihre Beschaffenheit. Während die oxidischen Materialien polar und hydrophil sind, sind Aktivkohlen im Allgemeinen unpolar und hydrophob. Je nach Anwendungsgebiet muss das Adsorbens angepasst werden. Soll eine Kombination aus Molekularsiebeffekt und Adsorption erreicht werden, eignen sich Zeolithe, metallorganischen Gerüstverbindungen oder ZIFs, da deren Porenöffnungen im Bereich der Durchmesser kleiner Moleküle liegen.

Das flexible Gerüst, die vielfältige, bereits erklärte Modifizierbarkeit der Poren und Porengeometrien sowie die Möglichkeit der postsynthetischen Modifizierung der MOFs seien hier als große Vorteile gegenüber anderen porösen Materialien als große Vorteile erwähnt. Einige Beispiele für die Flexibilität der metallorganischen Gerüstverbindungen sind in Abb. 38 wiedergegeben:

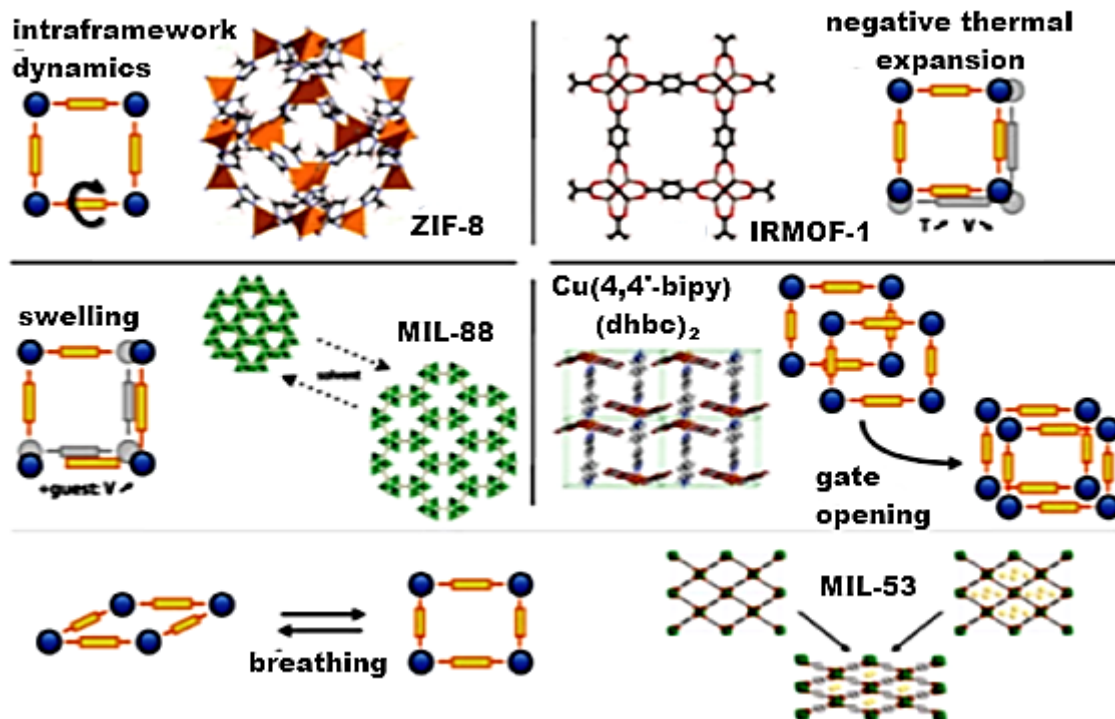


Abb. 38: Ausgewählte Beispiele für die verschiedenen Arten der Strukturflexibilität in metallorganischen Gerüstverbindungen [110].

Welche Gestalt die Adsorptionsisotherme annimmt, hängt von vielen Faktoren ab, so zum Beispiel die Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens, der Wechselwirkungen der Adsorptiv-Moleküle untereinander sowie der Größe der Poren. Durch

2. Literaturübersicht

die Auftragung des Lennard-Jones-Potenzials als Funktion des Durchmessers der Pore lassen sich einige Adsorptionsprozesse erklären. Zur Veranschaulichung soll Abb. 39 dienen.

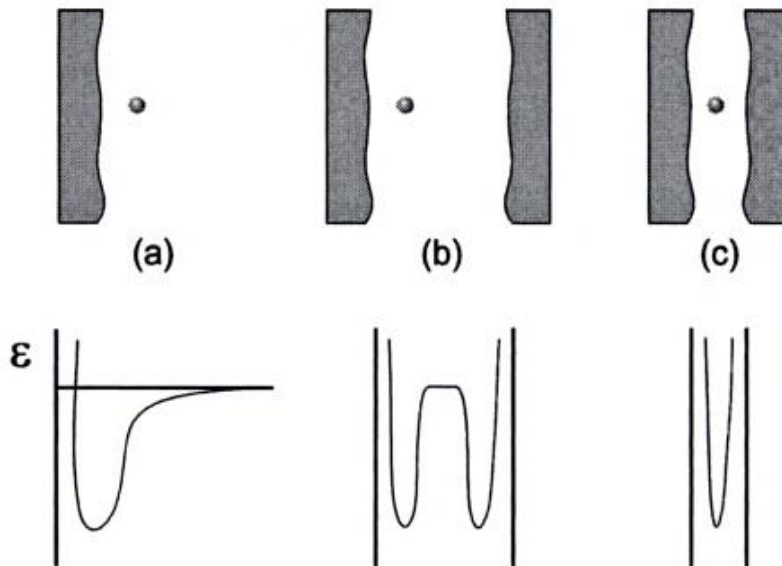


Abb. 39: Schematische Darstellung des Lennard-Jones-Potenzials für a) nichtporöse Oberflächen und Makroporen, b) Mesoporen und c) Mikroporen [111].

Zur Beschreibung der Physisorption wurden von der IUPAC sechs verschiedene Typen an Adsorptionsisothermen definiert [112].

- Die Typ I – Isotherme:

Die Isotherme ist typisch für mikroporöse Materialien mit verhältnismäßig kleiner äußerer Oberfläche. Bei kleinen Druckbereichen werden zuerst die Mikroporen mit Adsorptiv gefüllt. Bei weiterer Druckerhöhung ($\frac{p}{p_0} \rightarrow 1$) erreicht die Adsorption einen Grenzwert und die Kurve verläuft asymptotisch. Dieser Isothermen-Typ wird oft auch als „Langmuir-Isotherme“ bezeichnet.

- Die Typ II – Isotherme:

Die Isotherme ist typisch für nicht-poröse oder makroporöse Materialien. Der Punkt B ist per Definition der Punkt, an dem eine Monolagen-Bedeckung erreicht ist. Bei weiterer Druckerhöhung beginnt die Mehrschichten-Adsorption.

2. Literaturübersicht

- Die Typ III – Isotherme:

Diese reversible Isotherme kommt nur selten vor, beispielsweise bei der Adsorption von Wasser an hydrophoben Materialien oder von Stickstoff an Polyethylen. Es ist nicht zu erkennen, wann die Monolagen-Bedeckung erreicht ist. Die Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkungen sind sehr schwach, dem gegenüber sind in Druckbereichen nahe dem Gleichgewichts-Druck Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen von großer Bedeutung.

- Die Typ IV – Isotherme:

Dieser Isothermen-Typ kommt typischerweise bei mesoporösen Materialien vor. Charakteristisch für diesen Typ ist die Hysterese-Schleife, welche durch Kapillarkondensation in den Mesoporen erzeugt wird. In niedrigen Druckbereichen ähnelt sie der Typ II – Isotherme mit dem Punkt B, der wiederum die Vervollständigung der Monolage angibt. Bei Druckerhöhung füllen sich die Mesoporen, bei anschließender Druckerniedrigung entweicht das Adsorpt. Durch die Gestalt der Hysterese-Schleife lassen sich Rückschlüsse auf die Form der Mesoporen machen. Eine genauere Beschreibung über die verschiedenen Typen der Hysterese und die dazugehörige Porenform ist in der Literatur [1] beschrieben.

- Die Typ V – Isotherme:

Dieser Isothermen-Typ ähnelt der Typ III – Isotherme mit Ausnahme der zusätzlich auftretenden Hysterese-Schleife. Die Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkungen sind schwach ausgeprägt, Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen sind dagegen stark. Wie auch die Typ III – Isotherme kommt die Typ V – Isotherme selten vor.

- Die Typ VI – Isotherme:

Diese Isotherme beschreibt eine schrittweise Beladung einer einheitlichen, nicht porösen Oberfläche mit mehreren Schichten. Wie stark die einzelnen Stufen ausgeprägt sind, hängt vom System, der Temperatur und dem Druck ab.

2. Literaturübersicht

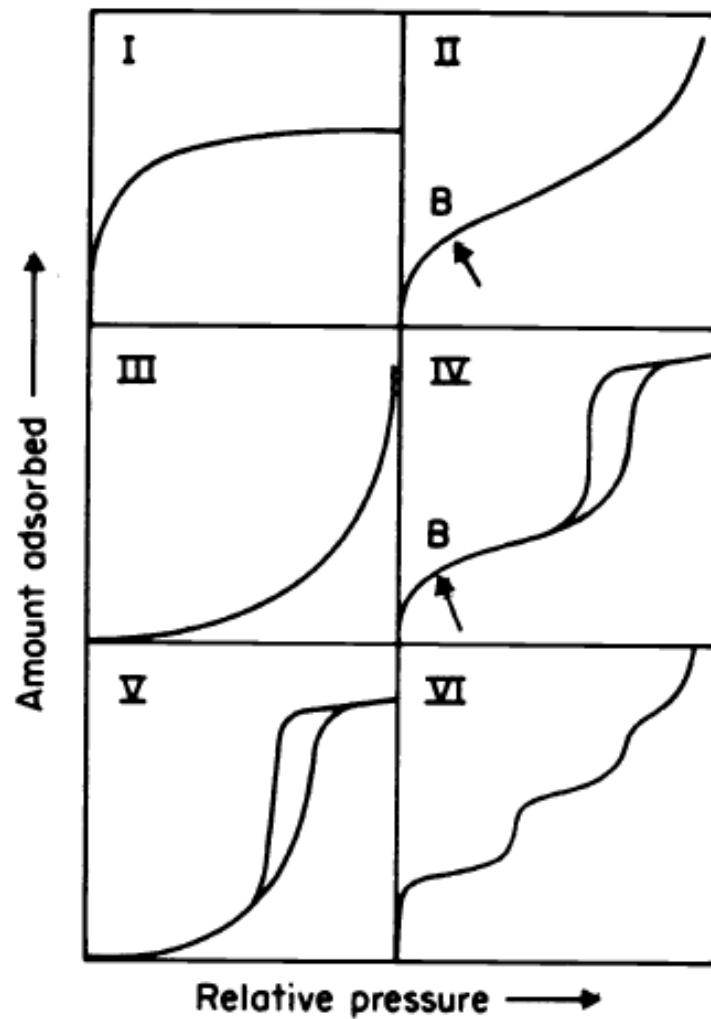


Abb. 40: Veranschaulichung der 6 nach IUPAC definierten Typen an Adsorptionsisothermen [1].

2.5.2. Modelle zur Interpretation der Adsorptionsisothermen

2.5.2.1. Das Henry-Modell

Bei der Theorie nach Henry wird davon ausgegangen, dass die Moleküle bei niedrigen Drücken und bei hohen Temperaturen als unabhängig voneinander angesehen werden können und nur mit dem Adsorbens wechselwirken. Die adsorbierte Menge hängt daher linear mit dem Druck zusammen:

$$n_{ads} = k_H \cdot p$$

2. Literaturübersicht

Dabei bedeuten n_{ads} die adsorbierte Menge, p ist der Partialdruck und k_H ist die Henry-Konstante. Über die Größe der Henry-Konstante lassen sich Rückschlüsse auf die Größe der Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorpt herleiten. Der Nachteil dieses Modells besteht in seiner Nichtanwendbarkeit bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck.

2.5.2.2. Das Langmuir-Modell

Das Modell nach Langmuir [112] wurde bereits 1918 aufgestellt und beschreibt eine monomolekulare Belegung der Oberfläche mit Adsorpt. Im Langmuir-Modell wird vereinfachend angenommen, dass sich nur eine Monolage an Adsorpt ausbildet, alle Bindungsstellen sowohl chemisch als auch energetisch gleich sind und keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Adsorpt-Molekülen vorliegen. Vorausgesetzt, dass das Adsorbens eine bestimmte Anzahl an Adsorptionszentren n_m besitzt, kann eine bestimmte Menge an Adsorpt n adsorbiert werden. Wenn beide Werte bekannt sind, lässt sich daraus der Belegungsgrad θ über folgende Gleichung berechnen:

$$\theta = \frac{n}{n_m}$$

Die Adsorptionsrate ist abhängig vom anliegenden Druck p , der Anzahl freier Adsorptionszentren $(1 - \theta)$ und einem Koeffizienten α , der die Affinität von Adsorpt zu Adsorbens beschreibt. Die Adsorptionsrate $\frac{dn_{ads}}{dt}$ ergibt sich somit zu:

$$\frac{dn_{ads}}{dt} = \alpha \cdot p \cdot (1 - \theta)$$

Für die Rate der Desorption $\frac{dn_{des}}{dt}$ ergibt sich darauf basierend folgende Gleichung mit dem Desorptionskoeffizienten β , dem Belegungsgrad θ , der benötigten Energie E , der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T :

$$\frac{dn_{des}}{dt} = \beta \cdot \theta \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Im Gleichgewicht sind die Adsorptions- und Desorptionsraten gleich:

2. Literaturübersicht

$$\frac{dn_{ads}}{dt} = \frac{dn_{des}}{dt}$$

Und somit:

$$\alpha \cdot p \cdot (1 - \theta) = \beta \cdot \theta \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Daraus folgt:

$$\alpha \cdot p \cdot (1 - \theta) - \beta \cdot \theta \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} = 0$$

Die Affinitätskoeffizienten α und β werden zu einem gemeinsamen Faktor $K = \frac{\alpha}{\beta}$ zusammengefasst. Über die Beziehung $K_L = K \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$ ein neuer Adsorptionskoeffizient K_L definiert. Aus den so getroffenen Annahmen lässt sich die Langmuir-Gleichung herleiten:

$$\theta = \frac{K_L \cdot p}{1 + K_L \cdot p}$$

Durch Ersetzen von θ mit $\frac{n}{n_m}$, einsetzen in obige Formel und umstellen ergibt sich

$$n = n_m \cdot \frac{K_L \cdot p}{1 + K_L \cdot p}$$

Bei bekanntem Platzbedarf für einzelne Adsorpt-Moleküle ($16,2 \text{ \AA}^2$ für Stickstoff) lässt sich somit aus der adsorbierten Stoffmenge die Oberfläche bestimmen.

2.5.2.3. Das Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Modell

In Erweiterung des Langmuir-Modells für hohe Konzentration des Adsorpts (nahe der Sättigungskonzentration) und Mehrschichten-Beladung postulierten Brunauer, Emmett und Teller 1938 ein erweitertes Modell [113]. Die Langmuir-Gleichung lässt sich umschreiben zu:

$$\alpha_i \cdot p \cdot (1 - \theta_i) = \beta_i \cdot \theta_i \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}$$

2. Literaturübersicht

Der Index i (≥ 1) steht dabei für die i -te Lage an Adsorpt. Unter der Annahme, dass die Anzahl der adsorbierten Lagen unendlich ist und der Summe aller Teil-Beladungen $\sum_{i=0}^{\infty} \theta_i = 1$ entspricht, kann die Gesamtmenge an Adsorpt wie folgt berechnet werden:

$$n = n_m \cdot \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot \theta_i$$

Als Erweiterung wird der Energieterm aus der Langmuir-Gleichung in zwei Terme aufgespalten, in die Bindungsenergie (E_{ads}) und die Kondensationsenergie (E_K). Außerdem wird angenommen, dass die Schichtdicke des Adsorpts bei Sättigungsdruck unendlich ist und die Verdampfungs- bzw. Kondensationseigenschaften des Adsorpts ab der zweiten Beladungsschicht gleichzusetzen sind mit den Eigenschaften des Fluides. Mit diesen und weiteren Annahmen ergibt sich schließlich die Gleichung der BET-Isotherme:

$$n = \frac{n_m \cdot C \cdot p}{(p - p_0) \cdot [1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}]}$$

Die BET-Konstante C kann vereinfachend als $C \approx e^{\left(\frac{E_{ads} - E_K}{R \cdot T}\right)}$ angenommen werden. Zur Auswertung der BET-Isothermen wird die Gleichung in ihrer linearen Form angewandt:

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

Zur Auswertung wird $\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ aufgetragen. Über die experimentell ermittelbaren Daten von Achsenabschnitt $\frac{1}{n_m \cdot C}$ und Steigung der Geraden $\frac{C - 1}{n_m \cdot C}$ können die beiden Konstanten n_m und C bestimmt werden. Daraus wiederum kann die Menge an Gas bestimmt werden, die benötigt wird, um eine komplette Adsorpt-Schicht auszubilden.

Für den Sonderfall, dass die Anzahl der adsorbierten Schichten eine bestimmte Anzahl x nicht übersteigen kann, beschränkt sich die Summe über die Anzahl x . Dadurch ergibt sich eine veränderte Gleichung für die BET-Isotherme:

2. Literaturübersicht

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

Ein weiterer Sonderfall tritt bei sehr kleinen Drücken ($p \ll p_0$) auf. Dabei reduziert sich die BET-Gleichung zur Langmuir-Gleichung für eine Monolagen-Belegung:

$$n = \frac{n_m \cdot C \cdot p}{1 + C \cdot p}$$

2.5.2.4. Das Freundlich-Modell

Die in den Kapiteln 2.5.2.2. und 2.5.2.3. betrachteten Modelle gingen beide von chemisch gleichen Adsorptionsplätzen aus. In der Realität ist dies jedoch nicht zutreffend, da mit zunehmendem Belegungsgrad zum einen die Adsorptionswärme geringer wird und zum anderen Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Adsorpt-Molekülen größer werden. Die Freundlich-Isotherme [114] beschreibt den Fall eines exponentiellen Abfalls der Beladung in Bezug auf die Adsorptionswärme:

$$n = a \cdot p^{\frac{1}{b}}$$

a und b sind spezifische Konstanten für das jeweilige System.

Für den Fall, dass das Adsorpt mehr als eine Bindungsstelle belegt, konnte von Langmuir bewiesen werden, dass für den Bedeckungsgrad die Langmuir-Freundlich-Isotherme gilt [115, 116]:

$$\theta = \frac{(K_L \cdot p)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_L \cdot p)^{\frac{1}{n}}}$$

n ist in diesem Fall die Anzahl an belegten Adsorptionsplätzen pro Adsorptmolekül.

2. Literaturübersicht

2.5.2.5. Das Sips-Modell

Das Modell nach Sips [117] erweitert die Langmuir-Gleichung aus Kapitel 2.5.2.2. um Faktoren, die die Heterogenität der Oberfläche sowie die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen beschreiben sollen.

$$n = n_m \cdot \frac{(K \cdot p)^{\frac{1}{b}}}{1 + (K \cdot p)^{\frac{1}{b}}}$$

Die Heterogenität wird mit dem Faktor b beschrieben und bezieht sich auf das gesamte System. Für den Fall $b=1$ geht die Sips-Gleichung in die Langmuir-Gleichung über. Je weiter der Faktor b von 1 abweicht, umso heterogener ist das System. Der Faktor b ist von vielen Faktoren abhängig, z. B. Konzentration, Temperatur oder pH-Wert. Neben dem Sips-Modell existiert mit dem Tóth-Modell [118] ebenfalls eine Erweiterung zur Langmuir-Gleichung, das die Heterogenität eines Systems berücksichtigt.

2.5.2.6. Totales Porenvolumen

Das totale Porenvolumen V_{Pore} wird bei einem relativen Druck von $p/p_0 \approx 0,95$ bestimmt. Dabei wird angenommen, dass das gesamte Volumen mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Die Regel, dass das adsorbierte Volumen bei Sättigungsdruck konstant bleibt, ist auch als Gurvich-Regel [119] bekannt. Zur Bestimmung der Menge des adsorbierten Volumens in flüssiger Phase V_{liq} wird folgende Gleichung benutzt:

$$V_{liq} = \frac{p_0 \cdot V_{ads} \cdot V_m}{R \cdot T}$$

Hierin bedeuten V_{ads} das adsorbierte, gasförmige Volumen, p_0 und T Umgebungsdruck und Temperatur und V_m ist das molare Volumen von flüssigem Stickstoff ($34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}$)

Über V_{liq} kann sich nun wiederum das totale Porenvolumen V_{Pore} bestimmen lassen:

$$V_{Pore} = \frac{m_{Adsorpt}}{m_{Adsorbens}} \cdot V_{liq}$$

$m_{Adsorpt}$ ist die Masse an adsorbiertem Stickstoff, $m_{Adsorbens}$ die Masse des Adsorbens.

2. Literaturübersicht

2.5.2.7. Bestimmung von S_{Micro} mit der t-plot-Methode

Mit Hilfe der t-plot-Methode [120, 121] von de Boer lässt sich das Mikroporen-Volumen in Abwesenheit von Mesoporen bestimmen. Zur Auswertung wird das Volumen V_{ads} des adsorbierten Gases gegen t , der statistischen Dicke der Adsorptionschicht, aufgetragen. Die Werte von t werden über die de Boer-Gleichung in Abhängigkeit vom relativen Druck berechnet:

$$t = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Für mikroporöse Materialien ergibt sich eine Gerade, deren y-Achsenabschnitt das Mikroporen-Volumen angibt. Über dieses Volumen lässt sich wiederum unter Kenntnis des Platzbedarfs eines einzelnen Adsorptions-Moleküls die Mikroporen-Oberfläche S_{Micro} bestimmen.

3. Aufgabenstellung

3. Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war, verschiedene Typen von Mangan- und Palladium-Salenen in ausgewählten metallorganischen Gerüstverbindungen zu immobilisieren und deren katalytische Aktivität bei der Epoxidierung von Cyclohexen bzw. bei der Hydrierung ausgewählter Olefine und ungesättigter Aldehyde zu untersuchen.

Als Wirte wurden folgende metallorganischen Gerüstverbindungen ausgewählt:

- a) MOF-5
- b) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$
- c) (Cr)MIL-101

Alle genannten MOFs bieten in ihren intrakristallinen Porensystemen ausreichend Platz, um die Salene aufzunehmen. Im Fall von MOF-5 und $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ soll die Immobilisierung aufgrund von sterischer Behinderung erfolgen. In (Cr)MIL-101 sollen neben der Immobilisierung durch eingeschränkte Platzverhältnisse auch Grafting- und Anchoring-Methoden angewandt werden.

Die Salene, die zur sterischen Immobilisierung verwendet werden sollen, sind *Bis-salicyliden-ethylendiamin*, im folgenden *en-Salene*, genannt, sowie *(R,R)-N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin*, im folgenden *RR-Salene* genannt. In Abbildung 41 ist die chemische Struktur der beiden Salene dargestellt, in Abb. 42 deren Molekülgröße.

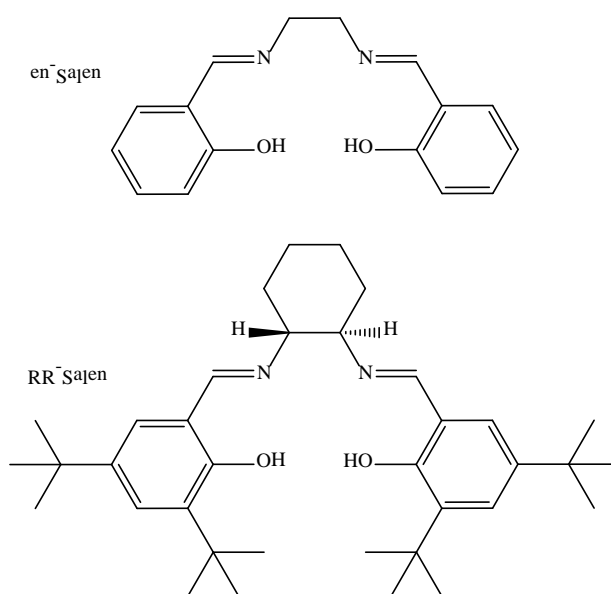


Abb. 41: Die beiden zur Immobilisierung durch eingeschränkte Platzverhältnisse ausgewählten Salene

3. Aufgabenstellung

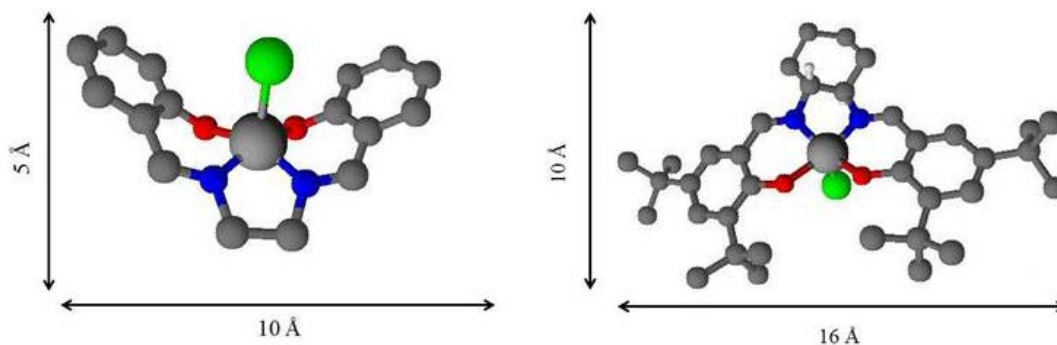


Abb. 42: Molekülabbmessungen von en-Salens und RR-Salens, bestimmt durch einfache Geometrieoptimierung mit ChemDraw®.

Nachfolgend werden für die MOFs in a) – c) die ausgewählten Immobilisierungsmethoden näher erläutert:

a) Für die Immobilisierung der Salene in MOF-5 wird die “build-the-bottle-around-the-ship“-Methode gewählt, da dieses MOF standardmäßig in *N,N'*-Dimethylformamid oder *N,N'*-Diethylformamid synthetisiert wird, in welchem die Salene eine hohe Löslichkeit aufweisen. Im Idealfall stört das Salen nicht die Kristallisation der metallorganischen Gerüstverbindung und ist anschließend statistisch darin verteilt. Eine angeschlossene Soxhlet-Extraktion mit Aceton soll sowohl überschüssiges DMF aus den Poren auswaschen als auch auf der äußeren Oberfläche abgelagertes Salen entfernen.

b) Für die Immobilisierung der Salene in das metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ wird ebenfalls die “build-the-bottle-around-the-ship“-Methode gewählt, dieses MOF wird in einer 1/1 (v/v) Mischung aus Ethanol und *N,N'*-Dimethylformamid synthetisiert, die Löslichkeit der Salene ist entsprechend hoch. Im Idealfall stört das Salen nicht die Kristallisation der metallorganischen Gerüstverbindung und ist anschließend statistisch in den großen Käfigen verteilt.

c) Für das metal-organic framework (Cr)MIL-101 sind 4 Varianten zur Einbringung von Salenen denkbar:

i. Immobilisierung des Salens mittels “ship-in-the-bottle“-Methode und anschließendem Einbringen des Metallsalzes zur Bildung des Metall-Salens-Komplexes.

3. Aufgabenstellung

ii. Funktionalisierung der freien Koordinationsstellen an den Chrom-Ionen in der metallorganischen Gerüstverbindung mit Ethylendiamin, anschließend Einbringen des Metall-Salen-Komplexes als Ganzes.

iii. Funktionalisierung der freien Koordinationsstellen an den Chrom-Ionen mit Ethylendiamin, anschließend Einbringen des Metallsalzes und nachfolgender Immobilisierung des Salens mittels der Flexiblen Liganden Methode.

iv. Funktionalisierung der freien Koordinationsstelle mit Ethylendiamin, anschließend Aufbaureaktion eines unsymmetrischen Salens mit Hilfe der „ship-in-the-bottle“-Methode, abschließend Einbringen des Metallsalzes (vgl. Abb. 44-46).

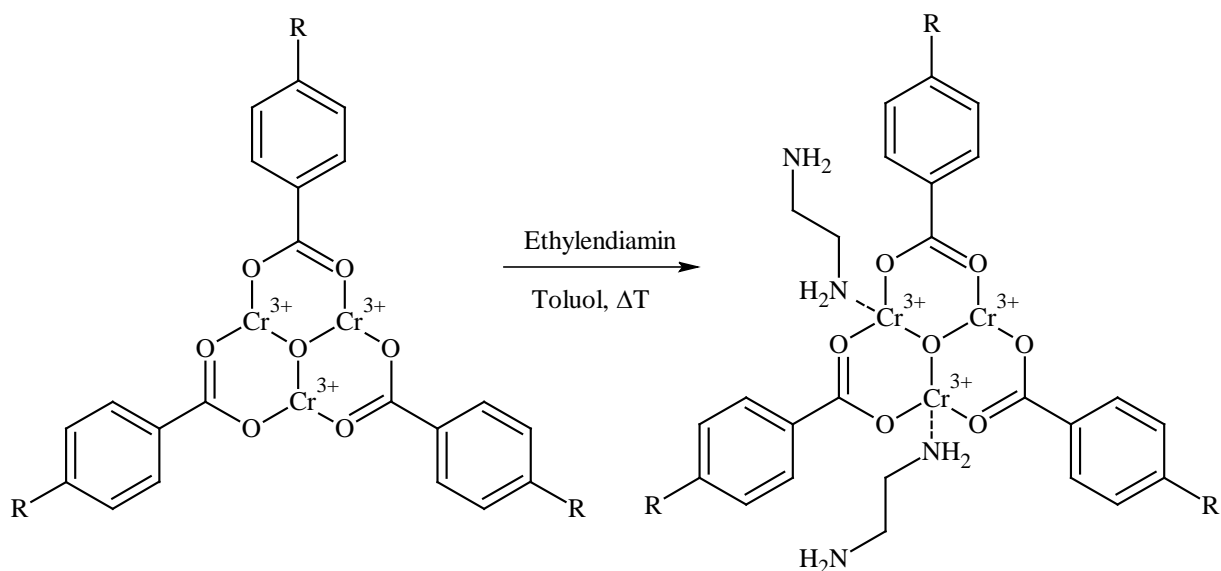


Abb. 43: Funktionalisierung an Chrom-Ionen in der Struktur von Cr-MIL-101 mittels Ethylendiamin.

Für die Funktionalisierung stehen jedoch nicht alle Chrom-Ionen in der Struktur zur Verfügung. Hwang et al. konnten mittels CO-Adsorption beweisen [107], dass an aktiviertem (Cr)MIL-101 maximal $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ CO adsorbiert werden kann. Die adsorbierte Menge führten sie auf freie Koordinationsstellen innerhalb des Gefüges zurück, sodass theoretisch bis zu $1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ Salen in (Cr)MIL-101 immobilisiert werden kann. Da jedoch eine zu große Menge an immobilisiertem Salen zu einem drastischen Rückgang an verfügbarer Oberfläche führen und die Poren im Material verstopfen würde, wird die zugegebene und somit maximal immobilisierbare Menge an Salen auf $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ reduziert.

3. Aufgabenstellung

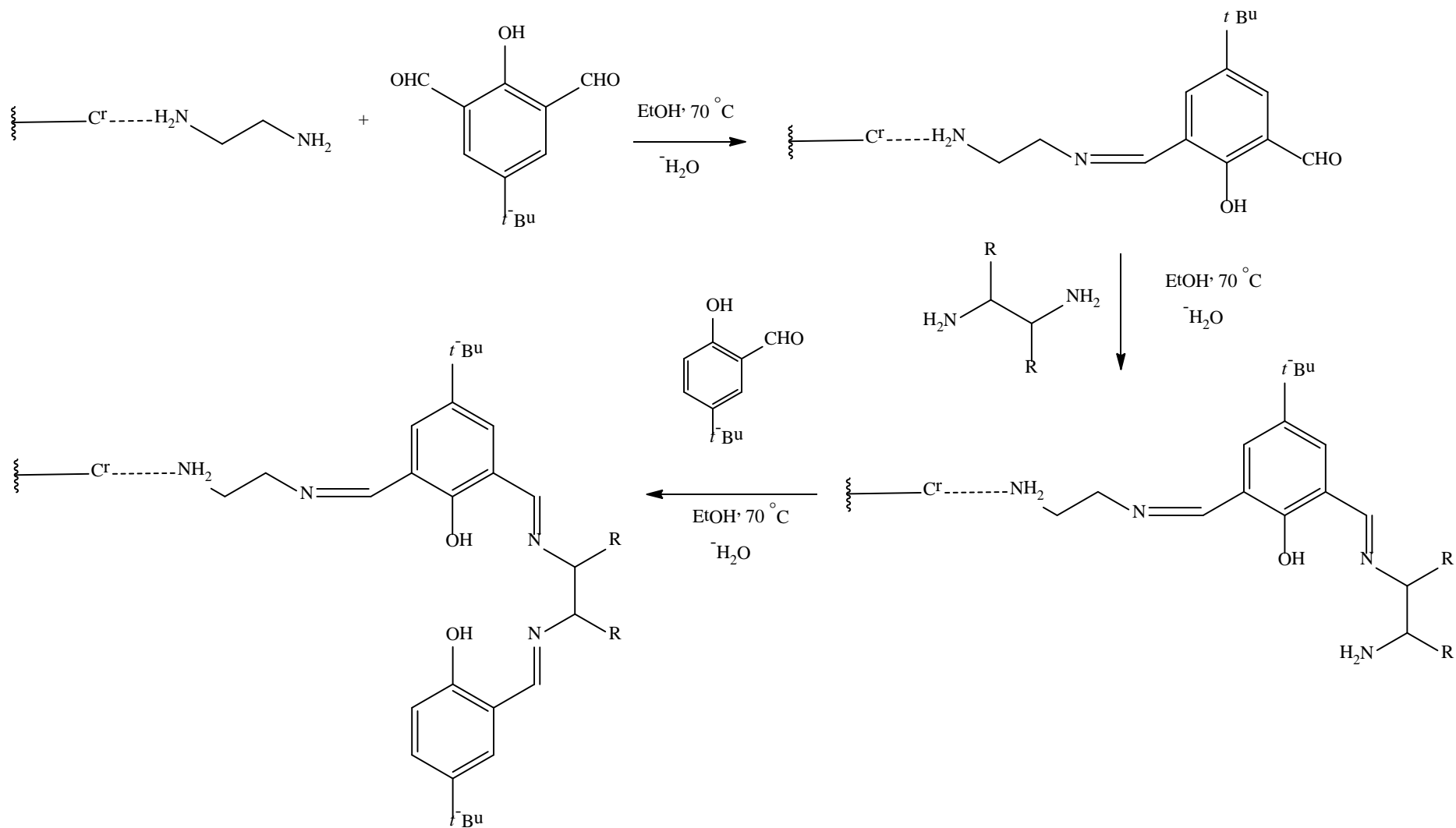


Abb. 44: allgemeines Reaktionsschema für die „ship-in-the-bottle“-Methode am Beispiel des ED-(Cr)MIL-101.

3. Aufgabenstellung

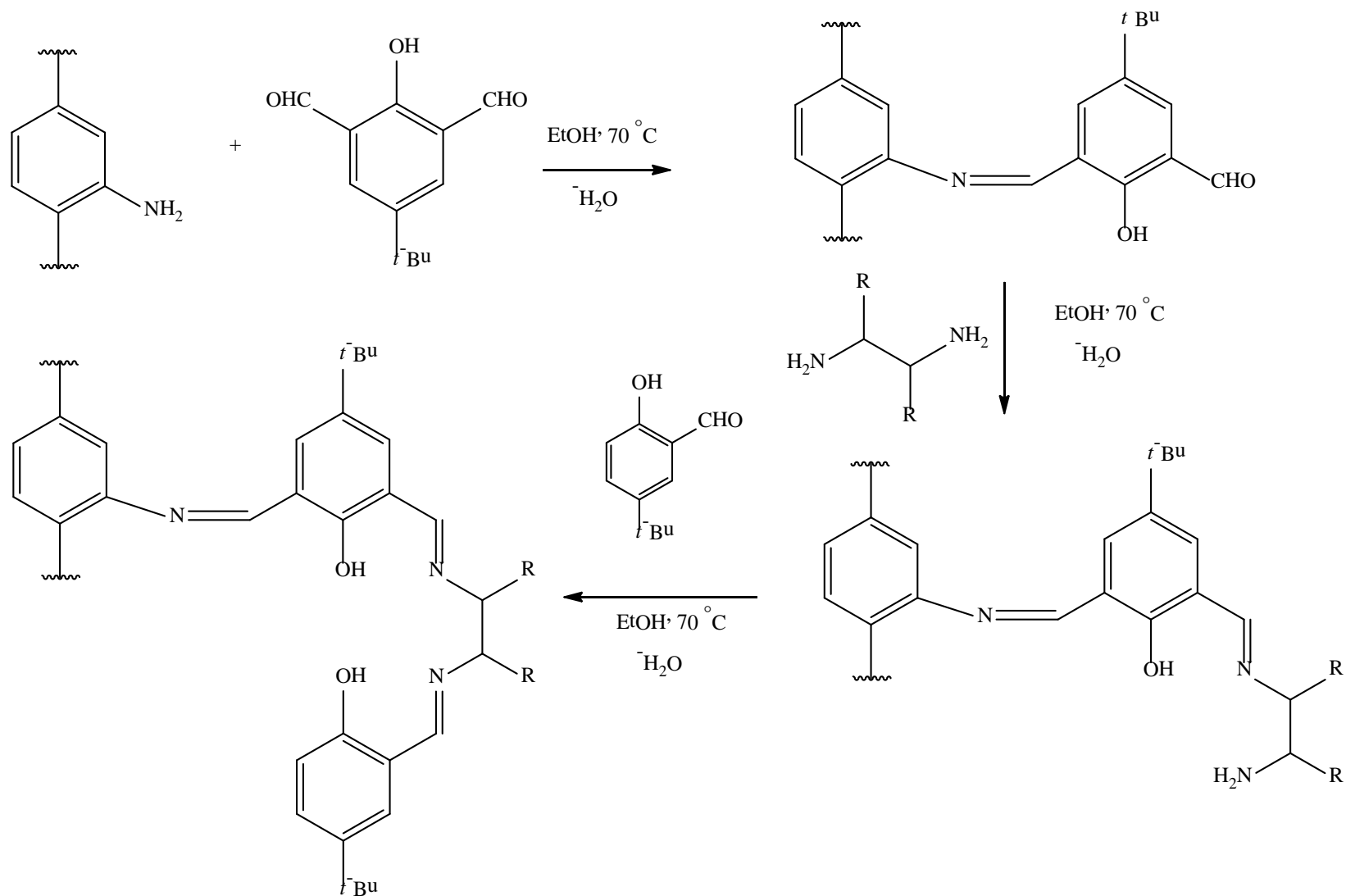


Abb. 45: allgemeines Reaktionsschema für die „ship-in-the-bottle“-Methode am Beispiel des (Al)-NH₂-MIL-101 als Wirt- und en-Salens als Gastmolekül.

3. Aufgabenstellung

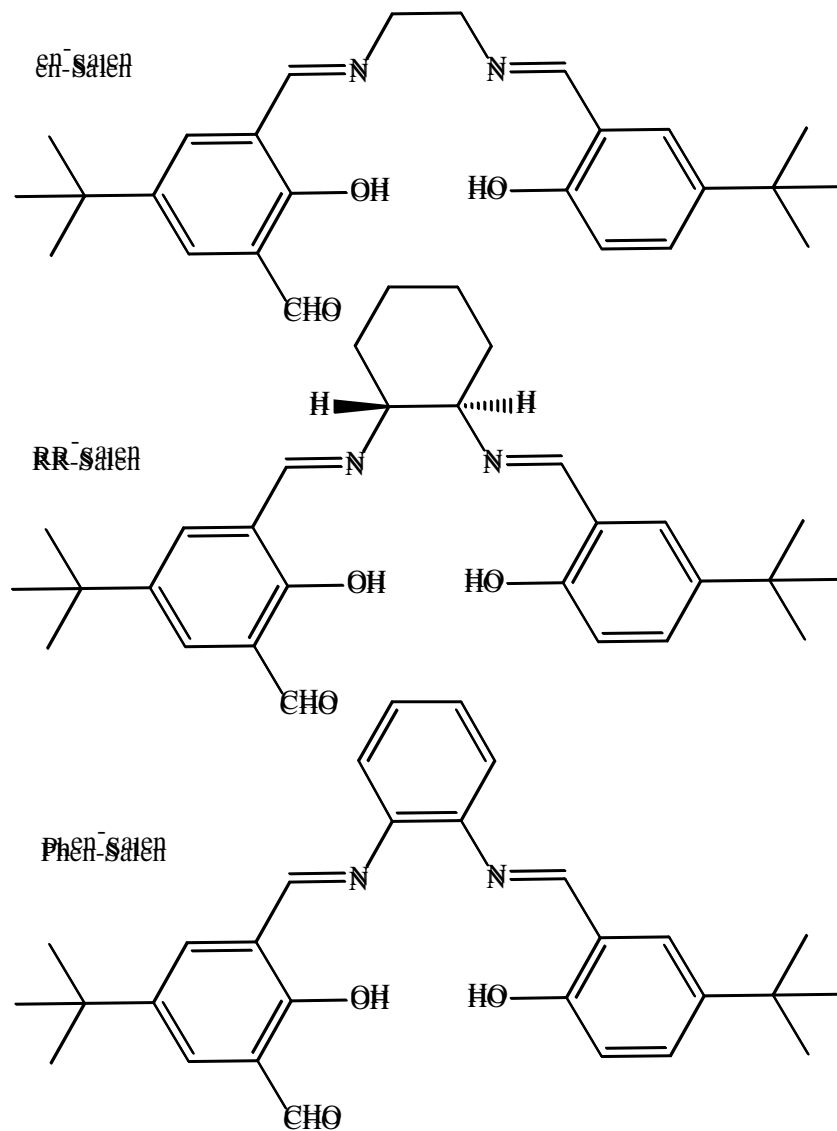


Abb. 46: Die drei ausgewählten Gastmoleküle en-Salen, RR-Salen und Phen-Salen, die zur Immobilisierung mittels der „ship-in-a-bottle“-Methode in den Käfigen von (Cr)MIL-101 synthetisiert wurden.

In Abb. 44 und 45 ist die „ship-in-a-bottle“-Methode anhand zweier Beispiele genauer erklärt. Während es sich bei Abb. 44 um die Funktionalisierung an den Chrom-Ionen mit Ethylendiamin handelt, wird in Abb. 45 dargestellt, wie eine Funktionalisierung am Linker, ebenfalls mit der „ship-in-a-bottle“-Methode verlaufen könnte. In Abb. 46 sind die drei ausgewählten Salene dargestellt.

4. Experimenteller Teil

4. Experimenteller Teil

4.1. Synthese der Salene

Die Salene wurden, sofern nicht kommerziell erworben, alle nach folgendem Schema synthetisiert:

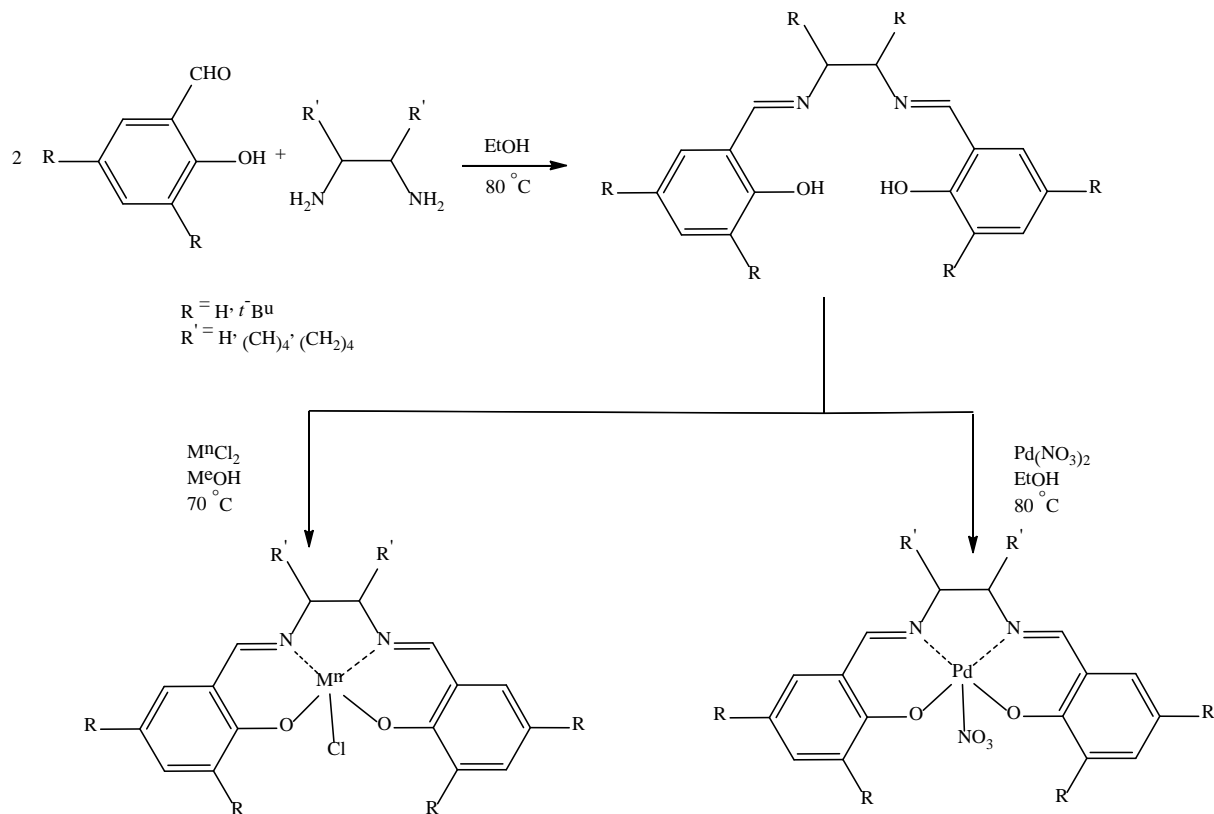


Abb. 47: Allgemeiner Reaktionsweg zur Synthese von Metall-Salene-Komplexen.

Die allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Salene lautet wie folgt:

2 mmol des entsprechenden Salicylaldehyds werden in 50 ml Ethanol gelöst und auf 80 °C erwärmt. Zu der Lösung wird mittels eines Tropftrichters eine Lösung aus 1 mmol des Diamins in 25 ml Ethanol getropft. Nachdem alles an Diamin zugegeben ist, wird noch eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Das Ölbad wird anschließend entfernt. Beim Erkalten bilden sich gelbe, nadelförmige Kristalle, welche abfiltriert und mit wenig Ethanol gewaschen werden.

4. Experimenteller Teil

Die allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Mangan-Salen-Komplexe lautet wie folgt:

1 mmol des gewählten Salens wird in 25 ml Methanol gelöst und auf 70 °C erwärmt. In einem separaten Schritt wird eine Lösung aus 1,1 mmol Mangan(II)chlorid-Dihydrat in 50 ml Methanol hergestellt. Die Lösung des Mangan-Salzes wird rasch zu der Salen-haltigen Lösung gegeben und anschließend über 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der entstandene braune Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Die allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Palladium-Salen-Komplexe lautet wie folgt:

1 mmol des gewählten Salens wird in 50 ml Ethanol gelöst und auf 80 °C erwärmt. Zu der so hergestellten Lösung werden 1,1 mmol Palladium(II)nitrat-Hydrat zugegeben und für 1 Stunde unter Rückfluss gerührt. Der entstandene gelbgrüne Feststoff wird abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

4.2. Synthese der Linker

4.2.1. Synthese von 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

Die Synthese wurde der Original-Vorschrift von M.M. Harris und R.K. Mitchell [122] entnommen und modifiziert:

Dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat (5,40 g, 20,0 mmol) wird in 50 ml Schwefelsäure (96 %) so lange gerührt, bis alles an Ester gelöst ist. Anschließend wird Silber(I)sulfat (18,80 g, 60,30 mmol) hinzugegeben und gerührt, bis alles an Silber(I)sulfat ebenfalls gelöst ist. Zu der Lösung wird Brom (2,0 ml, 80,0 mmol) in 3 gleich großen Portionen getropft. Nachdem alles an Brom verbraucht ist, wird noch für weitere 10 min gerührt und die Mischung anschließend auf Eis geleert. Nachdem alles Eis geschmolzen ist, wird der erhaltene Niederschlag abfiltriert und in eine Soxhlett-Apparatur überführt. Anschließend wird der Feststoff mit 100 ml Ethanol extrahiert. Aus dem Extrakt wird das gewünschte Dimethyl-2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat abschließend bei -20 °C auskristallisiert. Nach Entfernen der ersten Charge Dimethyl-2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat durch Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf die Hälfte

4. Experimenteller Teil

des ursprünglichen Volumens eingeengt und erneut bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert. Die Gesamtausbeute beträgt 3,3 g (7,7 mmol, 38,5 %, Literatur: 4,1 g, 47,9 % [122]).

Zur basischen Verseifung des Esters zur Carbonsäure wird der Ester (3,0 g, 7,5 mmol) in 50 ml Methanol gelöst, KOH-Plätzchen im großen Überschuss zugegeben (3,0 g, 53,5 mmol), bis zum Rückfluss erhitzt und die Temperatur für 16 Stunden gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit 1 M HCl auf 1 eingestellt. Es wird nun so lange destilliertes Wasser zugegeben, bis ein pH-Wert von 5 erreicht ist. Nach Filtrieren des Präzipitats über einen Büchner-Trichter verbleibt 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als farbloser Feststoff, der bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird.

4.2.2. Synthese von 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

Die Synthese folgt einer Vorschrift für reaktionsträge Aromaten aus der Literatur [123], die von E. Keceli modifiziert wurde [38]:

In einem Zweihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, wird Nitriersäure (20 ml 100 % Salpetersäure + 30 ml 96 % Schwefelsäure) in einem Eisbad auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter starkem Rühren wird Dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat (25,0 g, 92,5 mmol) langsam zugegeben, anschließend das Eisbad entfernt und die Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Gewinnung des Produkts wird die Lösung in einem Becherglas auf Eis gegeben und der Niederschlag über eine Fritte (Porosität 3) abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit insgesamt 500 ml destilliertem Wasser und 100 ml Diethylether erhält man Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat. Nach Trocknen verbleiben 22,5 g (67,8 %, Literatur: 80 % [123]).

Zur basischen Verseifung des Esters zur Carbonsäure wird der Ester (5,0 g, 13,9 mmol) in 100 ml Methanol gelöst, KOH-Plätzchen im großen Überschuss zugegeben (5,0 g, 89,3 mmol), bis zum Rückfluss erhitzt und die Temperatur für 16 Stunden gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit 1 M HCl auf 1 eingestellt. Es wird nun so lange destilliertes Wasser zugegeben, bis ein pH-Wert von 5 erreicht ist. Nach Filtrieren des Präzipitats über einen Büchner-Trichter verbleibt 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als gelber Feststoff, der bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird.

4. Experimenteller Teil

4.2.3. Synthese von 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

In einen Rührautoklaven wird Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat (3,0 g, 8,3 mmol) in 50 ml Methanol suspendiert. Zu der Suspension werden 200 mg Pd/ γ -Al₂O₃ (5 Gew.-% Pd) gegeben, der Autoklav verschlossen und 40 bar Wasserstoff aufgepresst. Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen bei Raumtemperatur wird über einen Büchner-Trichter filtriert und so lange mit Methanol gewaschen, bis alles an Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat gelöst ist. Mittels eines Rotationsverdampfers wird zunächst der größte Teil des Lösungsmittels entfernt und der erhaltene Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleiben 2,0 g (80 %) eines braunen Pulvers.

Zur basischen Verseifung des Esters zur Carbonsäure wird der Ester (2,0 g, 6,6 mmol) in 100 ml Methanol gelöst, KOH-Plätzchen im großen Überschuss zugegeben (2,0 g, 35,7 mmol), bis zum Rückfluss erhitzt und die Temperatur für 16 Stunden gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit 1 M HCl auf 1 eingestellt. Es wird nun so lange destilliertes Wasser zugegeben, bis ein pH-Wert von 5 erreicht ist. Nach Filtrieren des Präzipitats über einen Büchner-Trichter verbleibt 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als brauner Feststoff, der bei 100 °C getrocknet wird.

4.3. Synthese von *N,N'*-Diethylformamid

Die Synthese des Lösungsmittels erfolgt nach der Literaturvorschrift von D.J. Brown [124]:

In einem 2000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden Diethylamin (292,0 g, 4 mol) und 300 ml Methanol vorgelegt. Die Lösung wird mittels eines Eisbads auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Ameisensäure (98 – 100 %, 154 ml, 4,08 mol) so langsam zugetropft, dass die Temperatur im Inneren 10 °C nicht übersteigt. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung über eine Vigreux-Kolonne ($l = 50$ cm) mit regelbarem Rücklauf fraktioniert destilliert. Das reine *N,N'*-Diethylformamid wird ab einer Siedetemperatur von 175 °C gesammelt. Die Ausbeute beträgt pro Charge zwischen 150 und 200 ml (1,63 – 1,80 mol, 41 – 45 %, Lit. 51 %) an *N,N'*-Diethylformamid, insgesamt wurden nach dieser Methode ca. 3000 ml DEF synthetisiert.

4. Experimenteller Teil

4.4. Synthese der metall-organischen Gerüstverbindungen

4.4.1. Synthese von MOF-5

In einer typischen Synthese von MOF-5 werden Zink(II)nitrat-hexahydrat (5,61 g, 18,80 mmol) und Terephthalsäure (0,99 g, 5,95 mmol) in 180 ml *N,N'*-Diethylformamid in einem Rundkolben mit Rückflusskühler gelöst, rasch auf 80 °C erwärmt und anschließend mit einer Heizrate von 20 °C pro Minute auf 140 °C erhitzt. Die Endtemperatur wird für eine weitere Stunde gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über einen Büchner-Trichter filtriert und die gewonnenen Kristalle (Ausbeute ca. 1 g) mehrmals mit trockenem Aceton gewaschen. Zur Lagerung werden die Kristalle in trockenem Aceton aufbewahrt.

4.4.1.1. Immobilisierung von Mangan-RR-Salen in MOF-5 mittels der "build-the-bottle-around-the-ship"-Methode

In einer typischen Synthese von MOF-5 mit immobilisiertem Mangan-RR-Salen-Komplex werden Zink(II)nitrat-hexahydrat (5,61 g, 18,80 mmol), Terephthalsäure (0,99 g, 5,95 mmol) und die vorgesehene Menge an Mangan-RR-Salen (5, 15, 30 mg, entsprechend 0,5 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 3,0 Gew.-%) in 180 ml *N,N'*-Diethylformamid in einem Rundkolben mit Rückflusskühler gelöst, rasch auf 80 °C erwärmt und anschließend mit einer Heizrate von 20 °C pro Minute auf 140 °C erhitzt. Die Menge an eingewogenem Mn-Salen-Komplex richtet sich nach der angestrebten Beladung in der metallorganischen Gerüstverbindung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über einen Büchner-Trichter filtriert und die gewonnenen Kristalle (Ausbeute ca. 1 g) mehrmals mit trockenem Aceton gewaschen. Zur Lagerung werden die Kristalle in trockenem Aceton aufbewahrt.

4.4.1.2. Immobilisierung von Mangan-en-Salen in MOF-5 mittels der "build-the-bottle-around-the-ship"-Methode

In einer typischen Synthese von MOF-5 mit immobilisiertem Mangan-en-Salen-Komplex werden Zink(II)nitrat-hexahydrat (5,61 g, 18,80 mmol), Terephthalsäure (0,99 g, 5,95 mmol) und die gewünschte Menge an Mangan-en-Salen (5, 15, 30 mg, entsprechend 0,5 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 3,0 Gew.-%) in 180 ml *N,N'*-Diethylformamid in einem Rundkolben mit Rückflusskühler gelöst, rasch auf 80 °C erwärmt und anschließend mit einer Heizrate von 20 °C pro Minute auf 140 °C erhitzt.

4. Experimenteller Teil

Da auch nach mehreren Versuchen unter Variation der Synthesebedingungen kein MOF-5 erhalten werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass das eingesetzte Mn-en-Salen die Kristallisation von MOF-5 komplett unterbindet.

4.4.2. Synthese von (Cr)MIL-101

Die Synthese von (Cr)MIL-101 erfolgte durch Maßstabsvergrößerung der Literaturvorschrift [107] um den Faktor 15.

Chrom(III)nitrat-Nonahydrat (6,0 g, 15 mmol) wird in 72 ml destilliertem Wasser gelöst und 3 ml 1 M HF hinzugegeben. Zu der Lösung wird Terephthalsäure zugegeben (2,49 g, 15 mmol) und in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz ($V = 100$ ml) überführt. Die Synthese erfolgt statisch für 8 Stunden bei 220 °C. Nach erfolgter Synthese wird der grüne, pulverige Feststoff filtriert, mehrmals mit siedendem Wasser, abschließend mit Ethanol gewaschen und bei 100 °C im Trockenofen getrocknet. Zum Entfernen von überschüssiger Terephthalsäure aus den Poren wird das Material nach der literaturbekannten Aufreinigungsmethode in *N,N'*-Dimethylformamid aufgeschlämmt (100 ml DMF pro Gramm trockenem MIL-101) und für 4 Stunden bei 70 °C im Ultraschallbad behandelt [125]. Nach Filtrieren und Trocknen bei 100 °C verbleibt ein dunkelgrünes Pulver.

4.4.2.1. Synthese von (Cr)MIL-101-ED

Zur Funktionalisierung der freien Koordinationsstellen an den Chrom-Zentralionen mit Ethylendiamin wird die Methode nach Hwang et al. [107] verwendet.

1 g des nach Kapitel 4.4.2. hergestellten und mit DMF im Ultraschall aufgereinigten Materials wird für 8 Stunden bei 100 °C im Ölpumpenvakuum aktiviert. Unter Schutzgasatmosphäre wird der dunkelgrüne Feststoff in 30 ml Toluol suspendiert und Ethylendiamin (90 mg, 0,1 ml, 1,5 mmol) über eine Kanüle injiziert. Die Suspension wird auf 120 °C erhitzt und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird der Feststoff filtriert und mit 100 ml einer 50/50 (v/v) Wasser/Ethanol-Mischung gewaschen. Es verbleibt ein grauer Feststoff.

4. Experimenteller Teil

4.4.2.2. Immobilisierung von Mn-en-Salen in (Cr)MIL-101-ED durch Imprägnierung

In einem Rundkolben wird getrocknetes (Cr)MIL-101-ED (1,0 g) in Ethanol p.A. (10 ml) suspendiert und Mangan-en-Salen (15,0 mg) zugegeben. Es wird für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt, abgekühlt und filtriert. Das grüne Produkt wird mehrmals mit Ethanol gewaschen und bei 110 °C getrocknet.

4.4.2.3. Immobilisierung von Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED durch Imprägnierung

In einem Rundkolben wird getrocknetes (Cr)MIL-101-ED (1,0 g) in Ethanol p.A. (10 ml) suspendiert und Mangan-RR-Salen (15,0 mg) zugegeben. Es für wird 12 Stunden unter Rückfluss gerührt, abgekühlt und filtriert. Das grüne Produkt wird mehrmals mit Ethanol gewaschen und bei 110 °C getrocknet.

4.4.2.4. Immobilisierung von Mn-en-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach einer modifizierten "ship-in-a-bottle"-Methode

In einem Rundkolben wird trockenes (Cr)MIL-101-ED (1,0 g) in Ethanol p.A. (10 ml) suspendiert, Mangan(II)chlorid-Dihydrat (8 mg, 0,05 mmol) zugegeben und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das en-Salen (10,0 mg, 0,04 mmol) zugegeben, und für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Ende der Reaktion wird die Suspension abgekühlt, filtriert und mit Ethanol (10 ml) gewaschen. Nach Trocknen bei 110 °C verbleibt ein grünes Pulver.

4.4.2.5. Immobilisierung von Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach einer modifizierten "ship-in-a-bottle"-Methode

In einem Rundkolben wird trockenes (Cr)MIL-101-ED (1,0 g) in Ethanol p.A. (10 ml) suspendiert, Mangan(II)chlorid-Dihydrat (8 mg, 0,05 mmol) zugegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das RR-Salen (22 mg, 0,04 mmol) zugegeben und für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt.

4. Experimenteller Teil

Nach Beendigung der Reaktion wird die Suspension abgekühlt, filtriert und mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C verbleibt ein grünes Pulver.

4.4.2.6. Immobilisierung von Mn-en-Salen in (Cr)MIL-101 mittels der “build-the-bottle-around-the-ship“-Methode

In einem Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz ($V = 100$ ml) werden Terephthalsäure (3,11 g, 18,8 mmol), Chrom(III)nitrat-Nonahydrat (7,50 g, 18,8 mmol) und Mn-en-Salen (15 mg, 40 μmol) in Wasser (90 ml) suspendiert und Fluorwasserstoffsäure (40 Gew.-% HF in H_2O , 20 μl) zugegeben. Die Synthese erfolgt statisch über 8 Stunden bei 220 °C. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, das grüne Produkt filtriert und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen.

4.4.2.7. Immobilisierung von Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101 mittels der “build-the-bottle-around-the-ship“-Methode

In einem Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz ($V = 100$ ml) werden Terephthalsäure (3,11 g, 18,8 mmol), Chromnitrat (7,50 g, 18,8 mmol) und Mn-RR-Salen (15 mg, 24 μmol) in Wasser (90 ml) suspendiert und Fluorwasserstoffsäure (40 Gew.-% HF in H_2O , 20 μl) zugegeben. Die Synthese erfolgt statisch über 8 Stunden bei 220 °C. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, das grüne Produkt abfiltriert und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen.

4.4.2.8. Diffusion von RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED-Mn bei $p < 10^{-2}$ mbar und 250 °C

Zu 1,0 g trockenem, nach Kapitel 4.4.2.1. hergestelltem, (Cr)MIL-101-ED wird eine Lösung aus Mangan(II)chlorid-Dihydrat (242,8 mg, 1,5 mmol) in 50 ml destilliertem Wasser gegeben und die Suspension für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das so hergestellte (Cr)MIL-101-ED-Mn wird filtriert, bei 100 °C im Trockenofen von der größten Menge an Feuchtigkeit befreit und anschließend in ein Schlenkrohr überführt. Im Ölpumpenvakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) wird bei 100 °C die Restfeuchtigkeit entfernt, bevor unter Inertgas-Atmosphäre RR-Salen (410 mg, 0,75 mmol) zugegeben wird. Das Schlenkrohr wird evakuiert ($p < 10^{-2}$ mbar), verschlossen und in einem Hochtemperatur-Ölbad bei 250 °C für 16 Stunden

4. Experimenteller Teil

erhitzt.

4.4.2.9. Immobilisierung von Pd-en-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach der “ship-in-a-bottle“-Methode

In einem Rundkolben wird trockenes, nach Kapitel 4.4.2.1. hergestelltes, (Cr)MIL-101-ED (1,0 g) in Ethanol p.A. (25 ml) suspendiert, eine Lösung aus 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol (20,6 mg, 0,1 mmol) in Ethanol p.A. (25 ml) zugegeben und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das grüne Pulver filtriert und im Trockenschrank bei 100 °C für 8 Stunden getrocknet. Anschließend wird das Pulver wieder in Ethanol p. A. suspendiert (25 ml), Ethylendiamin (200 µl, 0,2 mmol) in Ethanol p. A. (25 ml) zugegeben und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Nach erneuter Filtration des grünen Pulvers und Trocknen bei 100 °C für 8 Stunden erfolgt abermals die Suspension in Ethanol p. A. (25 ml). Nach Zugabe von 5-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (17,9 mg, 0,1 mmol) in Ethanol p. A. (25 ml) wird die Lösung für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das entstandene grüne Pulver wird abfiltriert, mit 25 ml Ethanol p. A. gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank vorgetrocknet.

Zum Entfernen von Restfeuchtigkeit wird das grüne Pulver in einem Rundkolben unter Vakuum bei 70 °C für 4 Stunden gehalten. Unter Inertgasatmosphäre wird Palladium(II)nitrat-Hydrat (26 mg, 0,11 mmol) in Ethanol (50 ml) zugegeben und die Suspension für 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nachdem sich die vormals braun-schwarze Lösung komplett entfärbt hat, wird das grünliche Pulver filtriert, mit 25 ml Ethanol gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

4.4.2.10. Immobilisierung von Pd-RR-Salen in (Cr)MIL-101-ED nach der “ship-in-a-bottle“-Methode

In einem Rundkolben wird trockenes (Cr)MIL-101-ED (1,0 g) in Ethanol p.A. (25 ml) suspendiert, eine Lösung aus 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol (20,6 mg, 0,1 mmol) in Ethanol p.A. (25 ml) zugegeben und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das grüne Pulver filtriert und im Trockenschrank bei 100 °C für 8 Stunden getrocknet. Anschließend wird das Pulver wieder in Ethanol p. A. suspendiert (25 ml), (*1R,2R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan (23 mg, 0,2 mmol) in Ethanol p.A. (25 ml) zugegeben

4. Experimenteller Teil

und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Nach erneuter Filtration des grünen Pulvers und Trocknen bei 100 °C für 8 Stunden folgt abermals Suspension in Ethanol p. A. (25 ml). Nach Zugabe von 5-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (17,9 mg, 0,1 mmol) in Ethanol p. A. (25 ml) wird die Lösung für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das grüne Pulver wird abfiltriert, mit 25 ml Ethanol p. A. gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank vorgetrocknet.

Zum Entfernen von Restfeuchtigkeit wird das grüne Pulver in einem Rundkolben unter Vakuum bei 70 °C für 4 Stunden gehalten. Unter Inertgasatmosphäre wird Palladium(II)nitrat-Hydrat (26 mg, 0,11 mmol) in Ethanol (50 ml) zugegeben und die Suspension für 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nachdem sich die vormals braun-schwarze Lösung komplett entfärbt hat, wird das grünliche Pulver abfiltriert, mit 25 ml Ethanol gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

4.4.2.11. Immobilisierung von Pd-Phen-Salen in (Cr)MIL-101 ED nach der "ship-in-a-bottle"-Methode

In einem Rundkolben wird trockenes (Cr)MIL-101-ED (1,0 g) in Ethanol p.A. (25 ml) suspendiert, eine Lösung aus 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol (20,6 mg, 0,1 mmol) in Ethanol p.A. (25 ml) zugegeben und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das grüne Pulver abfiltriert und im Trockenschrank bei 100 °C für 8 Stunden getrocknet. Anschließend wird das Pulver wieder in Ethanol p. A. suspendiert (25 ml), *ortho*-Phenylendiamin (22 mg, 0,2 mmol) in Ethanol p. A. (25 ml) zugegeben und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Nach erneuter Filtration des grünen Feststoffes und Trocknen bei 100 °C für 8 Stunden folgt abermals Suspension in Ethanol p. A. (25 ml). Nach Zugabe von 5-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (17,9 mg, 0,1 mmol) in Ethanol p. A. (25 ml) wird die Lösung für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das grüne Pulver wird abfiltriert, mit 25 ml Ethanol p. A. gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank vorgetrocknet.

Zum Entfernen von Restfeuchtigkeit wird das grüne Pulver in einem Rundkolben unter Vakuum bei 70 °C für 4 Stunden gehalten. Unter Inertgasatmosphäre wird Palladium(II)nitrat-Hydrat (26 mg, 0,11 mmol) in Ethanol (50 ml) zugegeben und die

4. Experimenteller Teil

Suspension für 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Nachdem sich die Lösung komplett entfärbt hat, wird das grünliche Pulver abfiltriert, mit 25 ml Ethanol gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

4.4.3. Synthese von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

Die Synthese von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ erfolgt durch Modifikation der Literaturvorschrift [126].

In einem 500 ml Rundkolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, werden Trimesinsäure (5,0 g, 24 mmol) und Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat (10,0 g, 43 mmol) in 250 ml einer 1/1/1 (v/v/v) Mischung aus Ethanol, *N,N'*-Dimethylformamid und destilliertem Wasser gelöst und bei 120 °C für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach erfolgter Synthese wird der erhaltene blaue, kristalline Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Ethanol gewaschen und bei 70 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4.4.4.1. Immobilisierung von Mn-en-Salen nach der „build-the-bottle-around-the-ship“-Methode

In einem 250 ml Rundkolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, werden Trimesinsäure (2,0 g, 9,6 mmol) und Kupfer(II)nitrat-Trihydrat (4,0 g, 16,6 mmol) in einer Mischung aus 120 ml *N,N'*-Dimethylformamid und 20 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wird Mn-en-Salen zugegeben (45,0 mg, 0,13 mmol). Die Menge an eingewogenem Mn-Salen-Komplex richtet sich nach der angestrebten Beladung in der metallorganischen Gerüstverbindung. Nach erfolgter Synthese wird der erhaltene blaue, kristalline Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Ethanol gewaschen und bei 70 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4.4.4.2. Immobilisierung von Mn-RR-Salen nach der „build-the-bottle-around-the-ship“-Methode

In einem 250-ml-Rundkolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, werden Trimesinsäure (2,0 g, 9,6 mmol) und Kupfer(II)nitrat-Trihydrat (4,0 g, 16,6 mmol) in einer Mischung aus 120 ml *N,N'*-Dimethylformamid und 20 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wird Mn-RR-Salen zugegeben (80,0 mg, 0,13 mmol). Die Menge an eingewogenem Mn-Salen-Komplex richtet sich nach der angestrebten Beladung in der metallorganischen Gerüstverbindung. Nach erfolgter Synthese wird der erhaltene blaue, kristalline Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Ethanol gewaschen und bei 70 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4. Experimenteller Teil

4.4.5. Synthese von TUKL-1

Die Synthese von TUKL-1 erfolgte durch Modifikation der Literaturvorschrift für IRMOF-2 [126]. Statt *N,N'*-Diethylformamid wird jedoch *N,N'*-Dimethylformamid verwendet:

2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (0,408 g, 1,02 mmol) wird in 100 ml *N,N'*-Dimethylformamid gelöst und in eine PP-Flasche ($V = 125$ ml) überführt. Nach Zugabe von Zink(II)nitrat-Tetrahydrat (0,9 g, 3,45 mmol) wird die Flasche dicht verschlossen und für 24 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach erfolgreicher Synthese werden die Kristalle mittels Filtration von der Lösung getrennt, mehrmals mit *N,N'*-Dimethylformamid gewaschen und unter trockenem Aceton gelagert.

4.4.6. Synthese von TUKL-2

Die Synthese von TUKL-2 wurde aus der Diplomarbeit von S. Foit [37] übernommen und modifiziert:

2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (0,332 g, 1,0 mmol) wird in 30 ml *N,N'*-Dimethylformamid im Ultraschallbad gelöst und in eine PP-Flasche ($V = 60$ ml) überführt. Anschließend wird Zink(II)nitrat-Tetrahydrat (0,8 g, 3,07 mmol) hinzugegeben und die Flasche dicht verschlossen. Die Synthese erfolgt über 72 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C. Nach erfolgreicher Synthese werden die Kristalle mittels Filtration von der Lösung getrennt, mehrmals mit DMF gewaschen und unter trockenem Aceton gelagert.

4.4.7. Synthese von TUKL-3

Die Synthese von TUKL-3 wurde aus der Diplomarbeit von S. Foit [37] übernommen und modifiziert:

2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (0,272 g, 1,0 mmol) wird in 100 ml *N,N'*-Dimethylformamid bei 50 °C im Ultraschallbad gelöst und in eine PP-Flasche ($V = 125$ ml) überführt. Nach Zugabe von Zink(II)nitrat-Tetrahydrat (0,8 g, 3,07 mmol) wird die Flasche dicht verschlossen. Die Synthese erfolgt für 48 Stunden bei 100 °C. Nach erfolgreicher Synthese werden die Kristalle mittels Filtration von der Lösung getrennt, mehrmals mit DMF gewaschen und unter trockenem Aceton gelagert.

4. Experimenteller Teil

4.4.8. Synthese von IRMOF-9

Die Synthese von IRMOF-9 ist aus der Literatur [126] entnommen:

4,4'-Biphenyldicarbonsäure (0,3 g, 1,2 mmol) wird zusammen mit Zink(II)nitrat-Tetrahydrat (1,8 g, 6,9 mmol) in 100 ml *N,N'*-Dimethylformamid gelöst und in eine PP-Flasche ($V = 1000$ ml) überführt und die Flasche dicht verschlossen. Die Synthese erfolgt statisch bei 100 °C für 18 Stunden. Nach Abschluss der Reaktion werden die Kristalle abfiltriert, mehrmals mit frischem *N,N'*-Dimethylformamid gewaschen und unter trockenem Aceton gelagert.

4.4.9. Synthese von UiO-67

Die Synthese von UiO-67 erfolgte durch Modifikation der Literaturvorschrift [127]. Hierzu wird das Lösungsmittel von *N,N'*-Dimethylformamid zu *N,N'*-Diethylformamid gewechselt, da trotz aller Variationen der Einwaagen nie ein kristallines Material mit *N,N'*-Dimethylformamid als Lösungsmittel erhalten werden konnte:

4,4'-Biphenyldicarbonsäure (242,0 mg, 1 mmol) wird zusammen mit Benzoesäure (3660 mg, 30 mmol) in 50 ml *N,N'*-Diethylformamid mit Hilfe in einem Ultraschallbad gelöst. Die Lösung wird in eine PP-Flasche ($V = 125$ ml) überführt und Zirkonium(IV)chlorid (233,3 mg, 1 mmol) zugegeben und die Flasche dicht verschlossen. Die Synthese erfolgt statisch über 24 Stunden bei 120 °C. Nach erfolgter Synthese wird der farblose Feststoff durch Filtration gewonnen, mehrmals mit DEF, abschließend nochmals mit Ethanol gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

4.4.10. Synthese von Zr-NO₂-bpdc

Zirkonium(IV)chlorid (52,8 mg, 0,23 mmol) wird in 25 ml *N,N'*-Dimethylformamid gelöst und 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (76,0 mg, 0,23 mmol) zugegeben. Die Lösung wird in eine PP-Flasche ($V = 125$ ml) überführt und dicht verschlossen. Die Synthese erfolgt statisch über 24 Stunden bei 120 °C. Nach erfolgter Synthese wird das hellgelbe, pulvrige Produkt abfiltriert, mehrmals mit DMF gewaschen und abschließend bei 100 °C getrocknet.

4. Experimenteller Teil

4.4.11. Synthese von Zr-Br-bpdc

Zirkonium(IV)chlorid (233,3 mg, 1,0 mmol) wird in 100 ml *N,N'*-Dimethylformamid gelöst und 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (400,0 mg, 1,0 mmol) zugegeben. Die Lösung wird in eine PP-Flasche ($V = 250$ ml) überführt und dicht verschlossen. Die Synthese erfolgt statisch über 24 Stunden bei 120 °C. Nach erfolgter Synthese wird das farblose, pulverige Produkt abfiltriert, mehrmals mit DMF gewaschen und abschließend bei 100 °C getrocknet.

4.5. Charakterisierung

Der Nachweis einer erfolgreichen Synthese von metallorganischer Gerüstverbindung und Salen-Komplex erfordert mehrere verschiedene Untersuchungsmethoden. Im Folgenden sollen die verwendeten Methoden kurz erläutert werden.

4.5.1. ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie

Die erfolgreiche Synthese der organischen Linker wurde mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Kernresonanzspektren wurden an einem FT-NMR-Gerät DPX 400 der Firma Bruker in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel bei 298 K aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Skala in ppm. Als interner Standard wurden die Signale der Restprotonen in den deuterierten Lösungsmitteln verwendet.

4.5.2. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Phasenreinheit und die Kristallinität der metallorganischen Gerüstverbindungen wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Diffraktogramme wurden hierzu mit einem Siemens AXS Röntgendiffraktometer D 5005 mittels CuK_α -Strahlung (40 kV, 30 mA) im Winkelbereich von $2\theta = 1,5^\circ$ bis $2\theta = 65^\circ$ aufgenommen.

4.5.3. Thermogravimetrische Analyse

Für die thermogravimetrische Analyse der metallorganischen Gerüstverbindungen wurde ein SETARAM setsys-16/MS System genutzt. Die Proben wurden im entweder im Luft- oder Stickstoffstrom mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf 800 °C aufgeheizt.

4. Experimenteller Teil

4.5.4. Stickstoff-Adsorption

Die Stickstoff-Adsorptionsisothermen der synthetisierten metallorganischen Gerüstverbindungen wurden mit einem Quantachrome Autosorb-1 Gerät bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Die Aktivierung der Ausgangsmaterialien erfolgte bei einer Temperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, jeweils für 24 h und bei einem Vakuum von $p \leq 10^{-6}$ mbar. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode im p/p_0 -Bereich von 0,001 bis 0,01 bestimmt [114], das spezifische Porenvolumen im p/p_0 -Bereich von ca. 0,95.

4.5.5. Infrarot-Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem Nicolet NEXUS 670-Spektrometer. Durch die Infrarot-Spektroskopie lassen sich charakteristische Schwingungen funktioneller Gruppen im Salen-Komplex nachweisen.

4.5.6. Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Licht in diffuser Reflexion

Für Messungen der UV/VIS-Spektren in diffuser Reflexion wurde ein Lambda 18 UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer mit einer „Praying-Mantis“-Einheit für Messungen in diffuser Reflexion verwendet. Als Weißstandard wurde Bariumsulfat benutzt.

4.5.7. Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalyse mittels EDX

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs JEOL JSM-6490LA bei Beschleunigungsspannungen zwischen 5 und 30 kV sowie einem Arbeitsabstand von 10 mm aufgenommen. Als Elektronenquelle diente eine Wolfram-Kathode. Die Elementaranalyse erfolgte bei Beschleunigungsspannungen von 20 bis 30 kV, ansonsten aber gleichen Arbeitsbedingungen, (EDX, Energiedispersive Röntgenanalytik) mit einem JEOL JED-2300-Zusatz für die Rasterelektronenmikroskopie.

4.5.8. Atom-Absorptionsspektroskopie

Die Bestimmung des Mangan-Gehalts in den metallorganischen Gerüstverbindungen erfolgte mittels Atom-Absorptionsspektroskopie mit einem Perkin-Elmer AAnalyst 300-Gerät. Dabei werden die metallorganischen Gerüstverbindungen mit Hilfe von Königswasser

4. Experimenteller Teil

in Lösung gebracht und das Mangan anschließend anhand seiner charakteristischen Absorption des eingestrahlten Lichts bei einer bestimmten, charakteristischen Wellenlänge gemessen. Zur Bestimmung des Gehalts wurden vor jeder Messung Kalibrierlösungen mit genau bestimmten Einwaagen des Mangans vermessen.

4.6. Apparativer Aufbau und Durchführung der Katalyse-Experimente

Die Hydrierungen der Modellsubstanzen (Hexen, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohexanon, Citral und Zimtaldehyd) mit Wasserstoff wurden in einer druckdichten Glasflasche mit Bördelverschlusskappe durchgeführt. Jeweils 10 mg Katalysator wurden in einer Mischung aus 5 ml Toluol und 1 mmol Olefin bzw. ungesättigtem Aldehyd suspendiert. Anschließend wurden 3 bar Wasserstoff aufgepresst. Die katalytischen Hydrierungen erfolgten für 4 bis 16 h bei 25 °C unter ständigem Rühren der Suspension. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde überschüssiger Wasserstoff abgelassen, das Probengefäß geöffnet, die Probe zentrifugiert, Tetradecan als Standard zugegeben und das Reaktionsprodukt in einen Gaschromatographen analysiert.

4.7. Gaschromatographische Analyse der Proben

Die gaschromatographische Analyse erfolgte mit einem Gaschromatographen HP 6890 Plus der Firma Hewlett-Packard. Die genauen Analysebedingungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: Analysebedingungen bei der Gaschromatographie.

Probenvolumen	1 µl
Injektortemperatur	300 °C
Trärgas	Wasserstoff
Säulenvordruck	1,2 bar
Trennsäule	HP-5 (5 % Phenyl-Methylsiloxan, 30 m x 320 µm x 0,25 µm)
Trärgas-Volumenstrom	1,1 ml·min ⁻¹
Temperatur-Programm	50 °C, 5 °C·min ⁻¹ bis 200 °C
Splitverhältnis	20,7 : 1
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	300

4. Experimenteller Teil

4.8. Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Im Fall des diskontinuierlichen Rührkessels lautet die allgemeine Formel für den Umsatz X_i wie folgt:

$$X_i(t) = \frac{n_{i,t=0} - n_{i,t}}{n_{i,t=0}}$$

Mit: $X_i(t)$ Umsatz des Reaktanden i zur Zeit t ,
 $n_{i,t=0}$ Stoffmenge des Reaktanden i zu Beginn der Reaktion,
 $n_{i,t}$ Stoffmenge des Reaktanden i zur Zeit t .

Für die Ausbeute Y_j des Produktes j gilt:

$$Y_{j,i}(t) = \frac{n_{j,t} - n_{j,t=0}}{n_{i,t=0}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j}$$

mit $Y_{j,i}(t)$ Ausbeute des Produkts j bezogen auf das Edukt i zur Zeit t ,
 $n_{j,t}$ Stoffmenge des Produkts j zur Zeit t ,
 $n_{j,t=0}$ Stoffmenge des Produkts j zu Beginn der Reaktion,
 $n_{i,t=0}$ Stoffmenge des Reaktanden i zu Beginn der Reaktion,
 v_i stöchiometrischer Koeffizient des Reaktanden i ,
 v_j stöchiometrischer Koeffizient des Produktes j .

Mit Hilfe des Umsatzes des Reaktanden i und der Ausbeute an Produkt j lässt sich die Selektivität berechnen:

$$S_{j,t} = \frac{Y_{j,i}(t)}{X_i(t)} = \frac{n_{j,t} - n_{j,t=0}}{n_{i,t=0} - n_{i,t}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j}$$

4. Experimenteller Teil

4.9. Apparativer Aufbau zur Messung der Adsorptionsisothermen und Auswertung der Messdaten

Zur Messung der Adsorptionsisothermen wird die Apparatur verwendet, welche als Fließbild in Abb. 48 dargestellt ist.

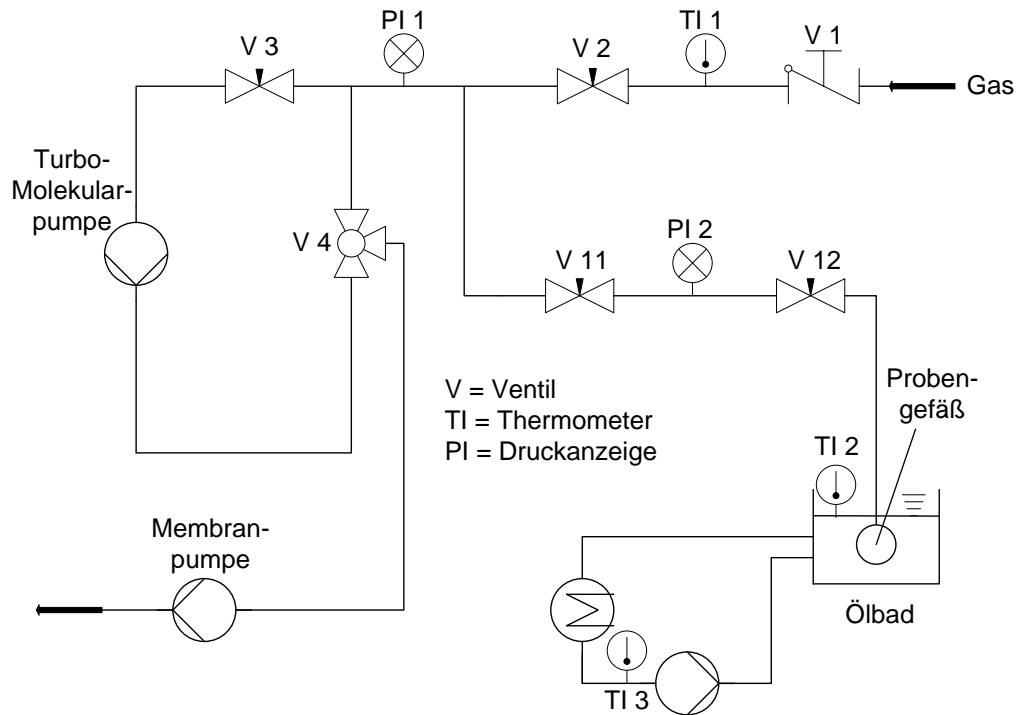


Abb. 48: Schema der Adsorptionsapparatur.

Vor jeder Messung werden die Proben für 12 Stunden bei einem Druck von $p \leq 10^{-5}$ mbar und bei einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aktiviert. Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wird ein bestimmter Vordruck des entsprechenden Gases in das Referenzvolumen zwischen V 11 und V 12 dosiert. Anschließend wird Ventil V 12 geöffnet, um das Gas in das thermostatisierte Probengefäß strömen zu lassen. Nach Erreichen des Gleichgewichts im Probengefäß wird der verbleibende Druck mit einem Drucksensor CTR-100 der Firma Oerlikon-Leybold gemessen. Dabei gilt das Gleichgewicht als erreicht, wenn sich keine Druckänderung innerhalb einer ausreichend gewählten Zeit mehr zeigt. Durch schrittweise Erhöhung des Vordrucks wird die Adsorptionsisotherme bestimmt.

Die Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge an Gas erfolgt über das ideale Gasgesetz unter der Voraussetzung, dass Druck, Volumen und Temperatur bekannt sind. Vor Zugabe des Adsorptivs n_i kann die Gasmenge im System über folgende Gleichung berechnet werden:

4. Experimenteller Teil

$$n_i = n_{i,\text{Ref}} + n_{i,\text{Probe}} = \frac{p_{i,\text{Ref}} \cdot V_{\text{Ref}}}{R \cdot T_{\text{Ref}}} + \frac{p_{i,\text{Probe}} \cdot V_{\text{Probe}}}{R \cdot T_{\text{Probe}}}$$

$n_{i,\text{Ref}}$ und $n_{i,\text{Probe}}$ stellen die Stoffmengen des Gases im Referenzvolumen bzw. im Probenvolumen dar, $p_{i,\text{Ref}}$ bzw. $p_{i,\text{Probe}}$ die dazugehörigen Drücke in den Volumina.

Zur Bestimmung der Stoffmenge des Gases im Gleichgewicht n_{GGW} wird die Gleichung entsprechend umgeformt:

$$n_{GGW} = n_{GGW,\text{Ref}} + n_{GGW,\text{Probe}} = \frac{p_{GGW,\text{Ref}} \cdot V_{\text{Ref}}}{R \cdot T_{\text{Ref}}} + \frac{p_{GGW,\text{Probe}} \cdot V_{\text{Probe}}}{R \cdot T_{\text{Probe}}}$$

Da Referenz- und Probenvolumen miteinander verbunden sind, ist der Druck p_{GGW} in beiden Volumina gleich groß.

Die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} ergibt sich zu:

$$n_{ads} = n_{GGW} - n_i$$

Die Adsorptionsisotherme wird durch Auftragen der adsorbierten Stoffmenge gegen den Gleichgewichts-Druck erhalten.

5. Ergebnisse und Diskussion

- 5. Ergebnisse und Diskussion
- 5.1. Charakterisierung der Salene
- 5.1.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

In Abb. 49 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Mn-en-Salene und Mn-RR-Salene dargestellt. Beide Proben zeigen ein hohes Maß an Kristallinität. Bis zu einem Winkelbereich von $2\theta \approx 30^\circ$ sind mehrere scharfe Reflexe erkennbar, die im Weiteren zur Identifikation der Salene innerhalb der Wirte herangezogen werden sollen.

Im Gegensatz dazu zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der eingesetzten Pd-Salene kaum Reflexe, diese sind zudem unscharf, wie Abb. 50 zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass die synthetisierten Pd-Salene, verglichen mit den Mn-Salenen, ein deutlich geringeres Maß an Kristallinität aufweisen und die Röntgen-Pulverdiffraktometrie zur Detektion von Pd-Salenen ungeeignet ist.

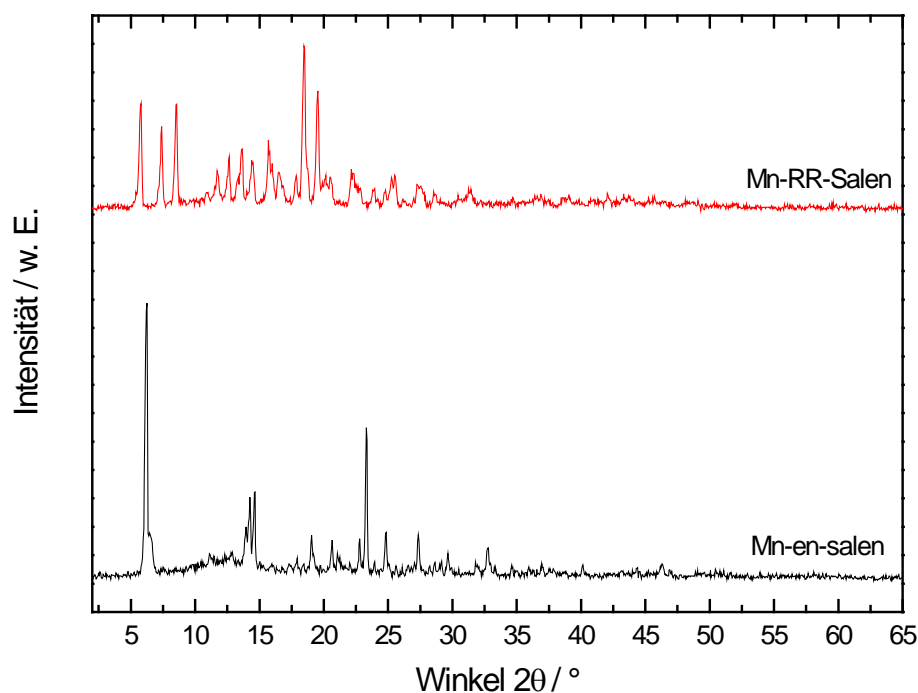


Abb. 49: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der eingesetzten Mn-Salene.

5. Ergebnisse und Diskussion

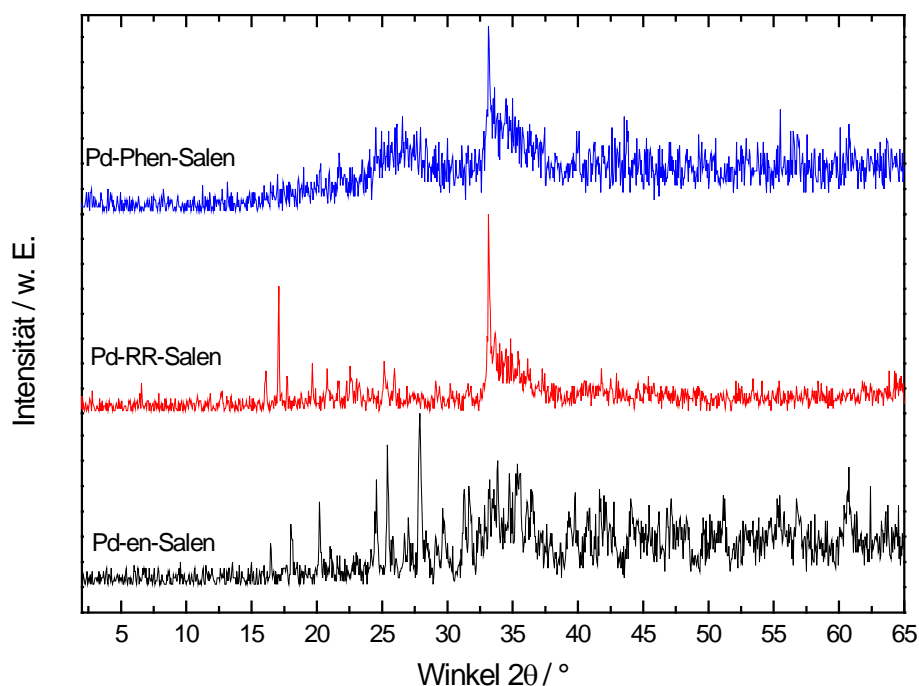


Abb. 50: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der eingesetzten Pd-Salene.

5.1.2. Thermogravimetrische Analyse

Aus Abb. 51, welche die thermogravimetrische Analyse von Mn-en-Salen darstellt, geht hervor, dass bereits bei einer Temperatur um 75 °C ein Massenverlust von 8 Gew.-% auftritt. Dies könnte durch entweichendes Lösungsmittel hervorgerufen werden. Ab einer Temperatur von 280 °C tritt ein weiterer exothermer Massenverlust von insgesamt 5 Gew.-% auf, dieser lässt sich mit einer teilweisen Zersetzung des Salens erklären. Bei 400 °C ist der endgültige Zersetzungspunkt des Salens erreicht, bis zu einer Temperatur von 620 °C ist das Salen komplett verbrannt und es verbleibt MnO_2 im Probengefäß, wie der braune Rückstand im Proben-Tiegel vermuten lässt. Sowohl der Massenverlust bei $T = 75$ °C als auch die Zersetzungstemperatur von $T = 400$ °C sollen in der späteren Arbeit als Hinweis auf erfolgreich immobilisiertes Mn-en-Salen in den Wirtsmaterialien herangezogen werden.

In Abb. 52 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse von Mn-RR-Salen dargestellt. Es zeigt sich ab 275 °C ein Massenverlust von insgesamt 25 Gew.-%, der sich in zwei Einzelmassenverluste teilen lässt, wie das Signal im Wärmefluss zeigt. Es ist anzunehmen, dass sich bei dieser Temperatur ein Teil des Gerüsts zersetzt. Anschließend folgt ab 425 °C ein deutlicher exothermer Massenverlust, welcher auf die endgültige

5. Ergebnisse und Diskussion

Zersetzung hindeutet. In den mit Mn-RR-Salen immobilisierten Wirten sollen im Folgenden beide Massenverluste bei 275 und 425 °C als Hinweise auf erfolgreich immobilisiertes Mn-RR-Salen dienen.

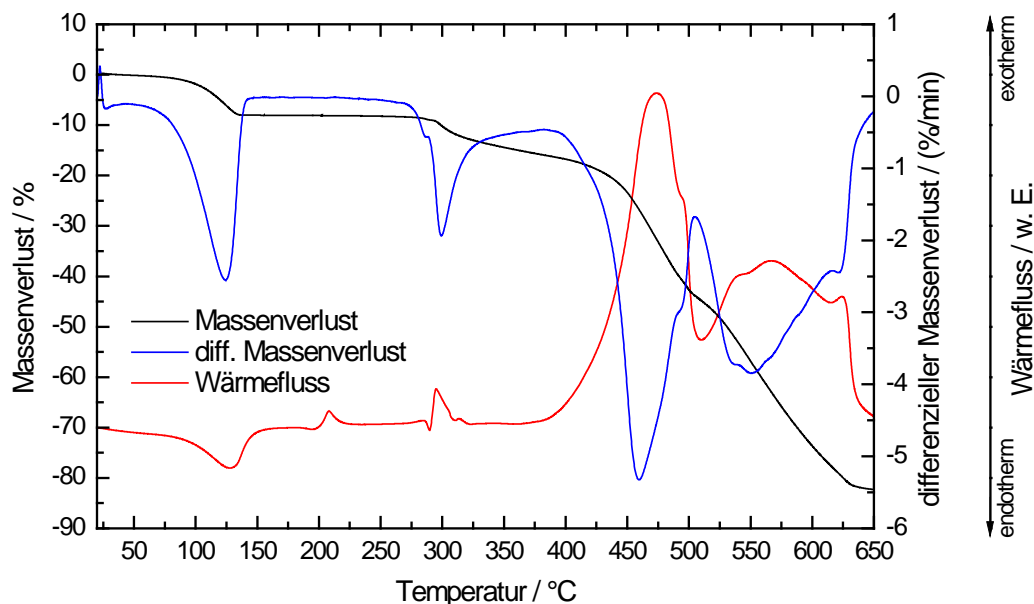


Abb. 51: Thermogravimetrische Analyse von Mn-en-Salen in Luft.

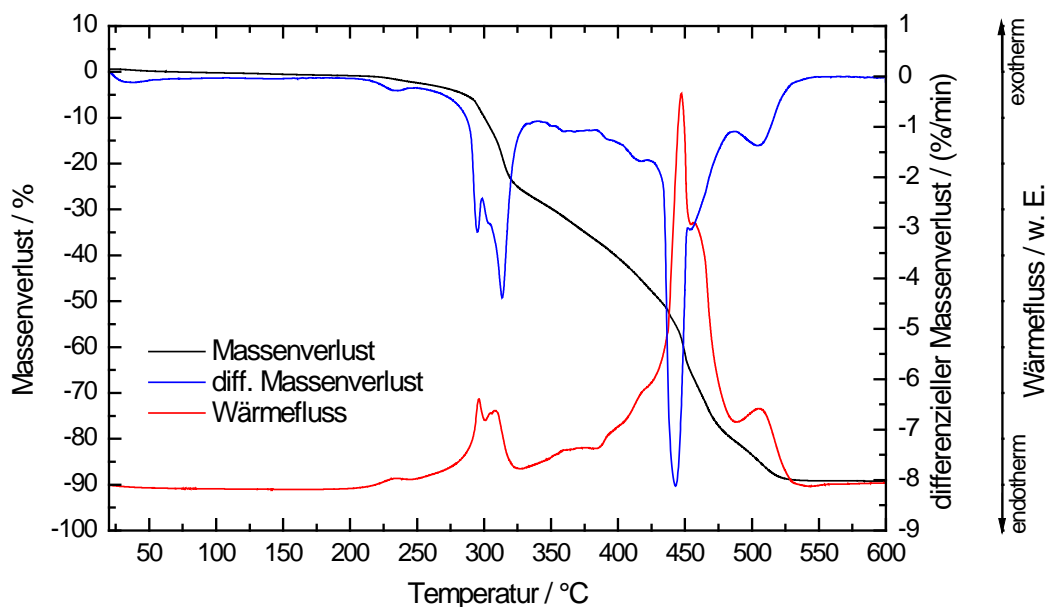


Abb. 52: Thermogravimetrische Analyse von Mn-RR-Salen in Luft.

In den Abb. 53 – 55 sind die thermogravimetrischen Analysen der eingesetzten Pd-Salene dargestellt, die nach der „ship-in-a-bottle“-Methode in den Käfigen von (Cr)MIL-101 immobilisiert werden sollen. Im Gegensatz zu den Mn-Salenen sind die Pd-Salene alle im

5. Ergebnisse und Diskussion

Stickstoff-Strom vermessen worden. Damit soll eine Überlagerung der Salen-Signale durch die Signale des Wirts vermieden werden.

Aus Abb. 53 geht hervor, dass das Pd-en-Salen bis zu einer Temperatur von 420 °C im Stickstoffstrom stabil bleibt. Danach erfolgt ein stark endothermer Massenverlust, der der Zersetzung des Salens zugeschrieben werden kann. Im weiteren Verlauf erfolgt noch ein breites, endothermes Signal des Wärmeflusses von 450 – 550 °C ohne Massenverlust unbekannter Herkunft.

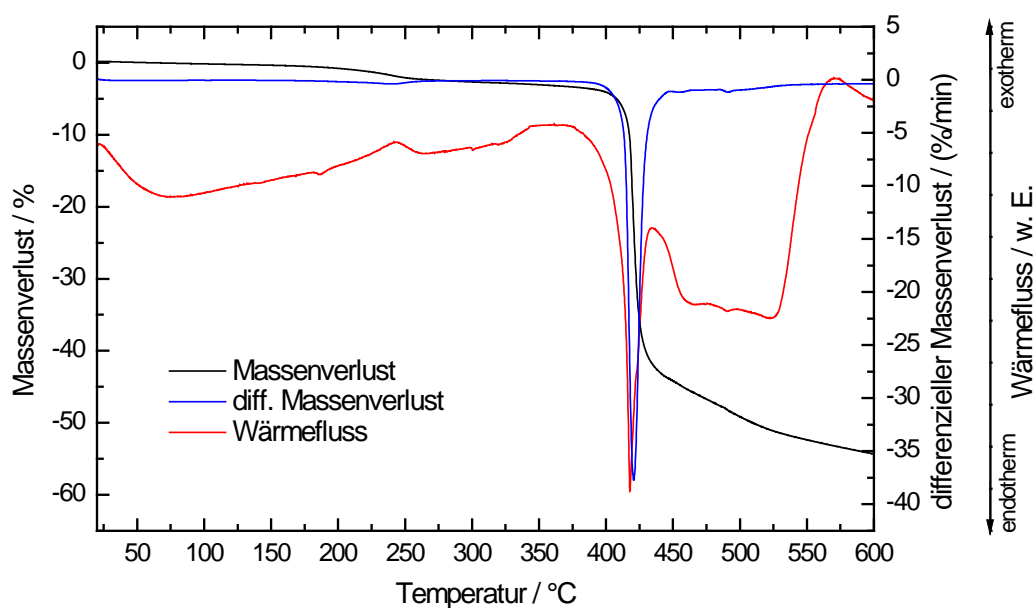


Abb. 53: Thermogravimetrische Analyse von Pd-en-Salen.

Die thermogravimetrische Analyse von Pd-RR-Salen im Stickstoffstrom, dargestellt in Abb. 54, zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die des Pd-en-Salens. Das Salen ist bis zu einer Temperatur von 440 °C stabil, danach erfolgt ein endothermer Massenverlust, der der Zersetzung des Salens zugeordnet werden kann. Von 500 – 550 °C zeigt sich ein endothermes Signal im Wärmefluss ohne Änderung der Masse.

5. Ergebnisse und Diskussion

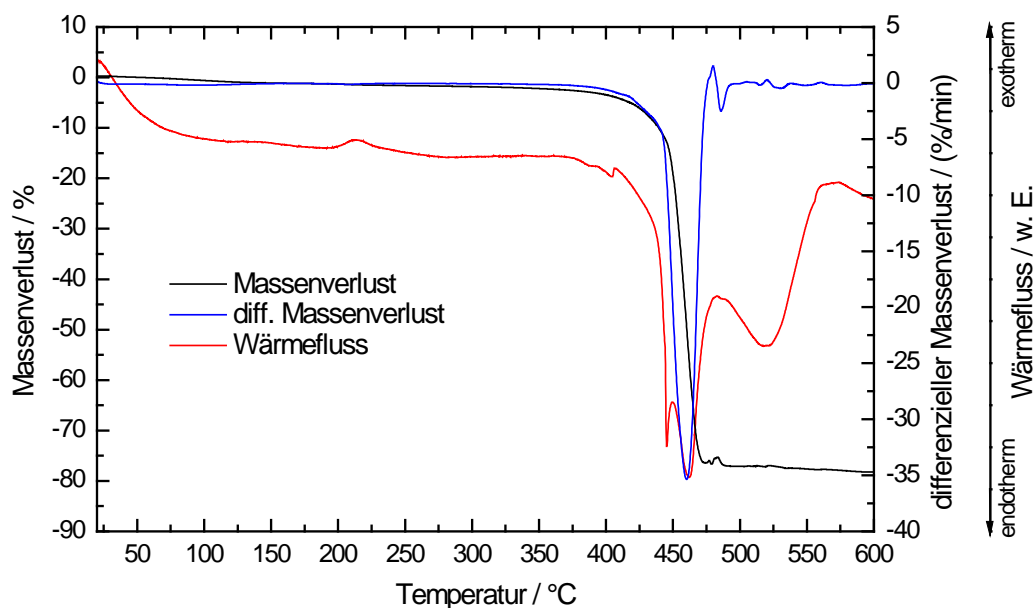


Abb. 54: Thermogravimetrische Analyse von Pd-RR-Salen.

Wie aus Abb. 55 hervorgeht, ist das synthetisierte Pd-Phen-Salen im Stickstoffstrom nur bis 250 °C stabil. Nach einem ersten endothermen Massenverlust, hervorgerufen durch verbliebenes Lösungsmittel, erfolgt ein schrittweiser Abbau des Komplexes über einen Temperaturbereich bis 400 °C.

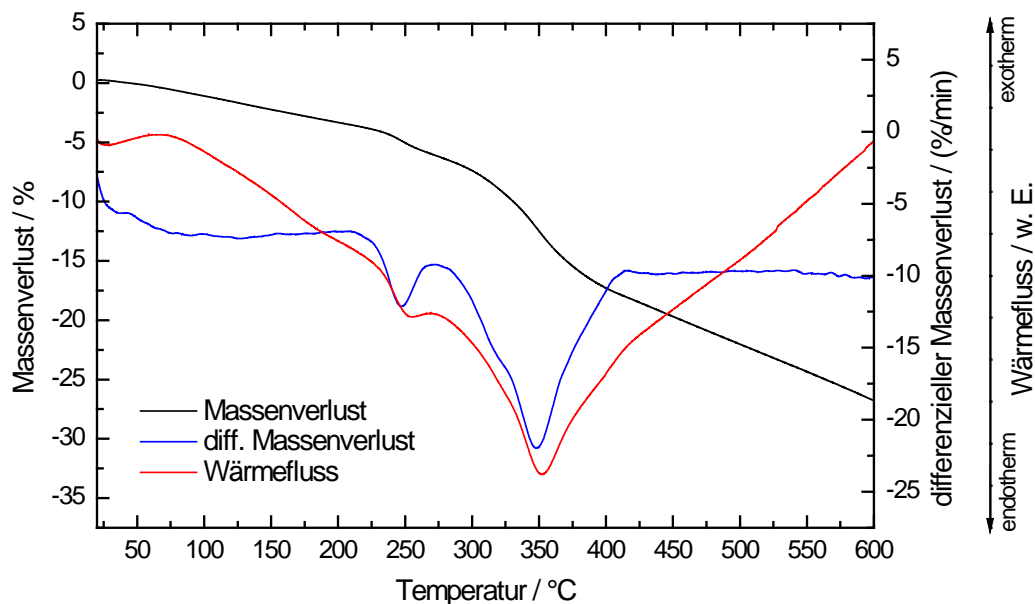


Abb. 55: Thermogravimetrische Analyse von Pd-Phen-Salen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Da alle Pd-Salene im Stickstoffstrom mindestens einen deutlichen Massenverlust aufweisen, wird der am deutlichsten ausgeprägte ausgewählt, um eine Aussage über eine erfolgreiche Immobilisierung der Pd-Salene innerhalb (Cr)MIL-101 treffen zu können.

5.1.3. Festkörper-Infrarot-Spektroskopie

Die gemessenen IR-Spektren der verschiedenen Mn- und Pd-Salene, dargestellt in Abb. 56 und 57, zeigen deutliche Schwingungsbanden im Bereich der aromatischen Bindungen und aliphatischen C-H-Einfachbindungen ($3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$). Diese Banden sollen im Folgenden zur Identifikation innerhalb der Wirtsmaterialien benutzt werden. Der Bereich von $1600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, der besonders bei Immobilisation von Salenen in Zeolithen zur Identifikation herangezogen wird, schließt sich im Fall der MOFs aus, da die Banden der Salene durch diejenigen der MOFs überlagert würden.

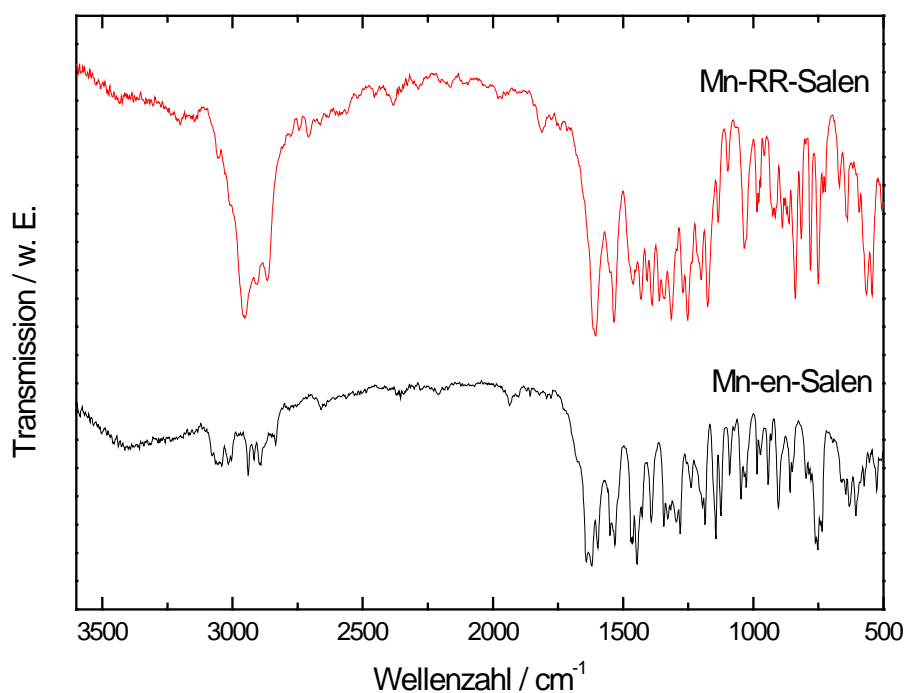


Abb. 56: Infrarot-Spektren der eingesetzten Mn-Salene.

5. Ergebnisse und Diskussion

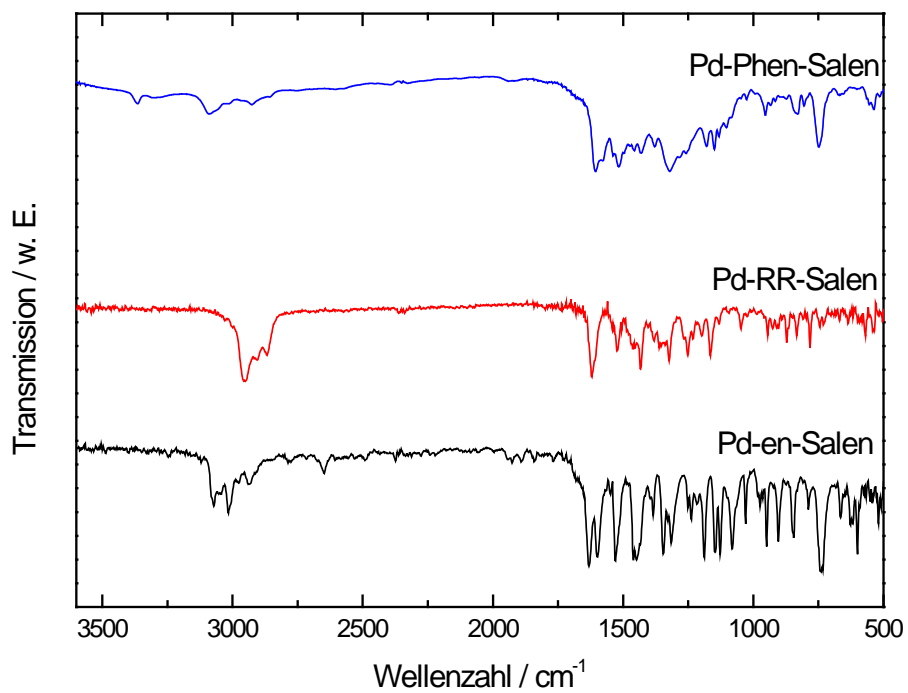


Abb. 57: Infrarot-Spektren der eingesetzten Pd-Salene.

5.1.4. UV/VIS-Spektroskopie

Wie Abb. 58 zeigt, weisen die beiden eingesetzten Mn-Salene über einen breiten Wellenlängenbereich mehrere Absorptionsbanden im Bereich der $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge auf [124].

5. Ergebnisse und Diskussion

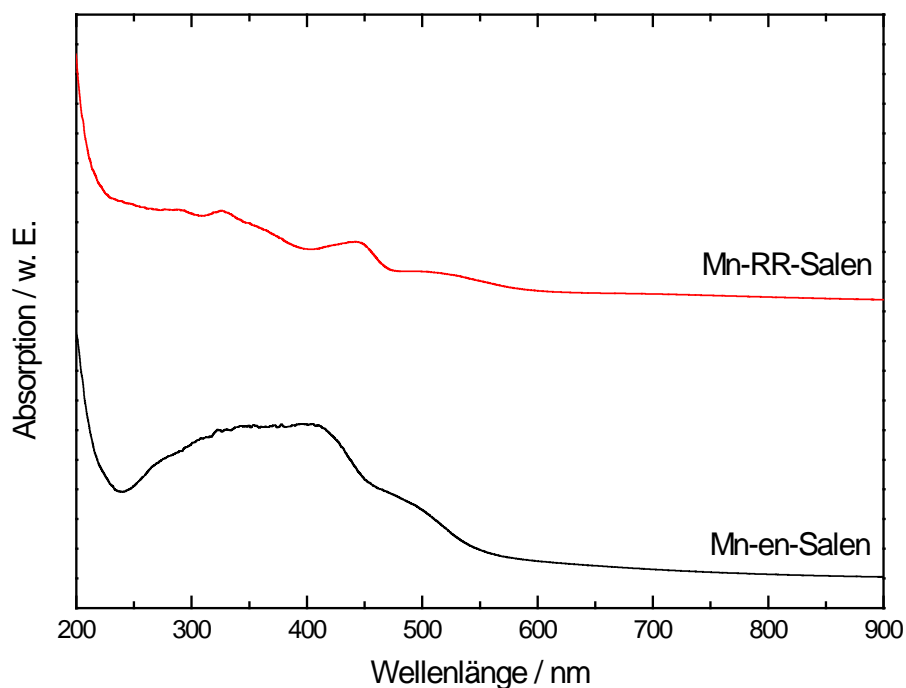


Abb. 58: UV/VIS-Spektren der eingesetzten Mn-Salene.

In den Abb. 59 – 61 sind die UV/VIS-Spektren der Salene dargestellt, die für die “ship-in-a-bottle-Methode“ verwendet werden sollen, der obere Graph zeigt das unkoordinierte Salen, der untere Graph zeigt das an Palladium koordinierte Salen. In allen Spektren zeigt sich eine deutliche Verbreiterung des Absorptionsbereichs im Bereich der $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge, verbunden mit einem bathochromen Shift der Absorptionsmaxima. Dies deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen, da alle Ausgangs-Salene gelb bis orange waren, nach Komplexierung des Palladiums gelbgrün bis braun.

5. Ergebnisse und Diskussion

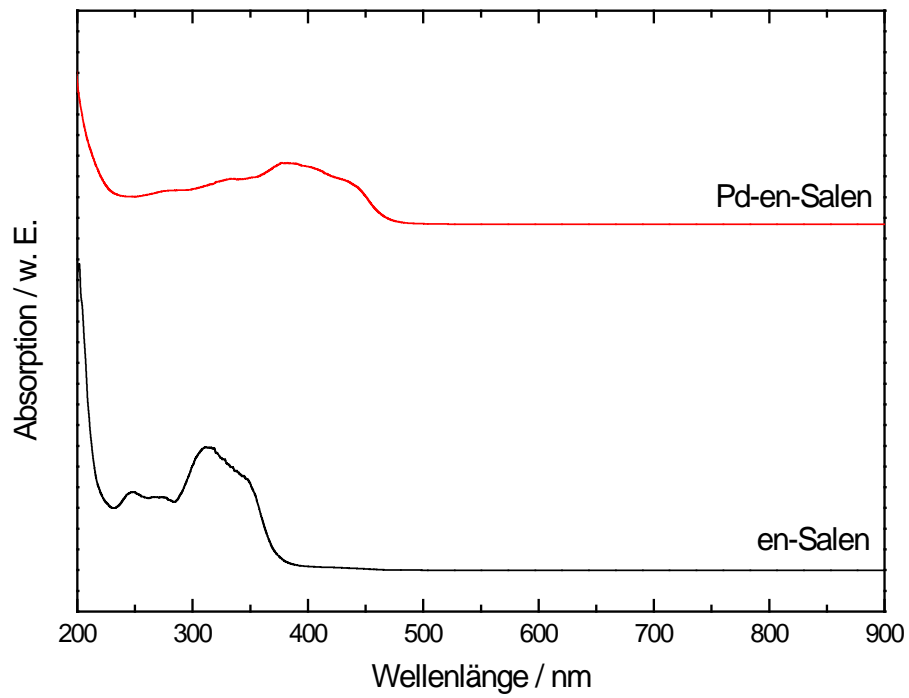


Abb. 59: UV/VIS-Spektren von en-Salen und Pd-en-Salen.

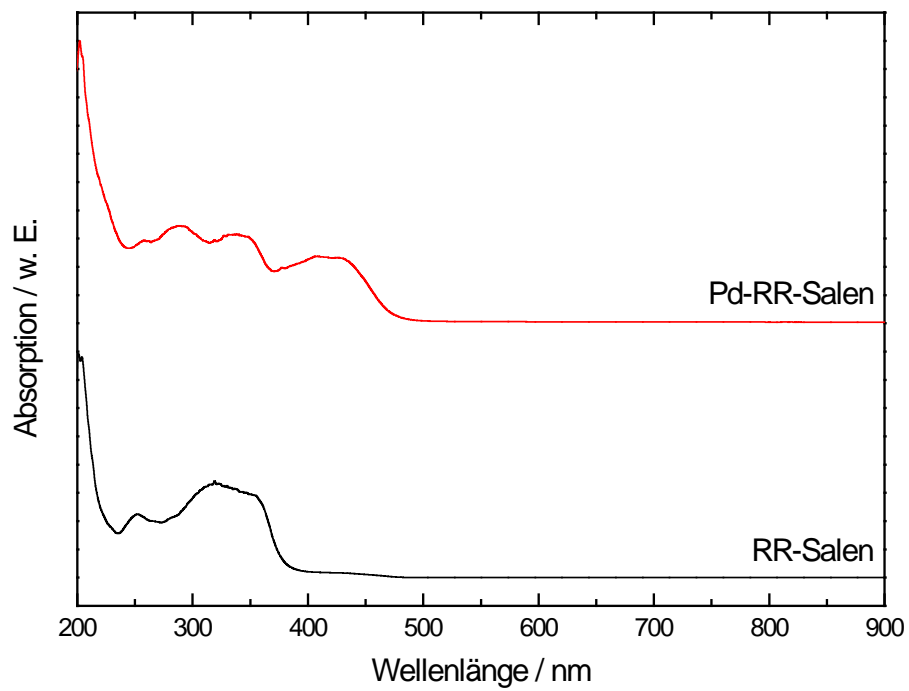


Abb. 60: UV/VIS-Spektren von RR-Salen und Pd-RR-Salen.

5. Ergebnisse und Diskussion

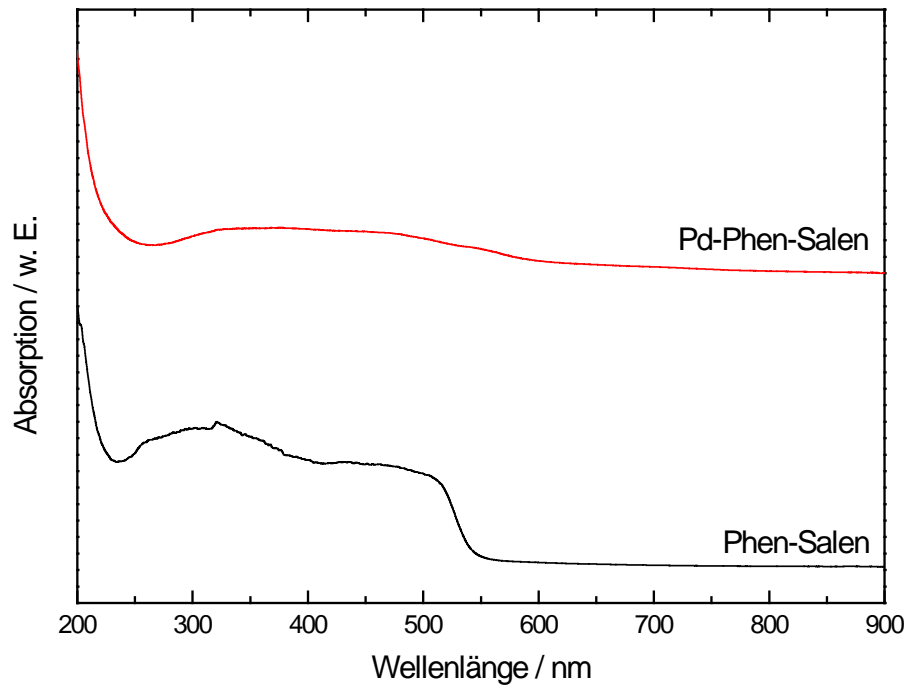


Abb. 61: UV/VIS-Spektren von Phen-Salen und Pd-Phen-Salen.

5.2. Immobilisierung von Mn-RR-Salen in MOF-5

5.2.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

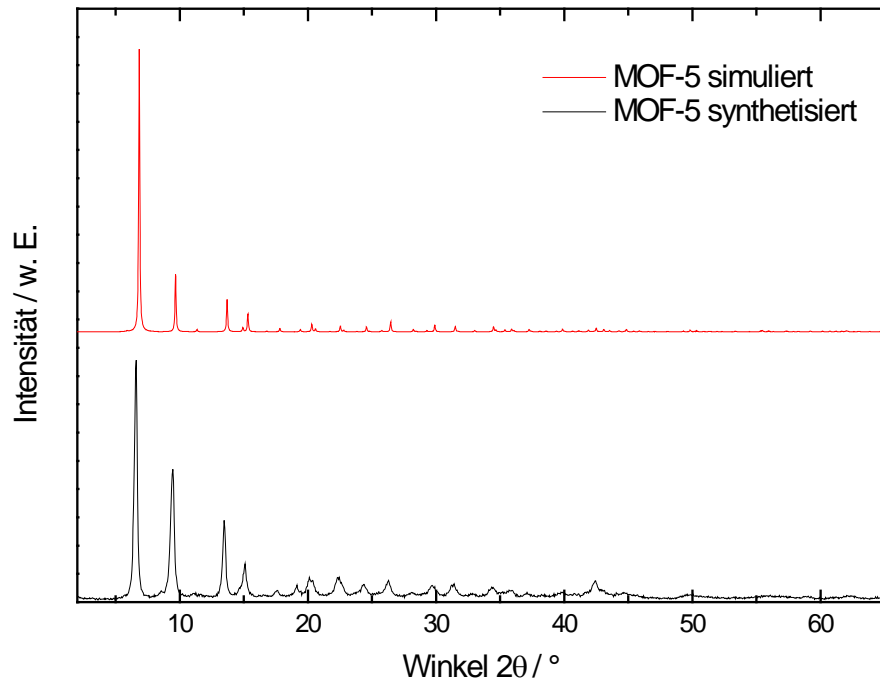


Abb. 62: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MOF-5 (oben aus den Einkristalldaten simuliert, unten experimentell bestimmt).

5. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 62 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MOF-5 dargestellt. Es handelt sich hierbei um die as-synthesized Form, d. h. mit eingeschlossenem Lösungsmittel. Durch Vergleich mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm lässt sich erkennen, dass die gewünschte Struktur erhalten werden konnte. Die fortschreitende Verbreiterung der Reflexe mit der Zeit (d. h. im Verlauf der Messung) ist zum einen bedingt durch zunehmende Zerstörung des Kristallgefüges, da der Probenraum nicht unter Schutzgas steht und Feuchtigkeit aus der Luft zur Zerstörung des Gitters führt. Außerdem können eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle zu einer Verbreiterung der Reflexe führen, wie es von Huang et al. bereits berichtet wurde [129].

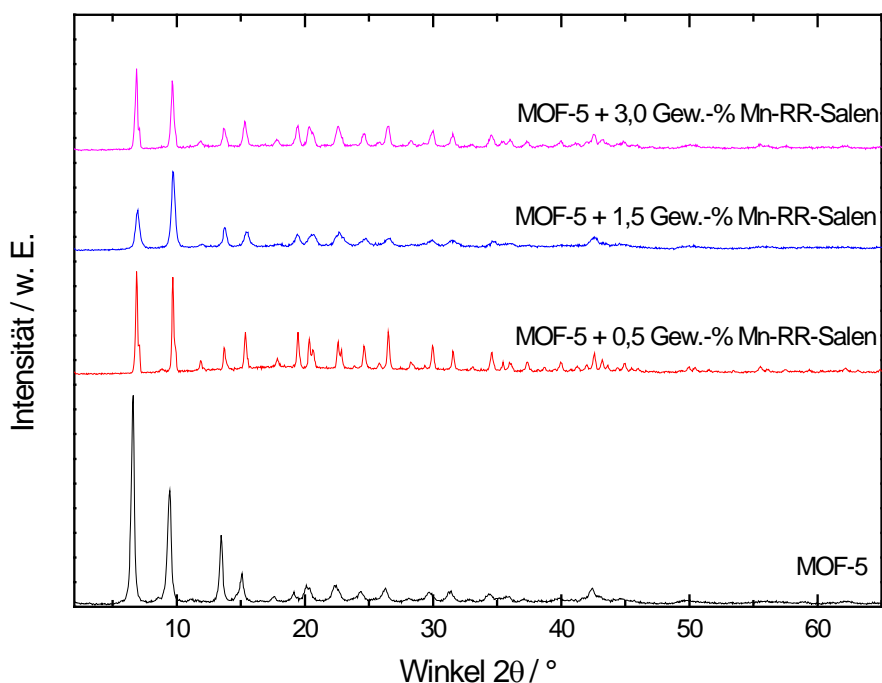


Abb. 63: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MOF-5 mit verschiedenen Beladungen von Mn-RR-Salen in der Syntheselösung.

In Abb. 63 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MOF-5 mit drei verschiedenen Gehalten an Mn-RR-Salen dargestellt. In der as-synthesized Form zeigen alle Materialien die erwarteten Reflexe des MOF-5 Gitters, jedoch variieren Intensitäten und Breiten der Reflexe. Dies kann neben den bereits erwähnten Effekten, beruhend auf Lösungsmittelmoleküleinschlüssen sowie zunehmender Zerstörung des Gitters durch Feuchtigkeit, auch auf Mn-RR-Salen in den Poren deuten. Andererseits sind durch Vergleich mit Abb. 49 keine Reflexe

5. Ergebnisse und Diskussion

von Mn-RR-Salen detektierbar. Möglicherweise ist die immobilisierte Menge an Mn-RR-Salen im MOF zu gering.

Um an der äußeren Oberfläche angelagertes Mn-RR-Salen zu entfernen, wird jede synthetisierte MOF-5 Probe für 24, 48 und 72 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme für MOF-5 mit verschiedenen Beladungen an Mn-RR-Salen in der as-synthesized Form sowie nach 24, 48 und 72 Stunden in der Soxhlet-Apparatur (sowie zum Vergleich das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von MOF-5):

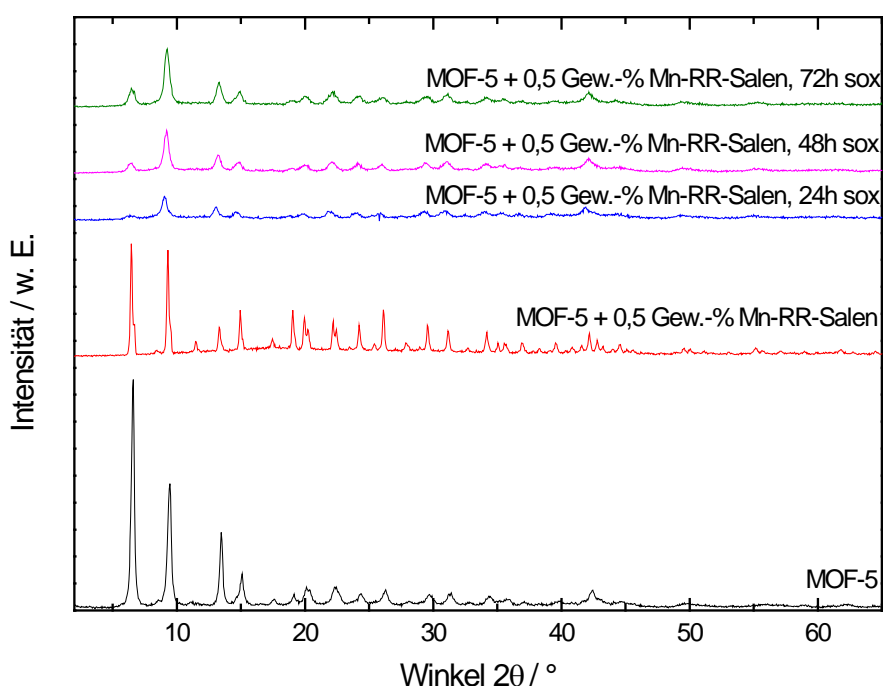


Abb. 64: Vergleich der mit 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen beladenen MOF-5-Materialien nach unterschiedlich langen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

Wie aus Abb. 64 zu erkennen ist, nehmen Intensitäten und Schärfe der Reflexe nach der Soxhlet-Extraktion, verglichen mit dem reinen MOF-5 und MOF-5, beladen mit 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen deutlich ab. Der (111)-Reflex des Materials bei $2\theta = 6,9^\circ$ ist nach allen Extraktionszeiten nahezu verschwunden, der (002)-Reflex bei $2\theta = 9,7^\circ$ ist dagegen deutlich stärker ausgeprägt, was als Indiz für eine Zerstörung des Kristallgefüges gilt. Reflexe von Mn-RR-Salen sind in keiner der Proben zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass entweder alles an Mn-RR-Salen ausgewaschen wurde oder dessen Konzentration in MOF-5 zu gering ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

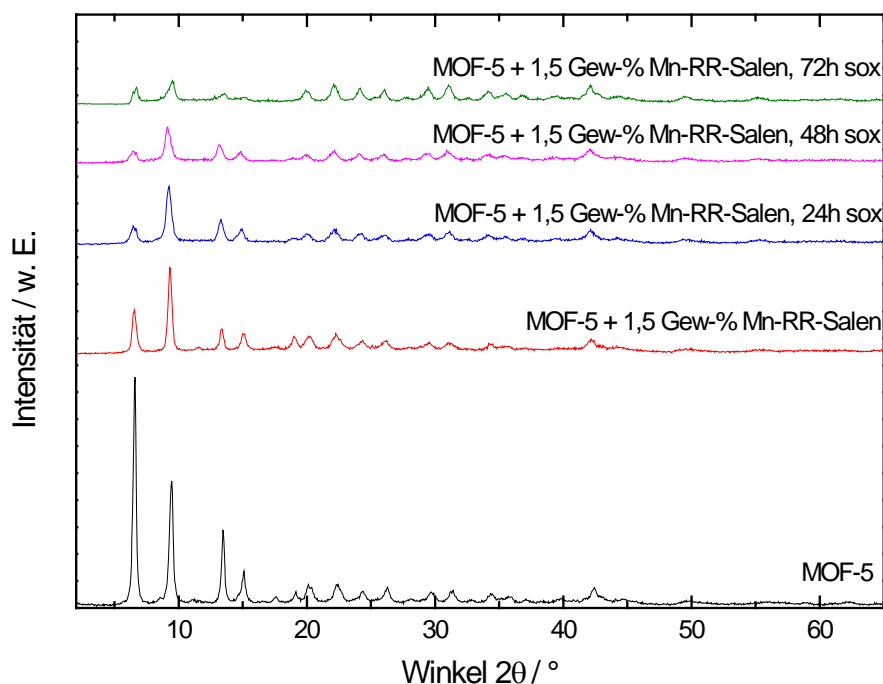


Abb. 65: Vergleich der mit 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen beladenen MOF-5-Materialien nach unterschiedlich langen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

In Abb. 65 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der synthetisierten MOF-5 Materialien, beladen mit 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen dargestellt. Im Vergleich zum Röntgen-Pulverdiffraktogramm des reinen MOF-5 verändern sich die Höhen der (111)- und (002)-Reflexe am deutlichsten. In jedem mit Mn-RR-Salen beladenen MOF-5-Material nimmt die Intensität des (111)-Reflexes ab, der (002)-Reflex ist dafür stärker ausgeprägt. Eine Erklärung könnte im Einschluss von Mn-RR-Salen im großen Käfig des MOF-5 Gitters liegen. Im Vergleich mit dem reinen MOF-5 zeigen alle Materialien deutlich reduzierte Reflexschärfen und Intensitäten, was auf eine teilweise Zerstörung des Gitters hindeutet. Reflexe des Mn-RR-Salens sind keine zu beobachten, sodass die Konzentration innerhalb des MOF-5 Materials zu gering ist oder alles an Mn-RR-Salen ausgewaschen wurde.

5. Ergebnisse und Diskussion

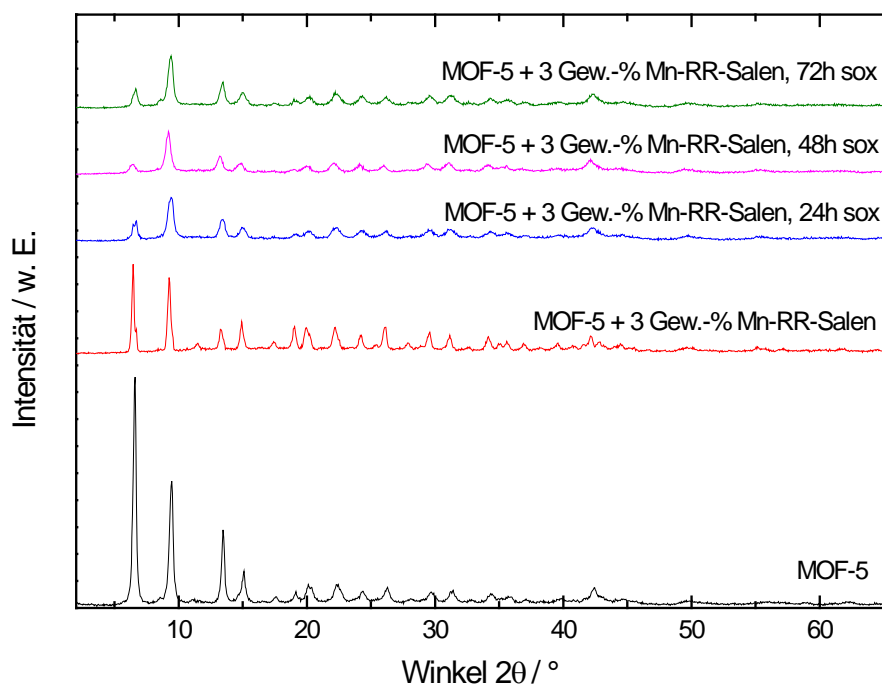


Abb. 66: Vergleich der mit 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen beladenen MOF-5-Materialien nach unterschiedlich langen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

Abb. 66 stellt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der MOF-5-Materialien, beladen mit 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen dar. Die Zugabe des Salens zur Syntheselösung führt zu einer Veränderung des Verhältnisses von (111) und (002)-Reflex des Gitters. Dabei zeigt der (111)-Reflex eine deutlich geringere Intensität, während der (002)-Reflex einen kleineren Intensitätsverlust zeigt. Bei einer angenommenen Immobilisierung des Salens in den Käfigen des MOF-5 Gerüsts wäre dies zu erwarten. Es ist klar zu erkennen, dass die Reflexintensitäten, verglichen mit dem reinen MOF-5, deutlich abgenommen haben und somit auf eine teilweise Zerstörung des Gefüges geschlossen werden kann. Reflexe von Mn-RR-Salen sind nicht zu erkennen. Es ist somit anzunehmen, dass entweder alles Mn-RR-Salen aus MOF-5 ausgewaschen wurde oder die Konzentration zu gering war.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.2.2. Thermogravimetrische Analyse

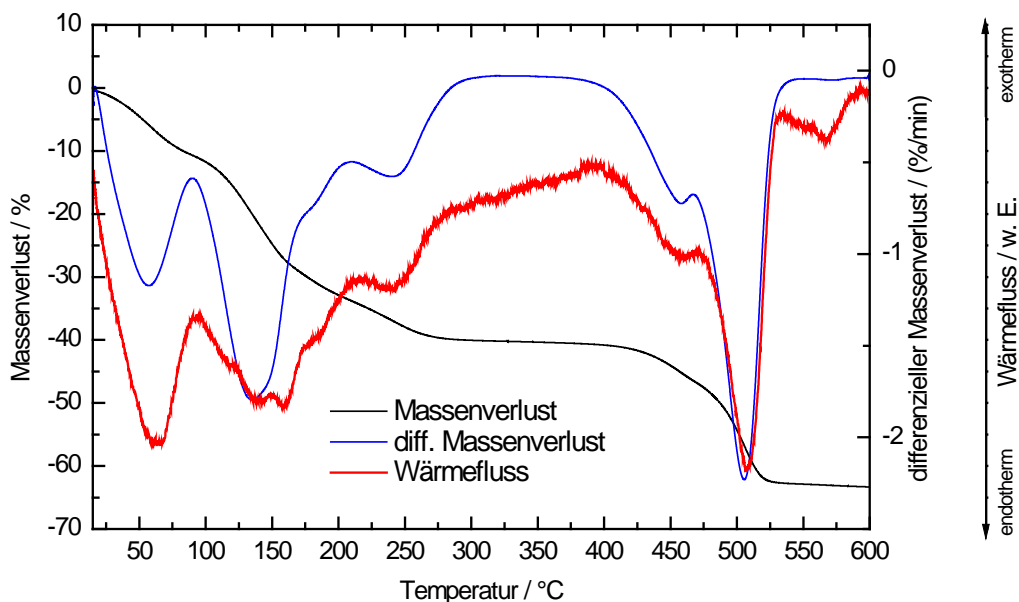


Abb. 67: Thermogravimetrische Analyse von MOF-5 im Stickstoffstrom.

In Abb. 67 ist die thermogravimetrische Analyse von MOF-5 im Stickstoffstrom dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 200 °C sind zwei Massenverluste zu erkennen, die auf Entweichen von Lösungsmittel (Aceton, *N,N'*-Diethylformamid) zurückgeführt werden können. Ein weiterer Masseverlust ab ca. 250 °C wird durch entweichende Terephthalsäure hervorgerufen. Ab 400 °C bricht die Struktur des Materials zusammen, als farbloser Rückstand im Probentiegel verbleibt ZnO_2 .

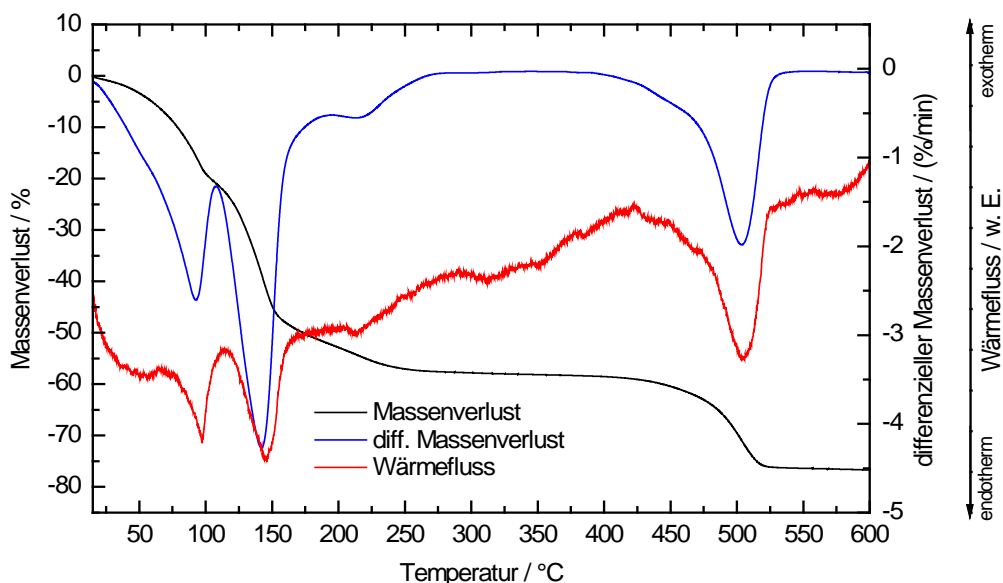


Abb. 68: Thermogravimetrische Analyse von MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen im Stickstoffstrom.

5. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 68 zeigt das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse von MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen (in Lösung) dar. Neben den bereits für MOF-5 diskutierten Massenverlusten für Lösungsmittel und Terephthalsäure lässt sich kein weiterer Massenverlust detektieren, erwartbar wäre ein Massenverlust des Mn-RR-Salen gewesen. Womöglich ist die immobilisierte Menge an Mn-RR-Salen in MOF-5 zu gering. Die Struktur insgesamt ist bis 400 °C im Stickstoffstrom stabil, über 400 °C beginnt die Zersetzung. Als Rückstand im Probeniegel verbleibt ein farbloses Pulver, bestehend aus ZnO_2 . Reste von Mn-RR-Salen, welche durch eine farbliche Veränderung des Rückstandes beobachtet werden könnten, sind nicht vorhanden.

In Abb. 69, welches das Resultat der thermogravimetrischen Analyse von MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen (in Lösung), zeigt sich ein ähnliches Bild wie in Abb. 68. Zwei Massenverluste, bedingt durch das Entweichen der Lösemittel bis 150 °C sowie der Terephthalsäure ab 250 °C sind zu erkennen, jedoch kein Massenverlust von Mn-RR-Salen. Die Struktur von MOF-5 bleibt bis 400 °C erhalten. Als Rückstand im Probeniegel verbleibt ein farbloses Pulver, bestehend aus ZnO_2 . Reste von Mn-RR-Salen (z. B. durch eine Färbung des Rückstandes) konnten nicht beobachtet werden.

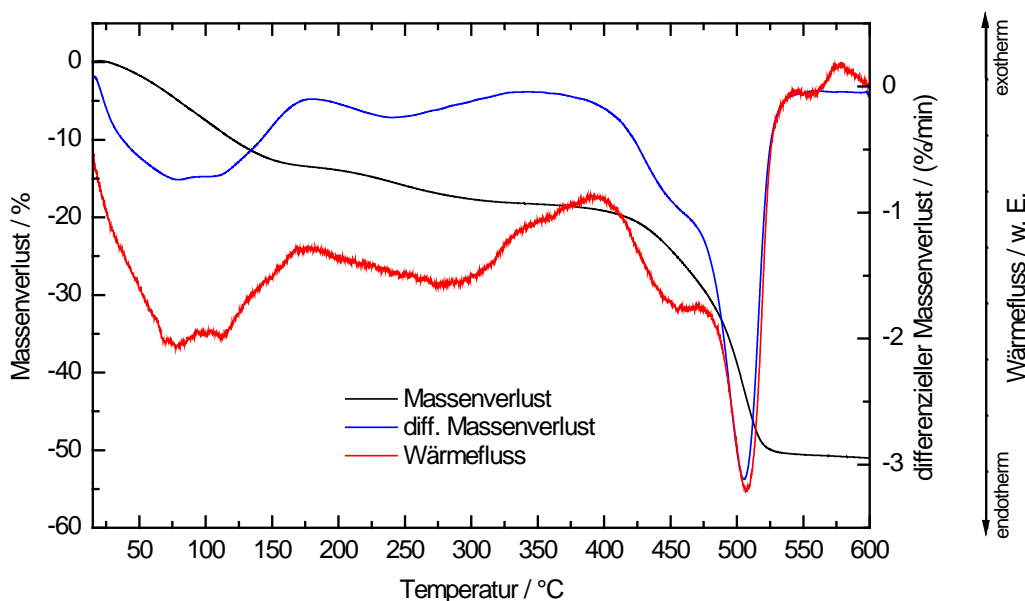


Abb. 69: Thermogravimetrische Analyse von MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen im Stickstoffstrom.

5. Ergebnisse und Diskussion

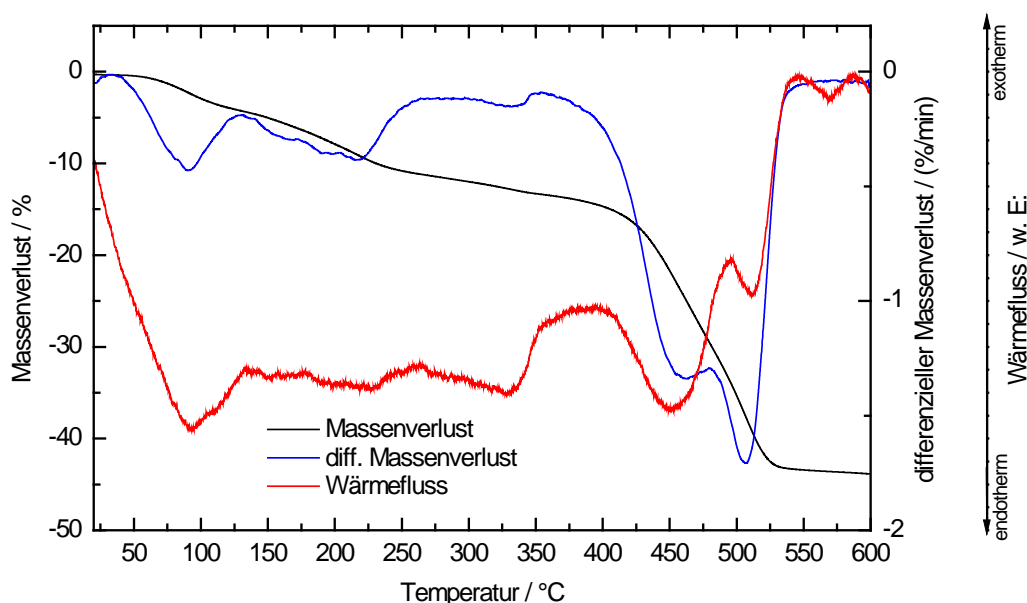


Abb. 70: Thermogravimetrische Analyse von MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen im Stickstoffstrom.

Wie aus Abb. 70 ersichtlich ist, zeigt die Probe von MOF-5 mit 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen (in Lösung) mehrere Massenverluste bis 200 °C, die dem Entweichen von Lösemitteln zugeschrieben werden können. Ein durch Terephthalsäure bedingter Massenverlust bei ca. 250 °C, wie er in Abb. 68 und 69 gefunden werden konnte, kann für die vorliegende Probe nicht nachgewiesen werden. Dagegen zeigt sich im Temperaturbereich von 310 – 350 °C ein geringer Masseverlust von ca. 1,2 Gew.-%. Beim Vergleich mit Abb. 52 (TGA-Messung von reinem Mn-RR-Salen), zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem ersten großen Massenverlust des Mn-RR-Salens. Daher könnte der genannte Massenverlust den Verlust des Mn-RR-Salens-Komplexes bedeuten. Da die Angaben in Gew.-% auf der zugegebene Menge des Mn-RR-Salens in Lösung beruhen, würde der gefundene Massenverlust von 1,2 Gew.-% bedeuten, dass nur ca. 40 % des zugegebenen Mn-RR-Salens auch in der Struktur wiedergefunden werden können. Dies würde auch die anderen Beobachtungen in Abb. 68 und 69 erklären, in denen kein Massenverlust des Mn-RR-Salens beobachtbar war. Die verbleibende Menge im MOF-5 ist damit unterhalb der Nachweisgrenze. Die Struktur des MOFs bleibt bis 400 °C intakt, über 400 °C beginnt der Abbau des Materials.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.2.3. IR-Spektroskopie

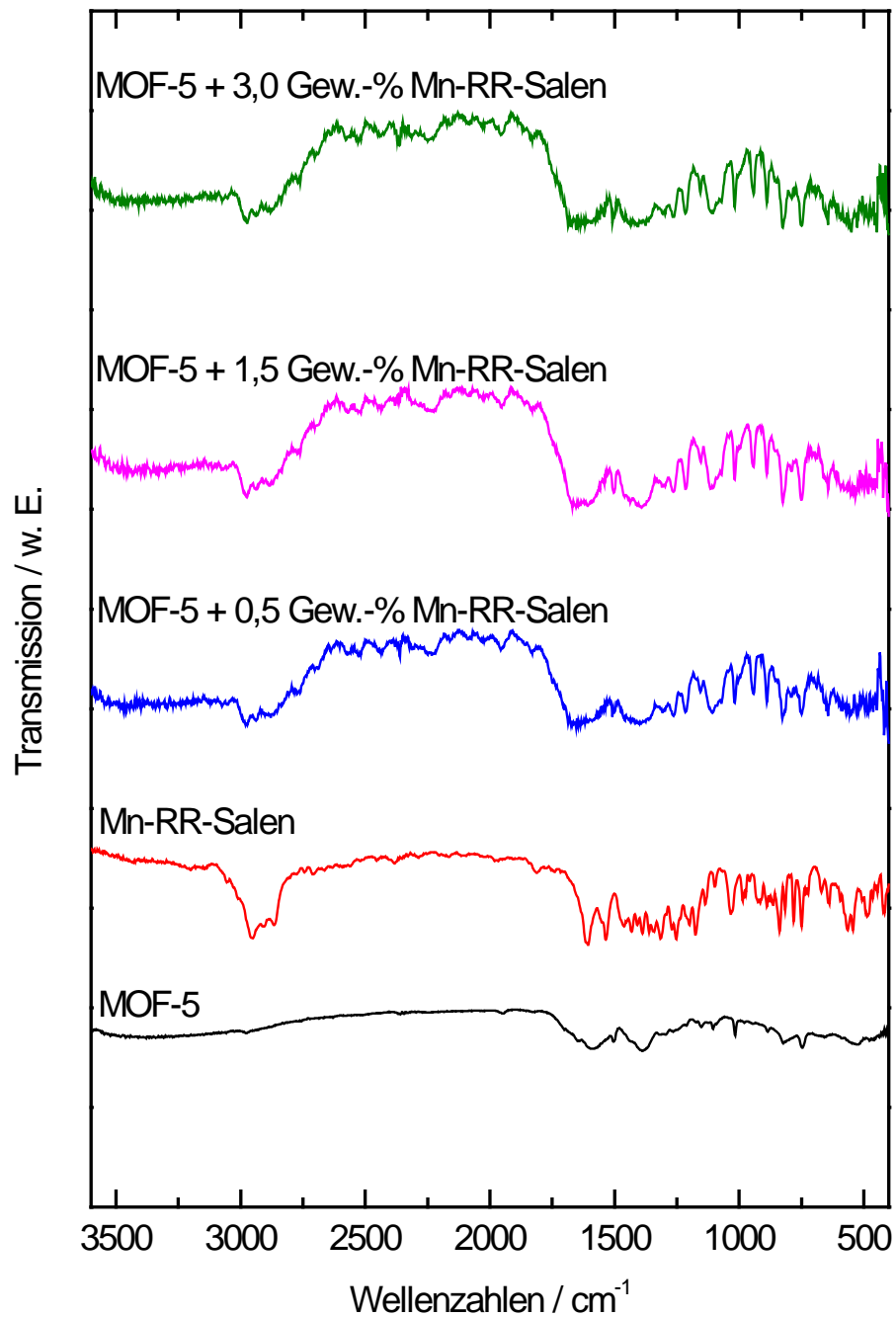


Abb. 71: IR-Spektren von MOF-5, Mn-RR-Salen und MOF-5 mit jeweils 0,5, 1,5 und 3,0 Gew.-% immobilisiertem Mn-RR-Salen.

In Abb. 71 sind die IR-Spektren von reinem MOF-5, von reinem Mn-RR-Salen sowie der MOF-5-Proben mit verschiedenen Gehalten von Mn-RR-Salen in der Syntheselösung dargestellt. Für die Charakterisierung eignen sich die Banden des Mn-RR-Salens von 3200 –

5. Ergebnisse und Diskussion

2750 cm^{-1} , da diese nicht durch andere Banden von MOF-5 überlagert werden. Während der reine MOF-5 im Bereich von 3200 – 2750 cm^{-1} keine Banden erkennen lässt, lassen sich die Banden in allen drei MOF-5 Proben wiederfinden, in die Mn-RR-Salen zur Syntheselösung zugegeben wurde. Dabei ändert sich die Bandenlage nicht, sodass auf keine Wechselwirkung zwischen MOF-5 als Wirt und Mn-RR-Salen als Gast geschlossen werden kann.

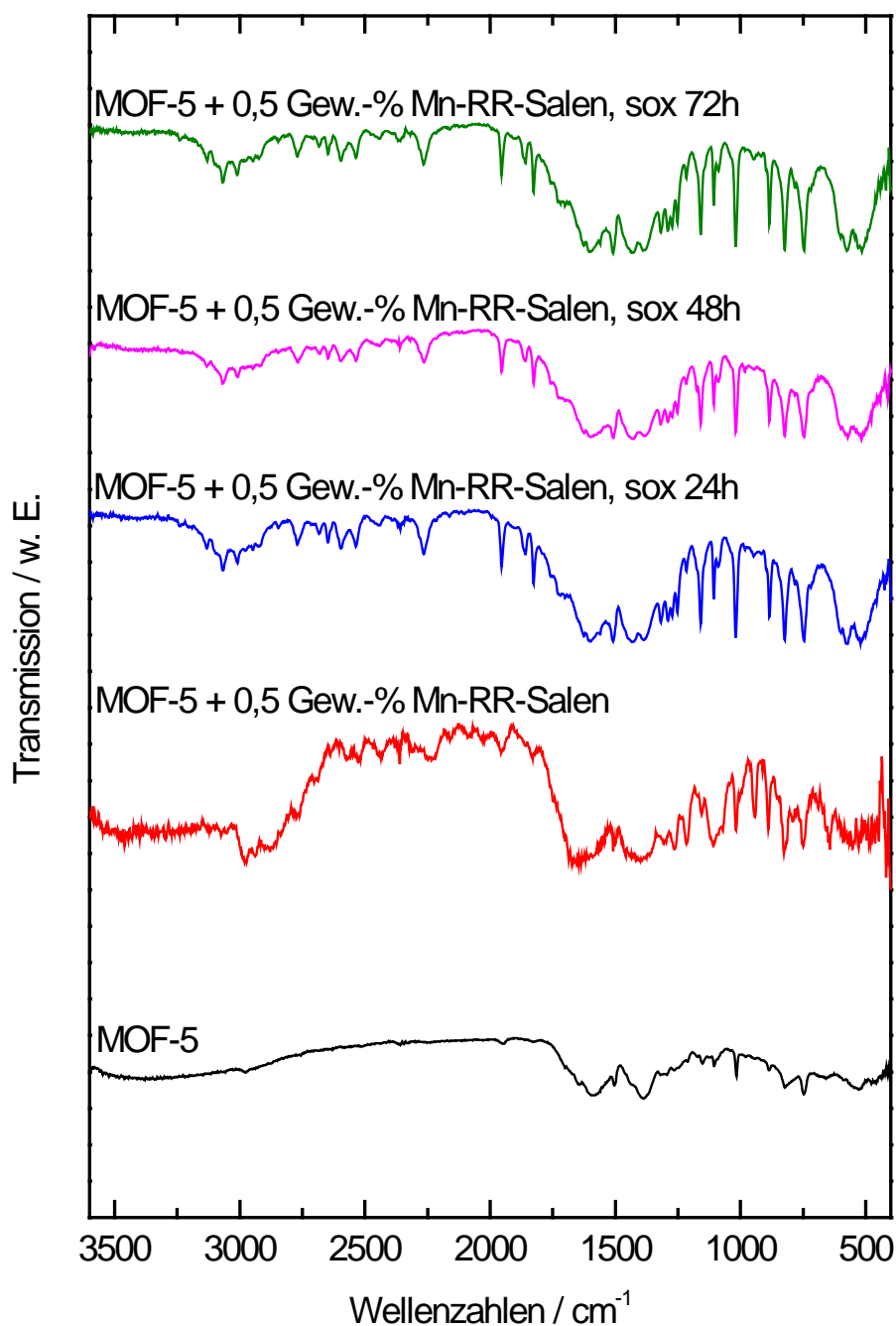


Abb. 72: IR-Spektren von MOF-5, MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach den verschiedenen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

5. Ergebnisse und Diskussion

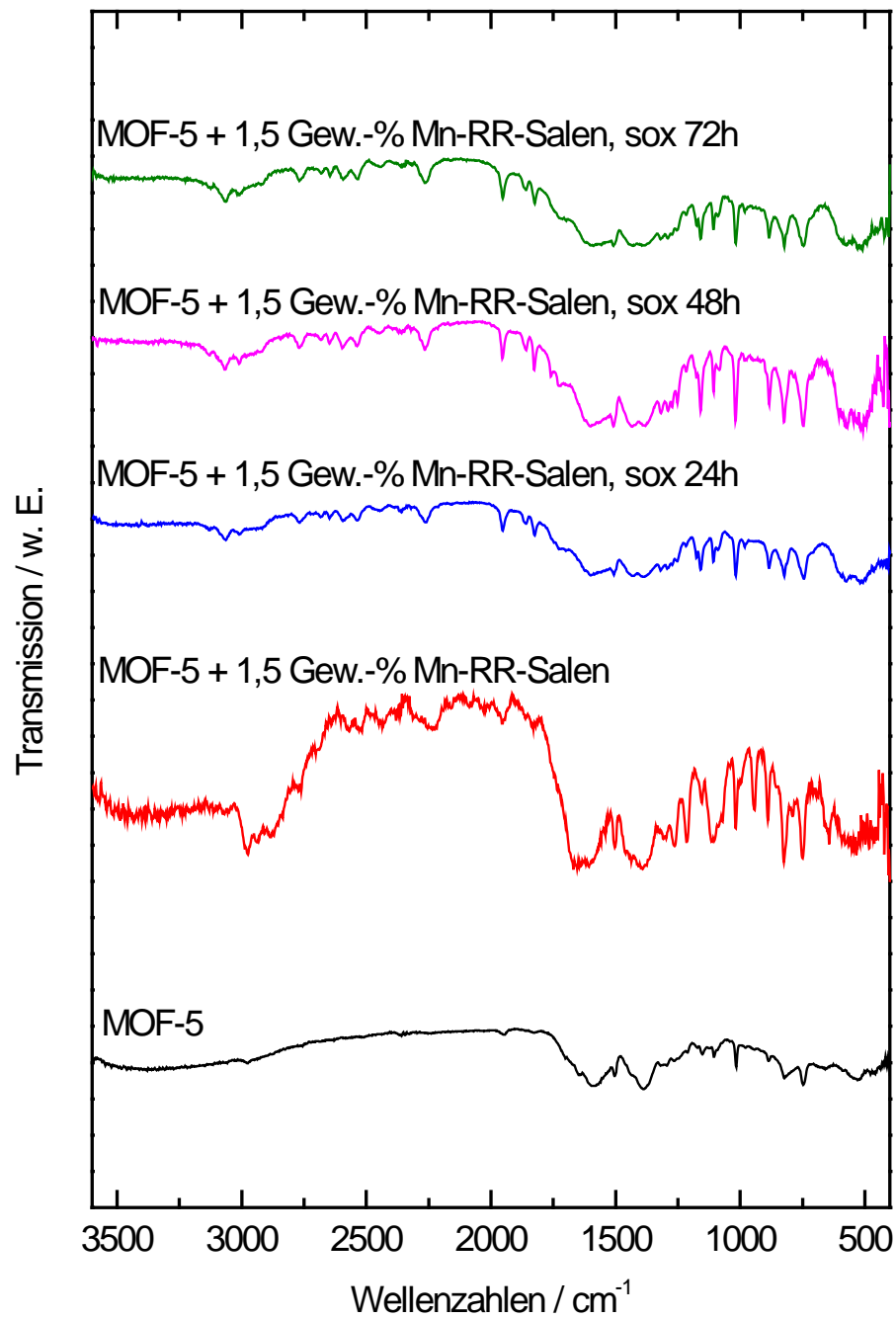


Abb. 73: IR-Spektren von MOF-5, MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach den verschiedenen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

5. Ergebnisse und Diskussion

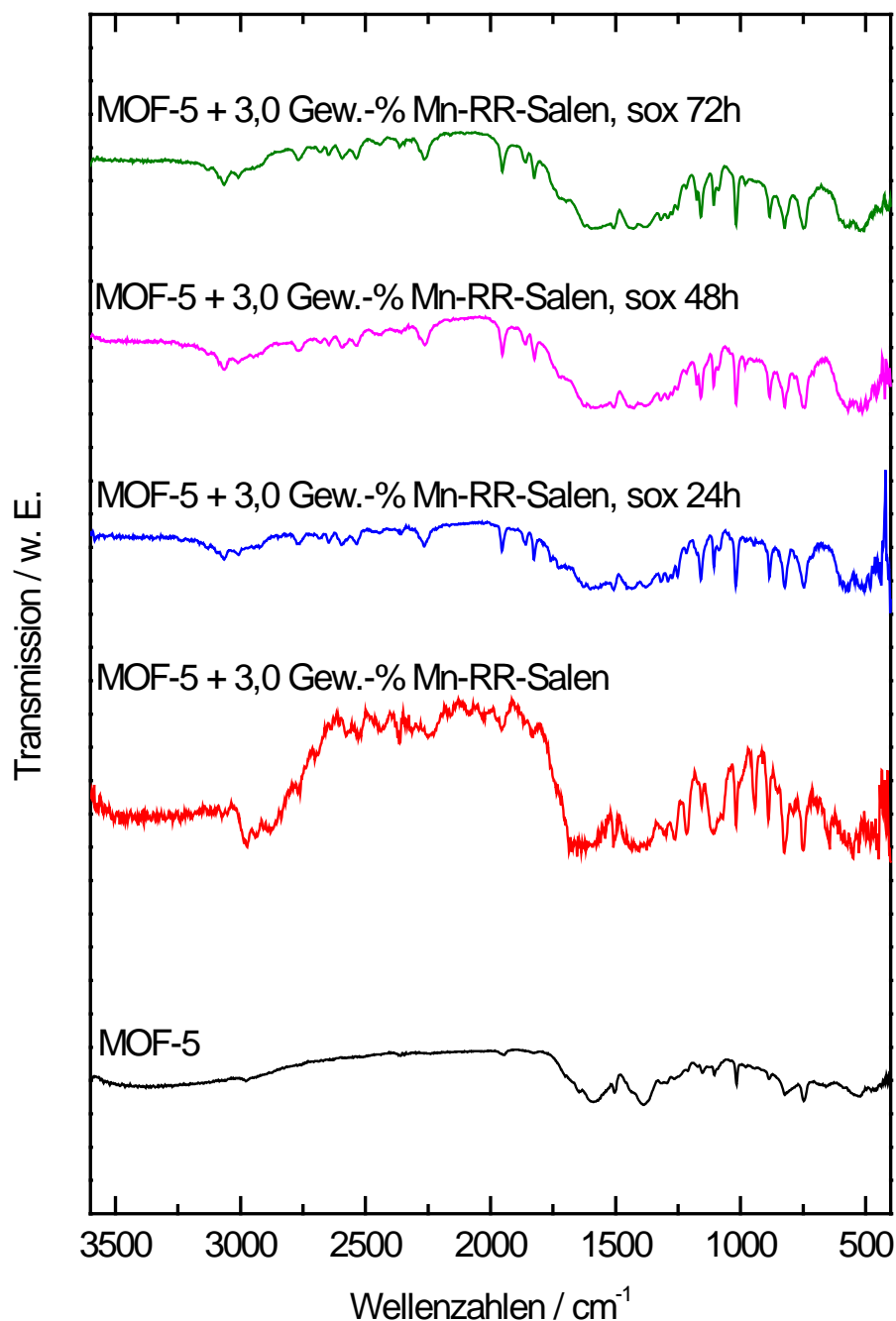


Abb. 74: IR-Spektren von MOF-5, MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen nach den verschiedenen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

In den Abb. 72 – 74 sind die IR-Spektren der MOF-5-Proben mit verschiedenen Mengen Mn-RR-Salen dargestellt, jeweils nach Extraktion mit Aceton für 24, 48 und 72 Stunden. In allen Spektren ist eine deutliche Abnahme bzw. ein totales Verschwinden der Banden des Mn-RR-Salens bereits nach 24-stündiger Extraktion zu beobachten. Stattdessen

5. Ergebnisse und Diskussion

zeigen sich in den IR-Spektren nach der Extraktion Schwingungsbanden, die weder aus dem reinen MOF-5 noch aus dem reinen Mn-RR-Salen stammen können. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Daten der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. Kapitel 5.2.1.), liegt die Vermutung nahe, dass das MOF-5-Gefüge mit beginnender Extraktion teilweise zerstört wird und die neu auftretenden Banden zu Abbauprodukten von MOF-5 oder von Mn-RR-Salen gehören.

5.2.4. UV/VIS-Spektroskopie

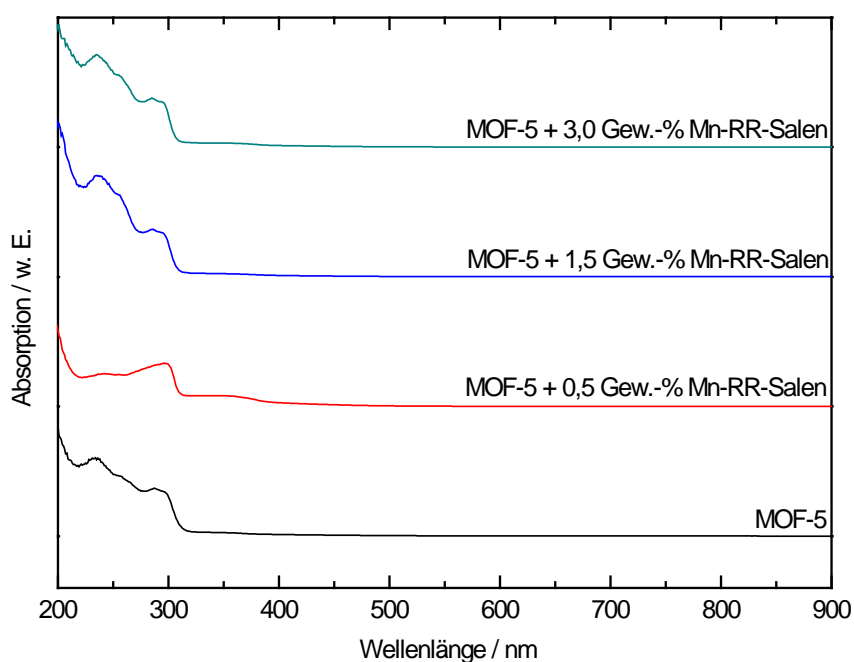


Abb. 75: UV/VIS-Spektren von MOF-5, Mn-RR-Salen und MOF-5 mit jeweils 0,5, 1,5 und 3,0 Gew.-% immobilisiertem Mn-RR-Salen.

Abb. 75 stellt die UV/VIS-Spektren, gemessen in diffuser Reflexion, von reinem MOF-5 und der mit Mn-RR-Salen immobilisierten Materialien dar. Der reine MOF-5 zeigt 2 Absorptionsbanden bei 230 nm (mit Schulter bei 250 nm) und bei 295 nm, diese Banden finden sich auch in den MOF-5-Materialien wieder, in die Mn-RR-Salen zur Syntheselösung gegeben wurde. Andererseits zeigen sich keine Salen-Banden, dies könnte auf eine zu geringe Konzentration oder ein Fehlen des Salens in MOF-5 deuten. Gleiches gilt für die UV/Vis-Spektren (vgl. Abb. 79 – 81) der MOF-5 Materialien nach verschiedenen langen Extraktionszeiten. Einzig sichtbar sind die Banden des MOF-5.

5. Ergebnisse und Diskussion

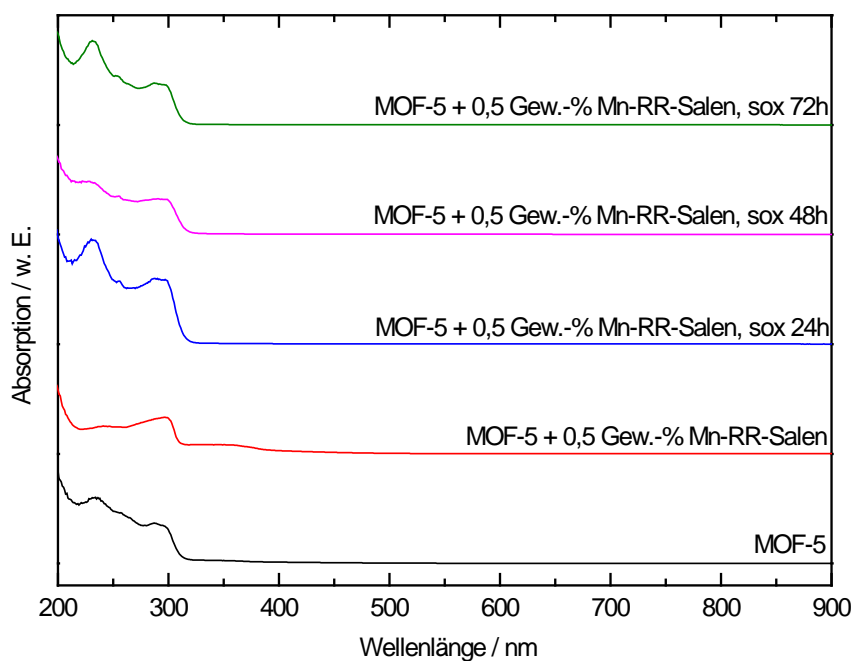


Abb. 76: UV/Vis-Spektren von MOF-5, MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach den verschiedenen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

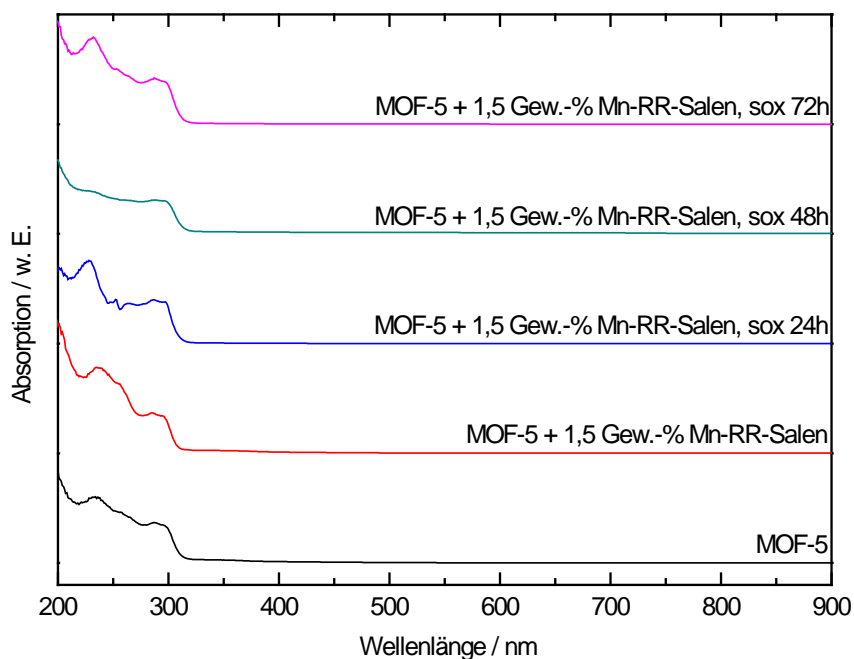


Abb. 77: UV/Vis-Spektren von MOF-5, MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach den verschiedenen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

5. Ergebnisse und Diskussion

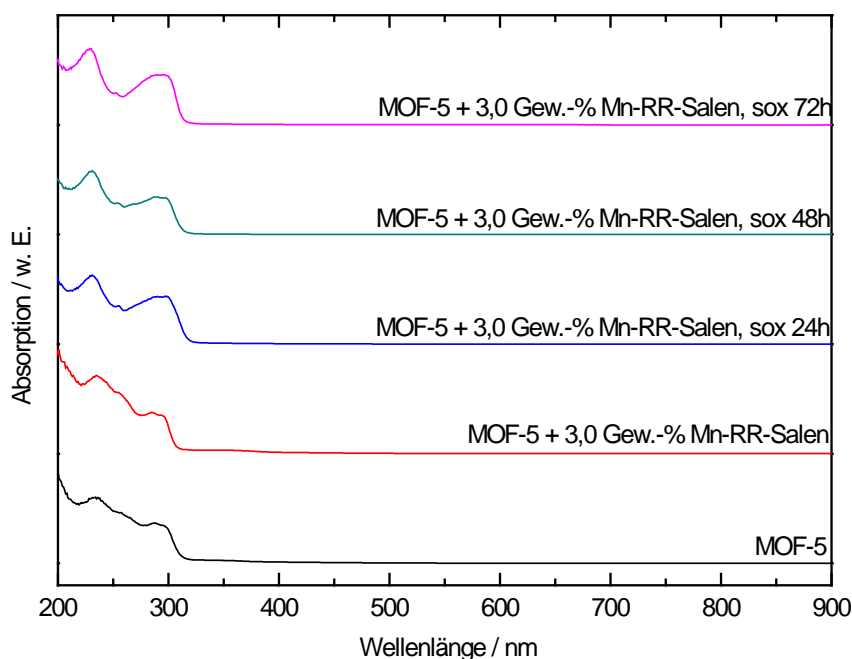


Abb. 78: UV/Vis-Spektren von MOF-5, MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen nach den verschiedenen Extraktionszeiten in einer Soxhlet-Apparatur.

5.2.5. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Chargen an MOF-5 hergestellt, die Auswertungen der zugehörigen BET-Isothermen ergaben spezifische Oberflächen von 2000 bis $3500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sodass ein durchschnittlicher Wert von $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ angenommen wird, mit dem die mit immobilisiertem Mn-RR-Salen synthetisierten Materialien verglichen werden.

Tabelle 6: BET-Oberflächen von MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen in der as synthesized Form sowie nach verschiedenen Extraktionszeiten.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-Salen	305
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-Salen, sox 24h	2875
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-Salen, sox 48h	1700
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-Salen, sox 72h	2755

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: BET-Oberflächen von MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie nach verschiedenen Extraktionszeiten.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-Salen	360
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-Salen, sox 24h	2870
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-Salen, sox 48h	2450
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-Salen, sox 72h	2050

Tabelle 8: BET-Oberflächen von MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen sowie nach verschiedenen Extraktionszeiten.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-Salen	400
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-Salen, sox 24h	1750
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-Salen, sox 48h	2040
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-Salen, sox 72h	2480

Wie aus den Tabellen 6 – 8 ersichtlich ist, zeigen alle MOF-5 Materialien mit immobilisiertem Mn-RR-Salen eine im Vergleich zum reinen MOF-5 drastisch reduzierte spezifische Oberfläche. Möglicherweise blockieren die Mn-RR-Salen-Moleküle und noch vorhandenes Lösungsmittel die Poren. Nach erfolgter Soxhlet-Extraktion mit Aceton steigen die spezifischen Oberflächen deutlich an und erreichen nahezu Werte, wie sie vom reinen MOF-5 erwartet werden. Somit kann der Zuwachs an spezifischer Oberfläche nach Soxhlet-Extraktion auf das Auswaschen von Mn-RR-Salen und Lösemittel zurückgeführt werden, wie es auch die IR-Spektren in Kapitel 5.2.3. bereits vermuten ließen. Die Unterschiede der spezifischen Oberflächen innerhalb der Reihe der Proben mit gleichen Beladungen an Mn-RR-Salen beruhen darauf, dass die Proben aus unterschiedlichen Chargen stammen. Andererseits zeigen die hohen spezifischen Oberflächen, dass trotz des Verlusts der

5. Ergebnisse und Diskussion

Kristallinität, bewiesen durch die Diffraktogramme in Kapitel 5.2.1., immer noch eine große spezifische Oberfläche vorhanden ist.

5.2.6. Atom-Absorptionsspektroskopie

Tabelle 9: Berechnete und gemessene Konzentrationen an Mangan in den verschiedenen MOF-5-Materialien

	$c_{\text{theoretisch}}$ an Mn in Lösung/ (mg/l)	c_{gemessen} an Mn in Lösung / (mg/l)	$\frac{c_{\text{theoretisch}}}{c_{\text{gemessen}}} / \%$
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen	2,23	2,22	99,55
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 24h	2,07	2,01	97,10
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 48h	2,04	1,91	93,63
MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 72h	2,33	2,14	91,85
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen	1,89	1,83	96,83
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 24h	1,89	1,89	100,00
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 48h	2,27	2,21	97,36
MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 72h	2,01	1,84	91,54
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen	1,89	1,89	100,00
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 24h	1,95	1,94	99,49
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 48h	2,10	2,02	96,19
MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen, sox 72h	2,01	1,92	95,52

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9 gibt die theoretischen und gemessenen Mangan-Gehalte der verschiedenen MOF-5 Proben wieder. In allen Proben lässt sich nahezu der komplette theoretische Mangan-Gehalt wiederfinden. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie (vgl. Kap. 5.2.3.), so liegt die Vermutung nahe, dass das Mangan seine "Salen-Hülle" abgestreift hat und in einer anderen Form in MOF-5, beispielsweise als Braunstein (MnO_2), vorliegt.

5.2.7. Rasterelektronenmikroskopie

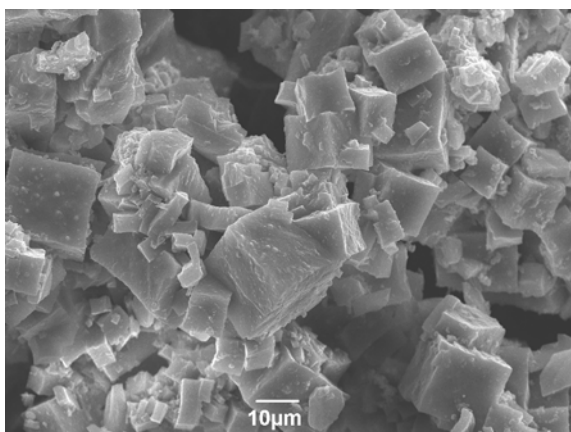


Abb. 79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5.

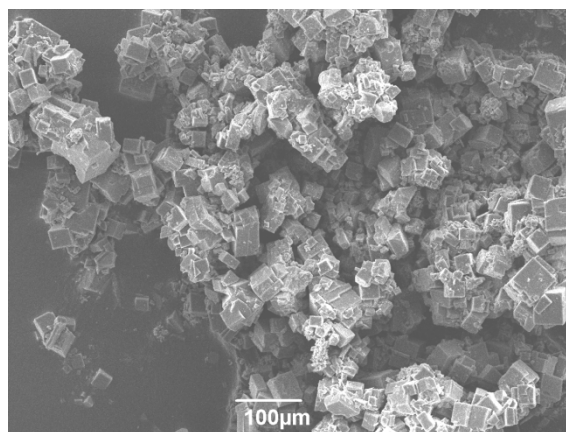


Abb. 80: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen.

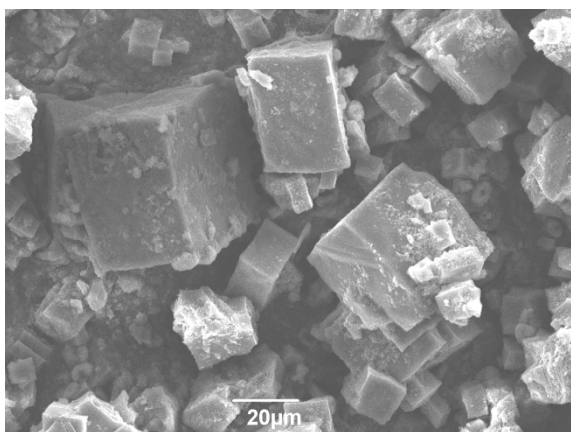


Abb. 81: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen.

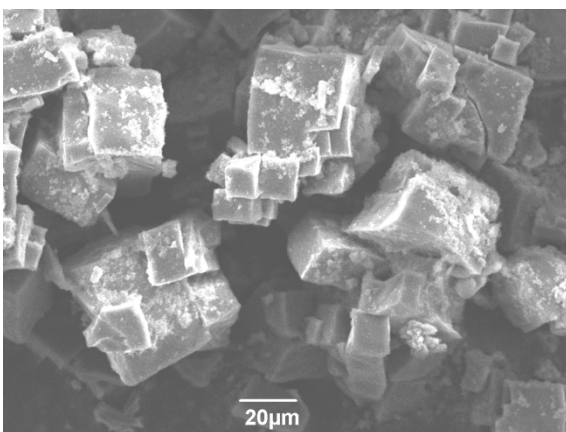


Abb. 82: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen.

In Abb. 79 – 82 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von MOF-5 und den Materialien mit immobilisiertem Salen abgebildet. Alle Materialien zeigen die für die MOF-5-Struktur typische Kubus-Form. Eine Fremdphasenbildung kann nicht beobachtet werden, ebenso wenig zeigen sich äußerlich abgelagerte Mn-RR-Salen Kristallite. Bedingt

5. Ergebnisse und Diskussion

durch das fortlaufende Rühren während der Synthesedauer erreichen die Kristallite nur eine Maximal-Größe von bis zu 50 μm und zeigen teilweise Absplitterungen. Die Zugabe von Mn-RR-Salen zur Syntheselösung scheint die Kristallit-Bildung nicht zu hemmen.

In Abb. 83 – 85 sind die MOF-5 Materialien nach jeweils 24 Stunden Extraktionsdauer dargestellt.

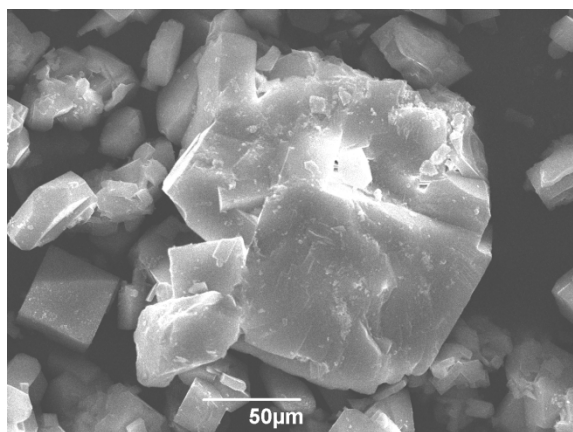


Abb. 83: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 24-stündiger Extraktionsdauer.

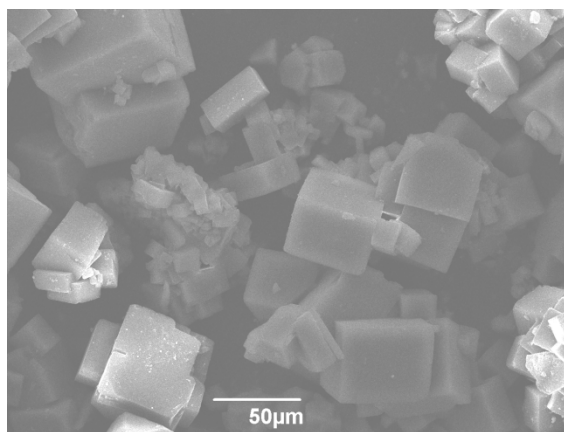


Abb. 84: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 24-stündiger Extraktionsdauer.

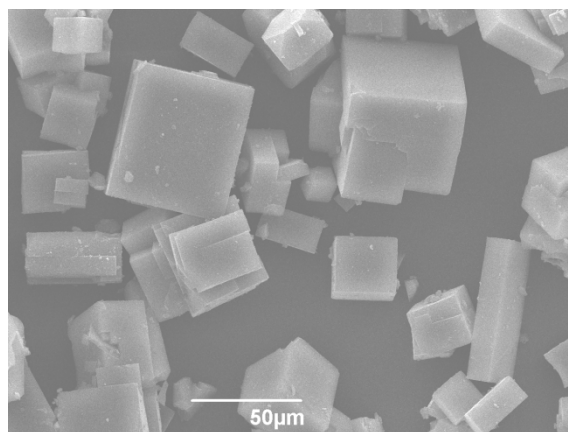


Abb. 85: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 24-stündiger Extraktionsdauer.

Nach 24 Stunden in der Soxhlet-Extraktion zeigen alle abgebildeten Materialien weiterhin die typische kubische Struktur von MOF-5, teilweise sind die Kristallite jedoch gebrochen. Die Größe der Kristallite beträgt zwischen 10 und 50 μm und ist, verglichen mit

5. Ergebnisse und Diskussion

den nicht extrahierten Materialien, unverändert. Ablagerungen von Mn-RR-Salen auf der äußeren Oberfläche sind nicht detektierbar.

Abb. 86 – 88 stellt die MOF-5 Materialien nach 48 Stunden Extraktionsdauer dar.

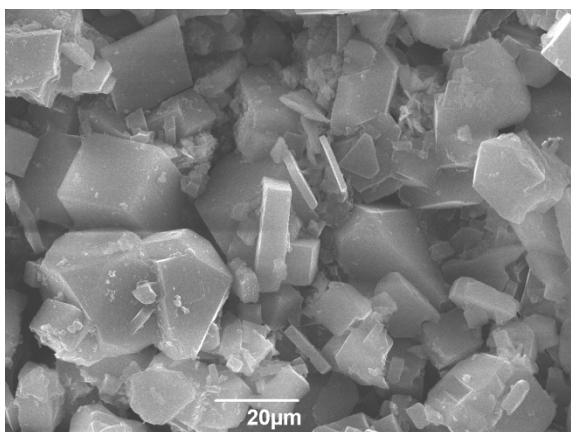


Abb. 86: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 48-stündiger Extraktionsdauer.

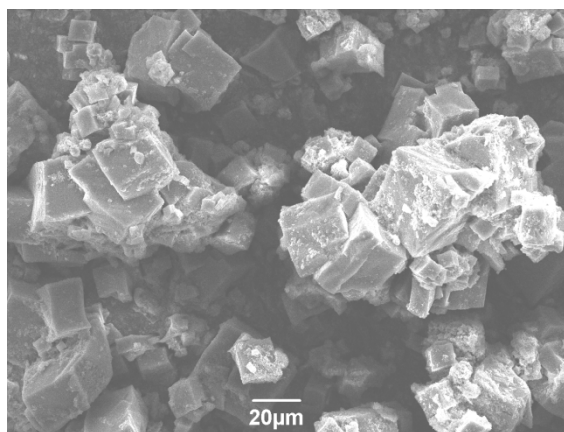


Abb. 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 48-stündiger Extraktionsdauer.

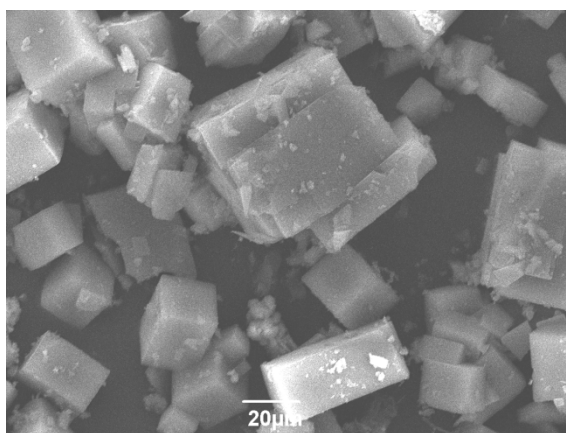


Abb. 88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 48-stündiger Extraktionsdauer.

Nach einer Extraktionsdauer von 48 Stunden zeigen sich bei allen Materialien deutliche Absplitterungen. Die kubische Struktur ist augenscheinlich jedoch erhalten geblieben. Die Partikelgrößen sind durch die Absplitterungen reduziert, einzelne Kristallite sind noch bis zu

5. Ergebnisse und Diskussion

50 μm groß, die Mehrzahl der Kristallite ist jedoch kleiner als 20 μm . Oberflächlich abgelagertes Mn-RR-Salen kann nicht detektiert werden.

In Abb. 89 – 91 sind die MOF-5 Materialien nach einer Extraktionsdauer von 72 Stunden dargestellt.

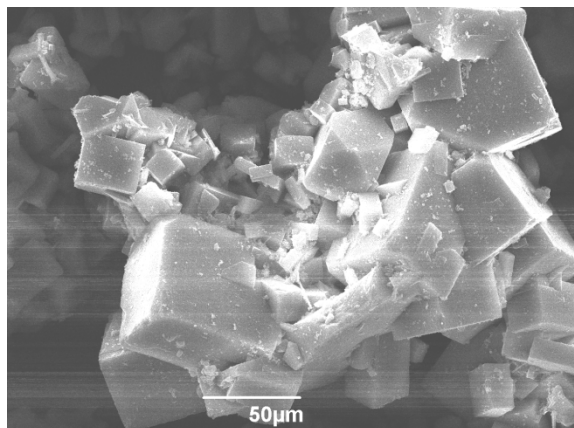


Abb. 89: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 0,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 72-stündiger Extraktionsdauer.

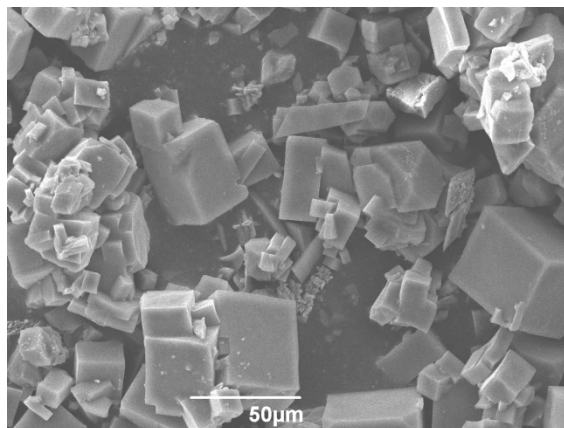


Abb. 90: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 1,5 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 72-stündiger Extraktionsdauer.

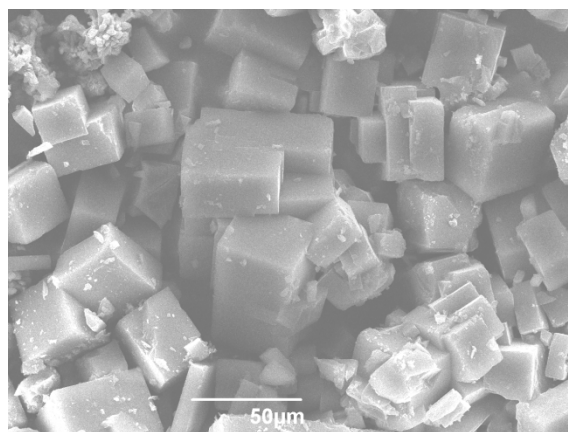


Abb. 91 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5 + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen nach 72-stündiger Extraktionsdauer.

Nach 72-stündiger Extraktionsdauer zeigen sich neben den erwarteten kubischen Kristalliten Absplitterungen verschiedener Größe. Einzelne MOF-5 Kristallite sind bis zu

5. Ergebnisse und Diskussion

50 μm groß, insgesamt beträgt die maximale Partikelgröße 20 μm . Mn-RR-Salen ist nicht nachweisbar, Fremdphasen ebenso wenig.

Nach den vorliegenden Daten ist es möglich, Mn-RR-Salen in MOF-5 durch Zugabe zur Syntheselösung einzubringen. Jedoch ist das Salenmolekül nicht groß genug, um im Gitter zu verbleiben. Durch eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton ist es bereits nach 24 Stunden vollständig ausgewaschen.

Mit Mn-en-Salen in der Syntheselösung ließ sich kein MOF-5 synthetisieren, das Mn-en-Salen scheint in dem Fall als Kristallisationshemmer zu wirken.

5.3. Immobilisierung von Mn-en-Salen und Mn-RR-Salen in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

5.3.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

In Abb. 92 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von reinem $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sowie der Materialien mit jeweils 3 Gew.-% des ausgewählten Mn-Salens dargestellt.

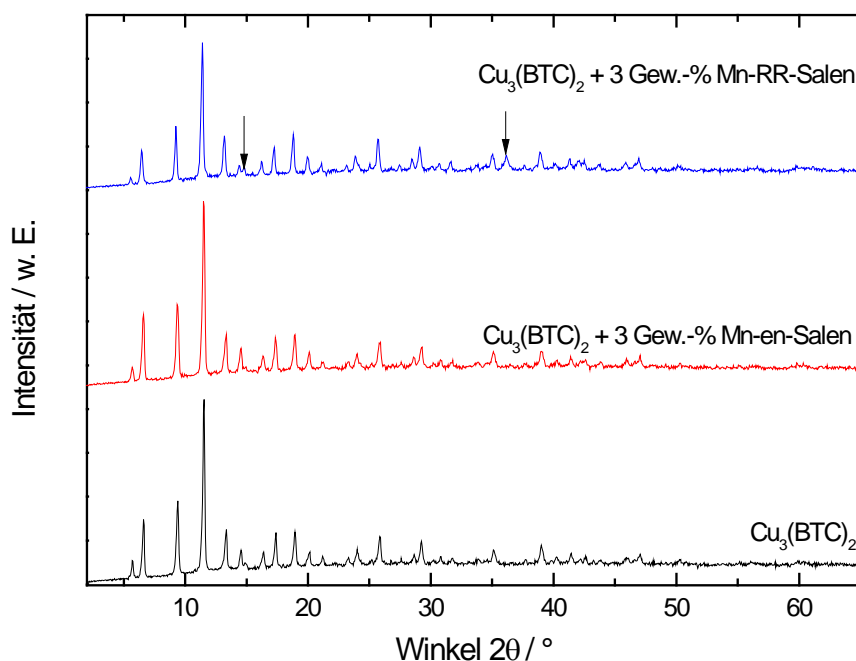


Abb. 92: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von reinem $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sowie der Materialien mit 3,0 Gew.-% Mn-Salen (durch Zugabe zur Syntheselösung erhalten).

Durch Vergleich der Pulver-Diffraktogramme der verschiedenen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Proben lässt sich erkennen, dass die Zugabe der Salene keine negativen Auswirkungen auf die Kristallisation des Wirts hat. Die Signalhöhen und -breiten der Reflexe der $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -

5. Ergebnisse und Diskussion

Struktur sind in allen Proben nahezu identisch. Die $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Probe, in der Mn-RR-Salen zugegeben wurde, zeigt zwei Reflexe bei $2\theta = 15^\circ$ und $2\theta = 37^\circ$, die im reinen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ nicht zu beobachten sind. Da diese Reflexe nicht Mn-RR-Salen zugeordnet werden können, scheint die Zugabe von Mn-RR-Salen zur Syntheselösung eine Fremdphase entstehen zu lassen, wenn auch nur im geringen Maß.

5.3.2. Thermogravimetrische Analyse

In den Abb. 93 – 95 sind die thermogravimetrischen Analysen der $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Proben im Luftstrom dargestellt.

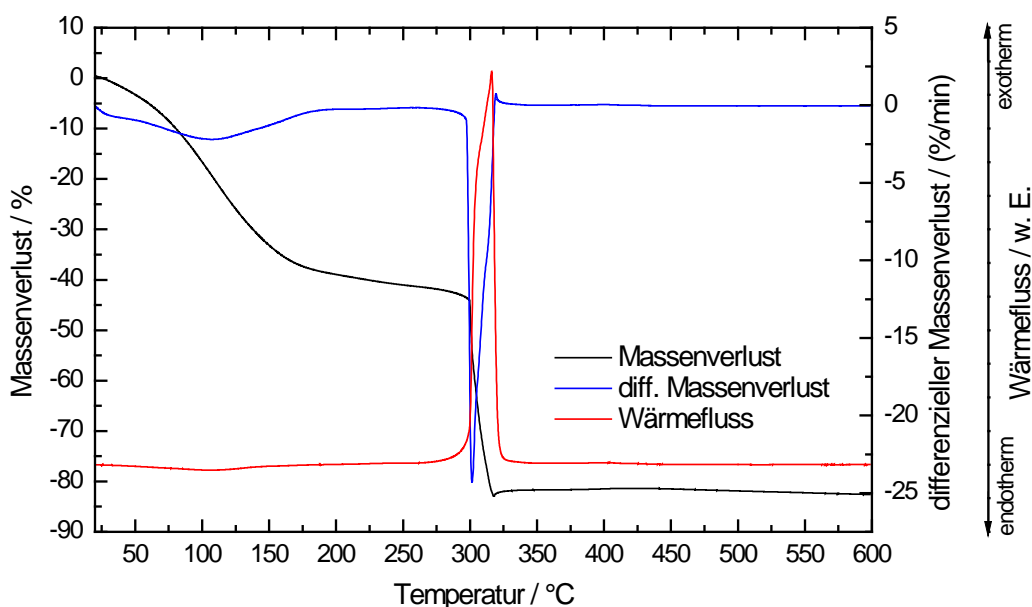


Abb. 93: Thermogravimetrische Analyse von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$.

Die thermogravimetrische Analyse von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ in Abb. 93 zeigt den erwarteten Verlauf: Bis zu einer Temperatur von 170 $^\circ\text{C}$ entweicht Lösungsmittel, ab 280 $^\circ\text{C}$ zersetzt sich die Struktur.

In Abb. 94 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit in der Syntheselösung zugegebenem Mn-en-Salen dargestellt. Es zeigen sich durch Vergleich mit der Messung des reinen Mn-en-Salens keine Übereinstimmungen in den Masseverlusten. Bis 200 $^\circ\text{C}$ entweicht Lösemittel, danach erfolgt ab 280 $^\circ\text{C}$ die Zersetzung der $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -Struktur. Signale für die Zersetzung von Mn-en-Salen, welche ab ca. 400 $^\circ\text{C}$ zu sehen sein müssten, sind keine vorhanden. Ob kein Mn-en-Salen in der Struktur vorhanden

5. Ergebnisse und Diskussion

war oder ob die Konzentration in der Probe für eine Messung nicht ausreichend war, lässt sich nicht eindeutig belegen.

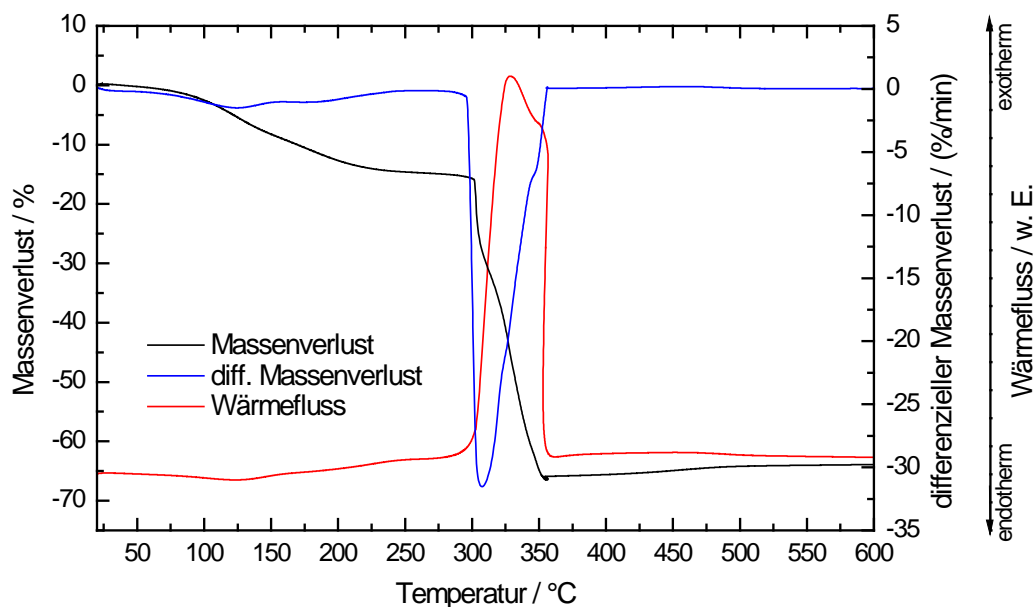


Abb. 94: Thermogravimetrische Analyse eines Gemisches von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ + Mn-en-Salen.

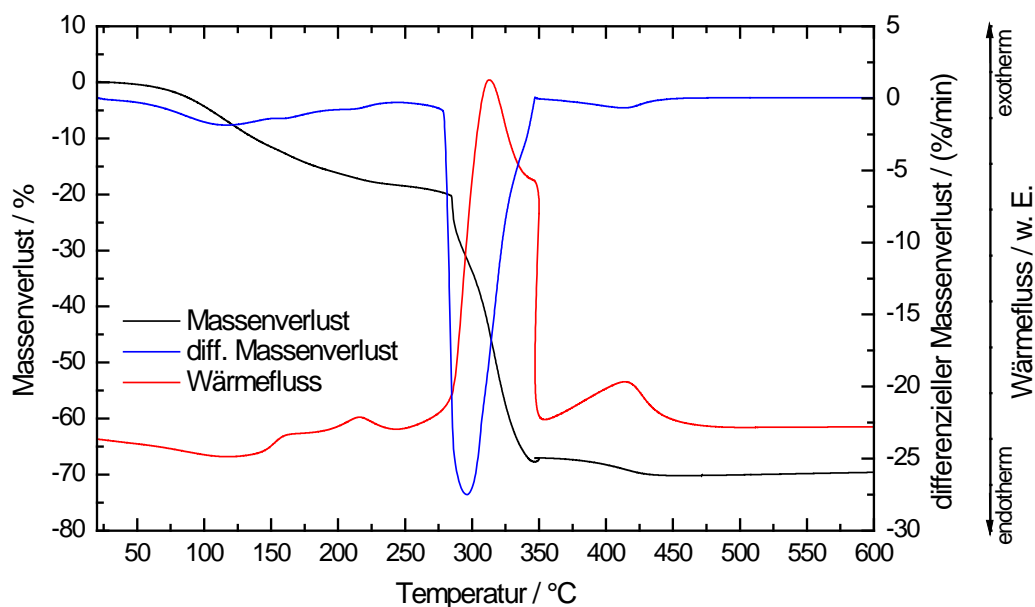


Abb. 95: Thermogravimetrische Analyse eines Gemisches von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ + Mn-RR-Salen

Abb. 95 stellt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, hergestellt mit Mn-RR-Salen in der Syntheselösung, dar. Neben dem typischen Verlauf der Messung für $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ mit Lösemittelverlusten bis 200 °C und der Zersetzung der Struktur

5. Ergebnisse und Diskussion

bei 280 °C zeigt sich zusätzlich ein geringer Massenverlust bei ca. 400 °C, der noch in der Struktur verbliebenem Mn-RR-Salen zugeordnet werden kann. Der Vergleich mit der Messung des reinen Mn-RR-Salens legt diese Annahme nahe.

5.3.3. Infrarot-Spektroskopie

Aus Abb. 96 wird ersichtlich, dass sich die IR-Spektren von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ und den Proben mit immobilisiertem Mn-Salen nicht signifikant unterscheiden. Im Bereich von 3200 bis 2800 cm^{-1} , der die Banden der Salene beinhalten sollte, zeigt sich nur eine Bande, die auch schon in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ alleine zu sehen ist. Sichere Hinweise auf vorhandenes Salen innerhalb der Struktur sind nicht vorhanden, alle Banden in dem ausgewählten Bereich können auch aus dem Gerüst des reinen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ stammen. Somit erscheint ein Erfolg der Versuche zur Immobilisierung beider Mn-Salene in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ unwahrscheinlich.

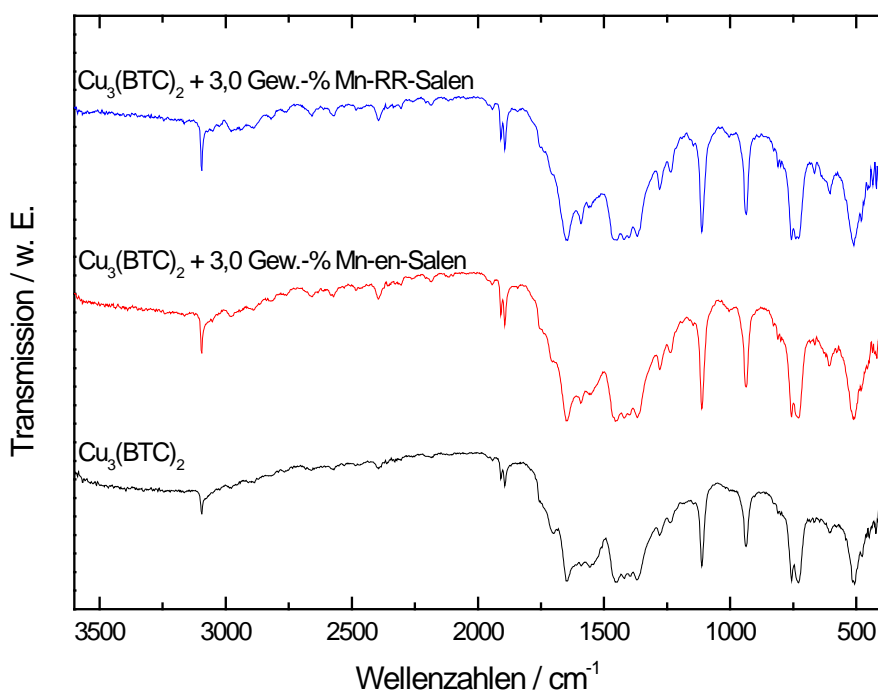


Abb. 96: IR-Spektren von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 + 3,0 \text{ Gew.-% Mn-en-Salen}$ sowie $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 + 3,0 \text{ Gew.-% Mn-RR-Salen}$.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.3.4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

In Tabelle 10 sind die Daten der spezifischen Oberflächen der verschiedenen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Materialien wiedergegeben:

Tabelle 10: Spezifische Oberfläche der $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Materialien.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	2000
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 + 3,0 \text{ Gew.}\% \text{ Mn-en-Salen}$	1910
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 + 3,0 \text{ Gew.}\% \text{ Mn-RR-Salen}$	1390

Alle Materialien besitzen hohe spezifische Oberflächen von bis zu $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Während das mit Mn-en-Salen versetzte $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ kaum einen Unterschied zum reinen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ erkennen lässt, so fällt die Oberfläche des mit Mn-RR-Salen versetzten $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ deutlich ab. Da allerdings alle Proben aus unterschiedlichen Chargen stammen und keine Charakterisierungsmethode einen Nachweis erbringen kann, dass tatsächlich Mn-Salen immobilisiert ist, beruhen die Differenzen der spezifischen Oberflächen wahrscheinlich auf Qualitätsunterschieden der Materialien.

5.3.5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

In den Abb. 97 – 99 sind die REM-Aufnahmen von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sowie der $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Proben mit den beiden gewählten Mn-Salenen dargestellt.

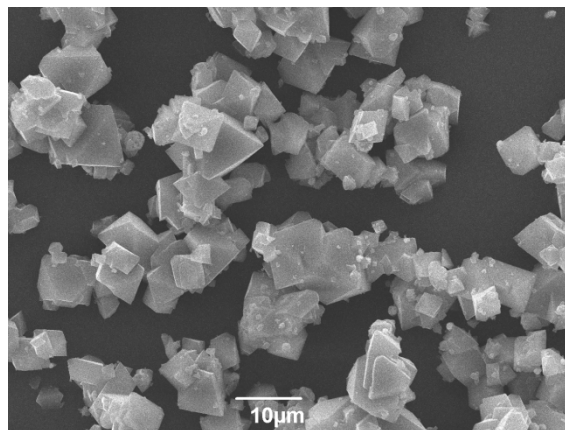
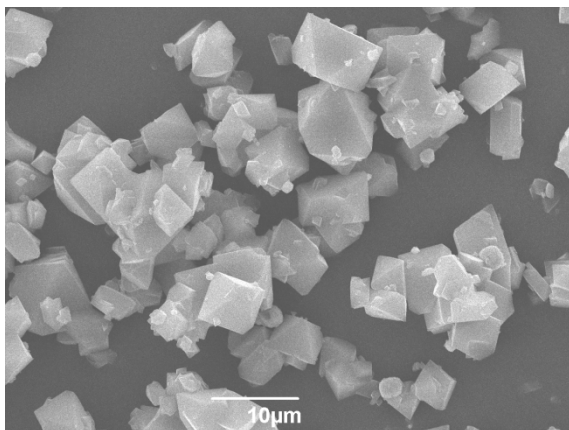


Abb. 97: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Abb. 98: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

5. Ergebnisse und Diskussion

von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

eines Gemisches von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ + 3,0 Gew.-%
Mn-en-Salen

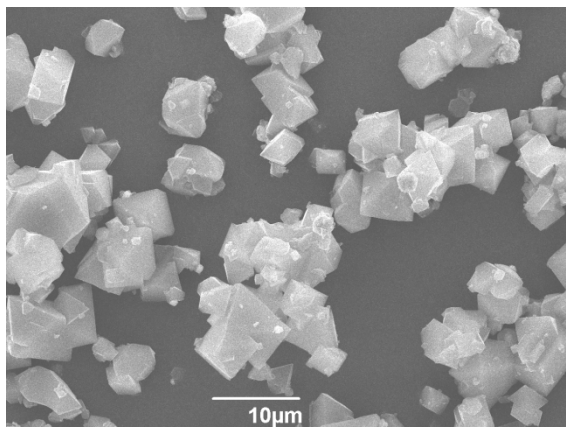


Abb. 99: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen
eines Gemischs von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ + 3,0 Gew.-% Mn-RR-Salen

Alle Proben zeigen eine einheitliche Morphologie der Kristallite und nahezu gleiche Partikelgrößenverteilung im Bereich von 5 – 20 μm . Fremdphasen sind keine zu erkennen. Die Zugabe von Mn-en-Salen bzw. Mn-RR-Salen scheint die Kristallisation von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ somit nicht zu hindern. Andererseits können auch keine Partikel von Mn-en-Salen oder Mn-RR-Salen erkannt werden.

Eine erfolgreiche Immobilisierung der beiden Salene in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ scheint bei Bewertung der vorliegenden experimentellen Befunde daher ausgeschlossen, die Salene scheinen in der Syntheselösung verblieben zu sein.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.4. Immobilisierung von Mn-Salen-Komplexen in (Cr)MIL-101

5.4.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

In Abb. 100 sind die einzelnen Synthese- und Funktionalisierungsstufen von (Cr)MIL-101 dargestellt.

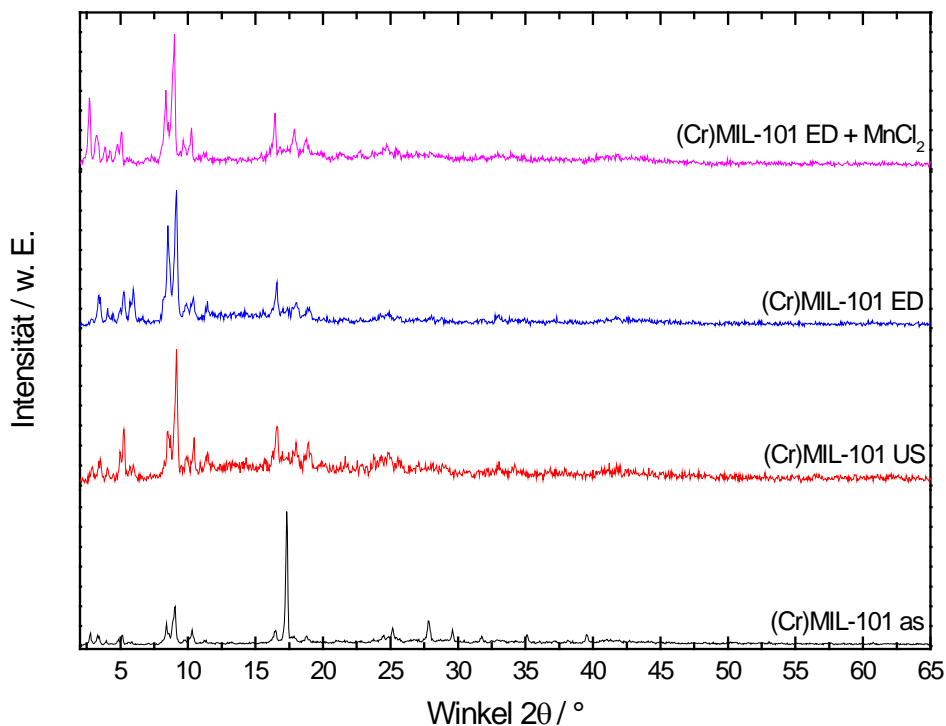


Abb. 100: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (Cr)MIL-101 in der as-synthesized Form (as), nach Reinigung mit DMF im Ultraschall (US), nach Funktionalisierung des koordinativ ungesättigten Chrom-Zentrums mit Ethylendiamin (ED) sowie nach Ionenaustausch mit MnCl₂.

Beim Vergleich der Messungen zeigt sich, dass die Struktur nach den jeweiligen Behandlungsmethoden erhalten bleibt. Die Lage der Reflexe ändert sich nicht, die Intensitäten variieren jedoch leicht. Lediglich der Reflex bei $2\theta = 17^\circ$ verschwindet nach Entfernen der überschüssigen Terephthalsäure durch Behandlung des Materials mit *N,N'*-Dimethylformamid im Ultraschallbad. Fremdphasen sind nicht erkennbar.

5. Ergebnisse und Diskussion

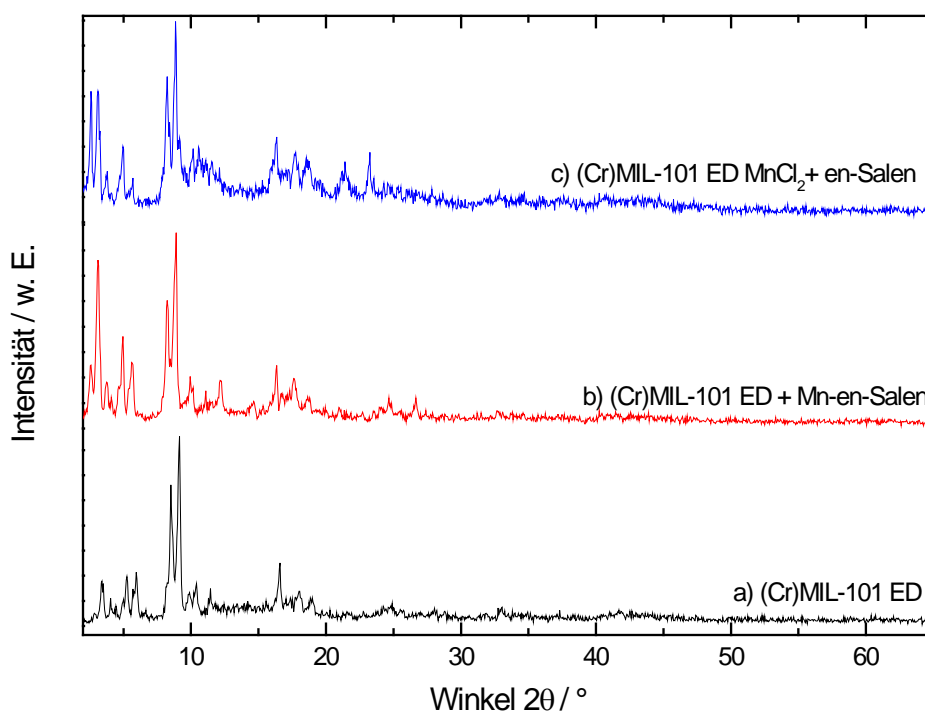


Abb. 101: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a): (Cr)MIL-101 ED, b): (Cr)MIL-101 ED + Mn-en-Salen sowie c): (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ + en-Salen.

Aus Abb. 101 geht hervor, dass die unterschiedlichen Immobilisierungsmethoden der en-Salene innerhalb des (Cr)MIL-101 Gerüsts nach der Funktionalisierung mit Ethylendiamin (ED) unter vollständigem Erhalt des Wirts verlaufen. Bei der Zugabe von Mn-en-Salen als vorgebildetem Komplex zu (Cr)MIL-101 ED (siehe Diffraktogramm b) in Abb. 101) zeigen sich bei $2\theta = 25^\circ$ und 28° zwei neue Reflexe, die nicht auf das Mn-en-Salen zurückgeführt werden können (vgl. Abb. 49). In (Cr)MIL-101 ED mit Zugabe des Mn-en-Salens nach der modifizierten “ship-in-a-bottle“-Methode (siehe Diffraktogramm c) in Abb. 101) zeigen sich bei $2\theta = 22^\circ$ und 24° ebenfalls zwei neue Reflexe, deren Ursprung nicht bekannt ist. Aufgrund der gemessenen Pulver-Diffraktogramme lässt sich keine Aussage über eine erfolgreiche Immobilisierung der gewählten Salene innerhalb der MIL-Struktur treffen.

Die Zugabe des Mn-en-Salens zur Syntheselösung von (Cr)MIL-101 führte zu vollständig amorphen Phasen, sodass keine erfolgreiche Herstellung einer Wirt/Gast-Verbindung möglich war.

5. Ergebnisse und Diskussion

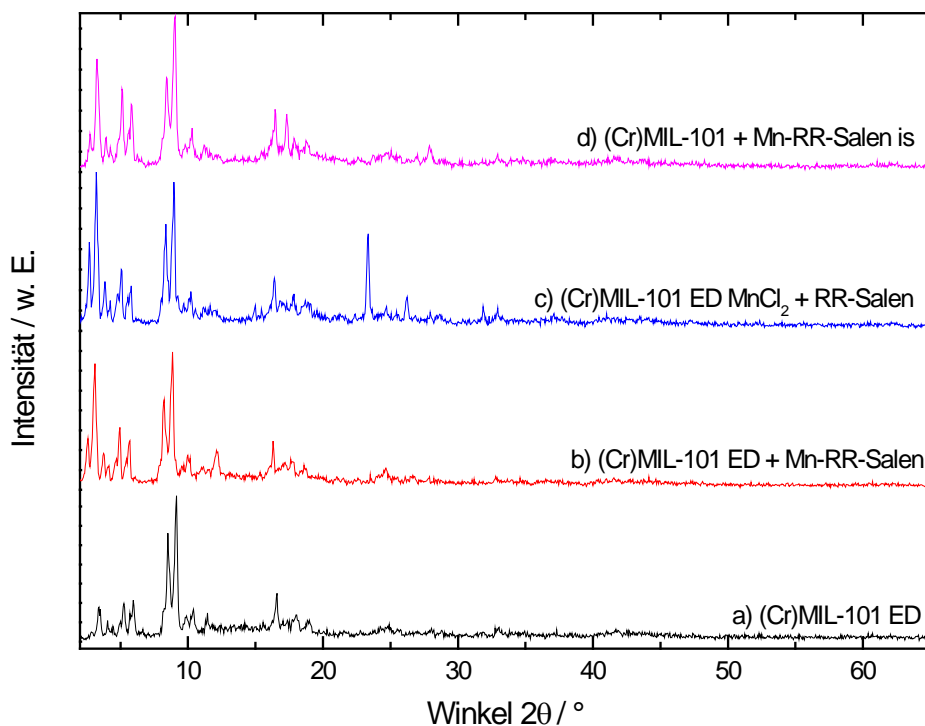


Abb. 102: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a): (Cr)MIL-101 ED, b): (Cr)MIL-101 ED + Mn-RR-Salen, c): (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ + RR-Salen sowie d): (Cr)MIL-101 + Mn-RR-Salen *in-situ* (is).

In Abb. 102 sind die (Cr)MIL-101 ED Materialien nach verschiedenen Immobilisierungsmethoden mit RR-Salen dargestellt. Wird nach der Funktionalisierung des Wirts mit Ethylendiamin versucht, Mn-RR-Salen als vorgefertigten Komplex zu immobilisieren (siehe Diffraktogramm b) in Abb. 102), so zeigen sich keine Änderungen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Daher scheint dieser Ansatz nicht erfolgreich. Beim Versuch, das Mn-RR-Salen über die modifizierte “ship-in-a-bottle“-Methode zu immobilisieren (siehe Diffraktogramm c) in Abb. 102), zeigt sich ein neuer Reflex bei $2\theta = 24^\circ$ im Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Da sich dieser Reflex unter gleichen Synthesebedingungen ebenfalls bei der Immobilisierung des en-Salens zeigt (vgl. Abb. 101), liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um nicht umgesetztes MnCl₂·2H₂O bzw. um Braunstein (MnO₂) handeln könnte. Somit scheint auch dieser Syntheseansatz nicht zu einer erfolgreichen Immobilisierung zu führen. Das Pulverdiffraktogramm der Probe, in der Mn-RR-Salen zur Syntheselösung des (Cr)MIL-101 gegeben wurde (siehe Diffraktogramm d) in Abb. 102), zeigt zwei Reflexe bei $2\theta = 18^\circ$ und 28° , die weder dem Mn-RR-Salen noch der MIL-Struktur

5. Ergebnisse und Diskussion

zugeordnet werden können. Möglicherweise hat das zur Syntheselösung zugegebene Mn-RR-Salen die Bildung einer Fremdphase verursacht. Insgesamt lässt sich feststellen, dass keine experimentellen Hinweise auf eine erfolgreiche Immobilisierung der gewählten Salene durch Einbringen über die flüssige Phase in die Struktur des MIL-101 erhalten werden konnten.

Daher wurde versucht, die Immobilisierung des RR-Salens über die Gasphase zu erreichen. Hierbei wird zuerst $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in (Cr)MIL-101 ED eingelagert. Das so hergestellte (Cr)MIL-101 ED MnCl_2 wird dann mit RR-Salen im Mörser vermischt und anschließend im Schlenkrohr auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum erhitzt. Im Idealfall diffundiert das RR-Salen in die Poren des (Cr)MIL-101 ED MnCl_2 und bildet das gewünschte Mn-RR-Salen.

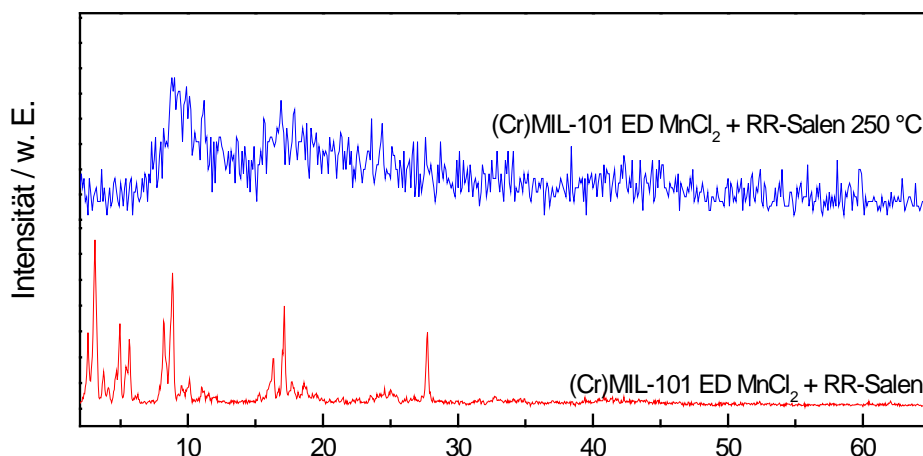


Abb. 103: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (Cr)MIL-101 ED MnCl_2 + RR-Salen (im Mörser vermischt) sowie (Cr)MIL-101 ED MnCl_2 + RR-Salen nach Erhitzen auf $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Wie aus Abb. 103 hervorgeht, wird die Struktur des (Cr)MIL-101 durch das Erhitzen im Vakuum bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ praktisch vollständig zerstört. Das Experiment der Gasphasendiffusion wurde mit den gleichen Ausgangsbedingungen unter Stickstoffatmosphäre wiederholt. Das Ergebnis war auch hier eine Zerstörung der Wirtsstruktur. Es ist daher scheinbar nicht möglich, das Salen über die Gasphase in MIL-101 unter Erhalt der Struktur des Wirts einzubringen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.4.2. Thermogravimetrische Analyse

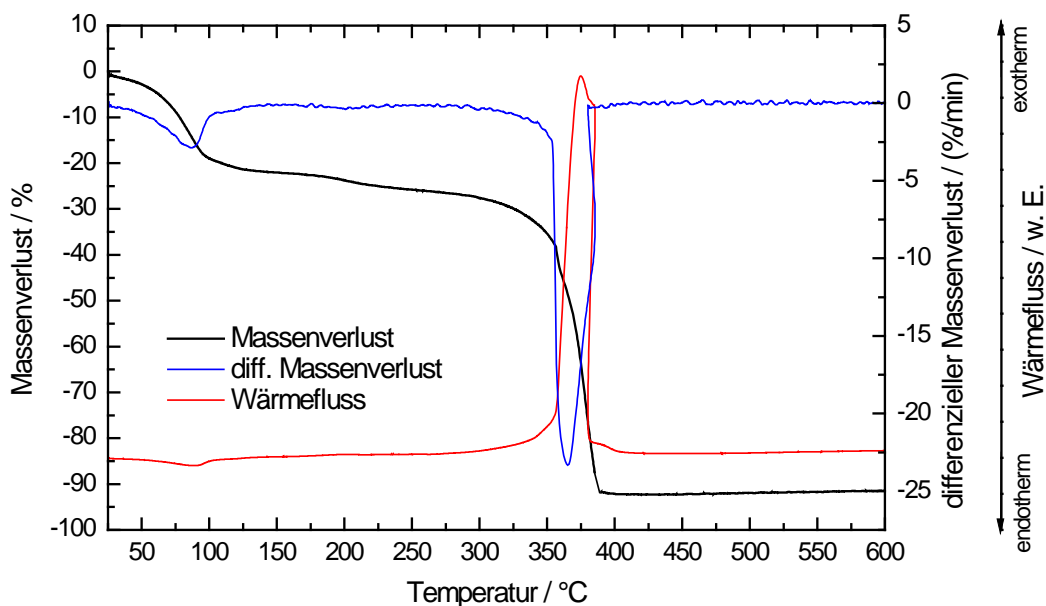


Abb. 104: Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 US.

Abb. 104 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von (Cr)MIL-101 nach Entfernen der überschüssigen Terephthalsäure im Ultraschallbad mit *N,N'*-Dimethylformamid. Bis zu einer Temperatur von 100 °C entweicht adsorbiertes Wasser, danach folgt ein weiterer Massenverlust bis ca. 200 °C, der noch in den Poren verbliebenem *N,N'*-Dimethylformamid zugeordnet werden kann. Die (Cr)MIL-101-Struktur bricht ab einer Temperatur von 350 °C zusammen.

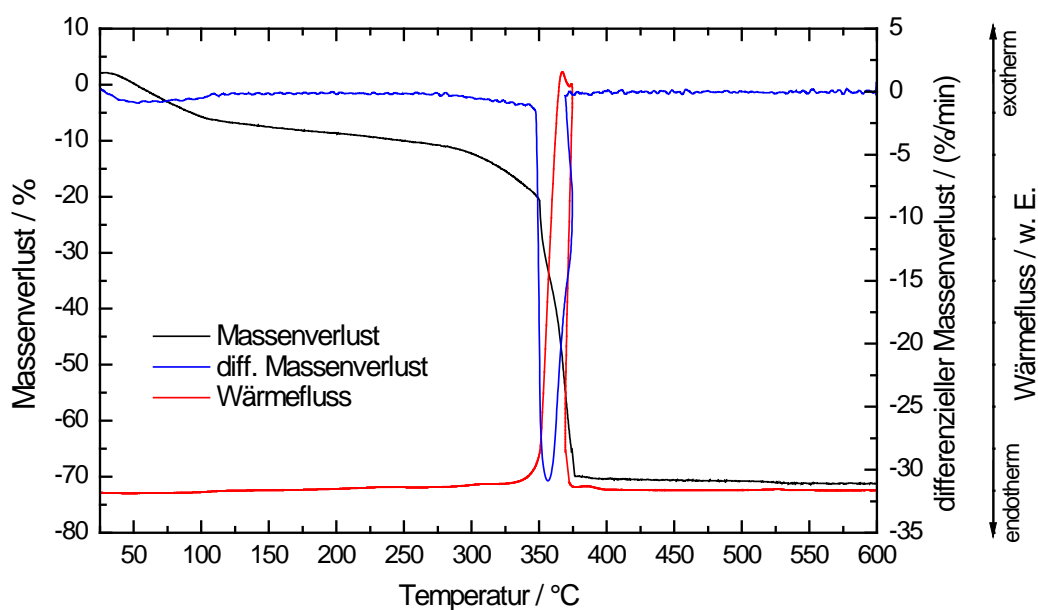


Abb. 105: Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 ED + Mn-en-Salen.

5. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 105 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse von (Cr)MIL-101 ED + Mn-en-Salen dargestellt, in Abb. 106 von (Cr)MIL-101 ED MnCl_2 + en-Salen. Bis ca. 100 °C entweicht aus beiden Proben Wasser, ab 350 °C zersetzt sich die Struktur des MIL-101. Hinweise auf eine Zersetzung von Mn-en-Salen lassen sich für keine der beiden vermessenen Proben beobachten.

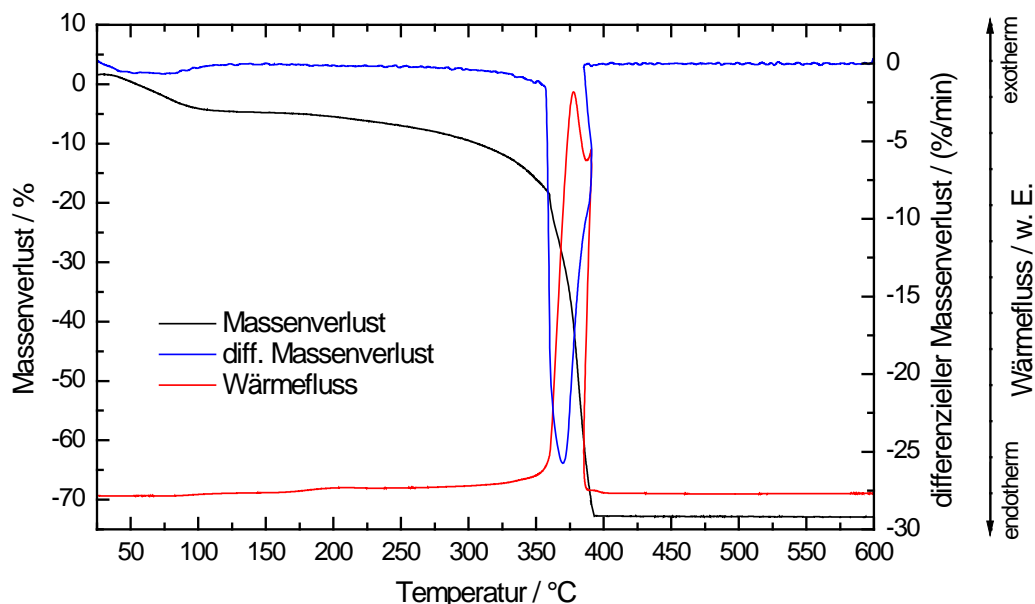


Abb. 106: Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 ED MnCl_2 + en-Salen.

In den Abb. 107 – 110 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen der Experimente zur Immobilisierung von Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101 dargestellt.

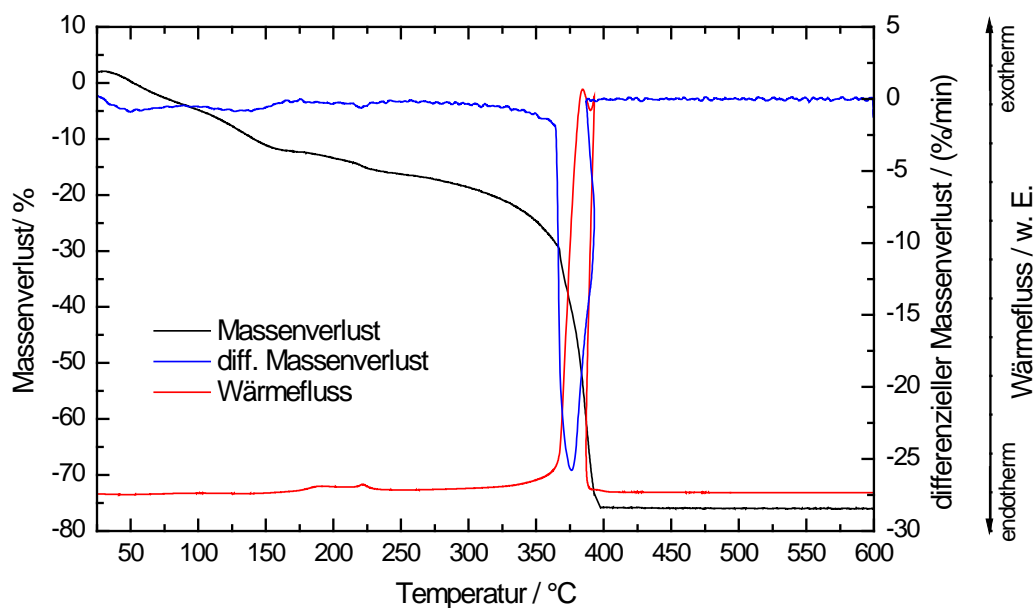


Abb. 107: Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 ED + Mn-RR-Salen.

5. Ergebnisse und Diskussion

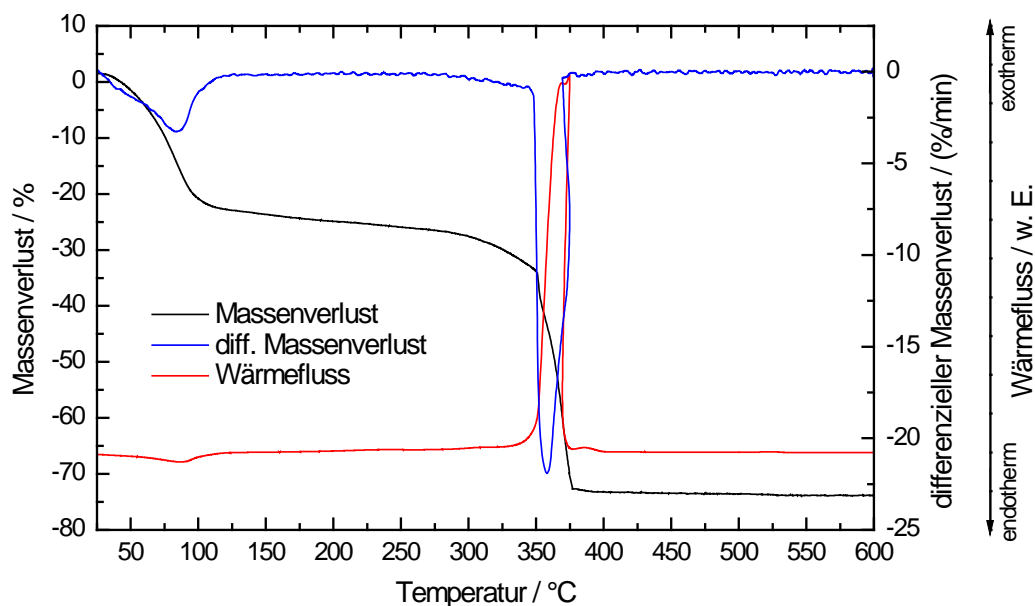


Abb. 108: Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ + RR-Salen.

Aus den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse in Abb. 107, die die Immobilisierung durch Einbringen von Mn-RR-Salen als vorgefertigtem Komplex darstellt, zeigt sich eine große Ähnlichkeit der Ergebnisse im Vergleich mit denen des reinen (Cr)MIL-101 US. Hinweise auf das Entweichen von Mn-RR-Salen sind nicht ersichtlich oder unter dem Signal des Wirts verdeckt. Gleiches gilt für das Material, in das Mn-RR-Salen nach der modifizierten “ship-in-a-bottle“-Methode eingebracht wurde, dargestellt in Abb. 108.

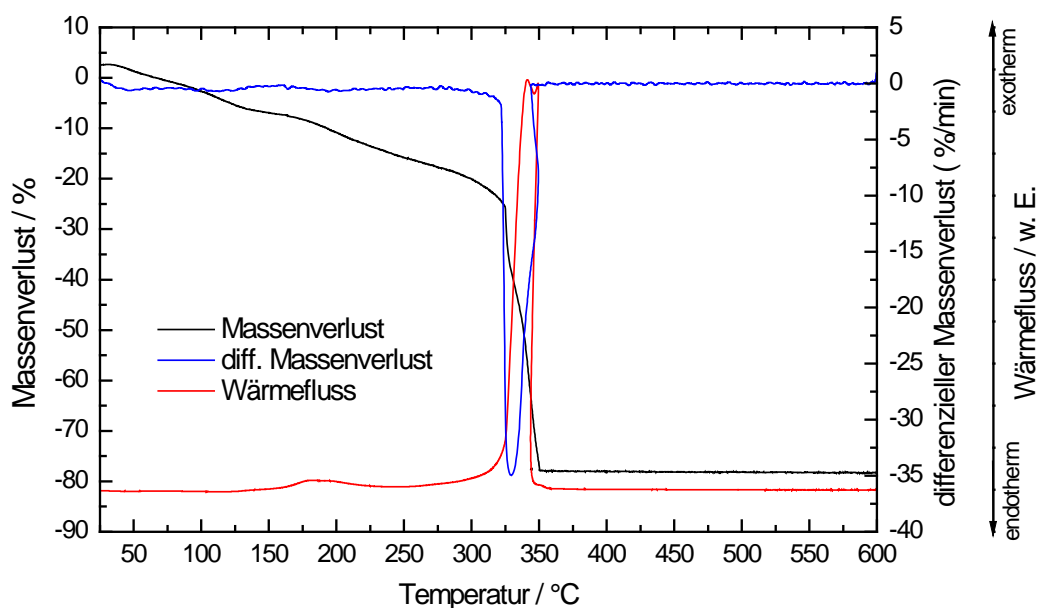


Abb. 109: Ergebnisse der thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 + Mn-RR-Salen is.

5. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 109 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der Probe dar, in der das immobilisierende Mn-RR-Salen in die Syntheselösung des (Cr)MIL-101 hinzugefügt wurde. Es zeigt sich ein kontinuierlicher Massenverlust ab ca. 50 °C, der auf Entweichen von Lösungsmittel zurückzuführen ist und bis zur Zersetzungstemperatur der MIL-101-Struktur reicht. Hinweise auf Mn-RR-Salen sind keine zu beobachten.

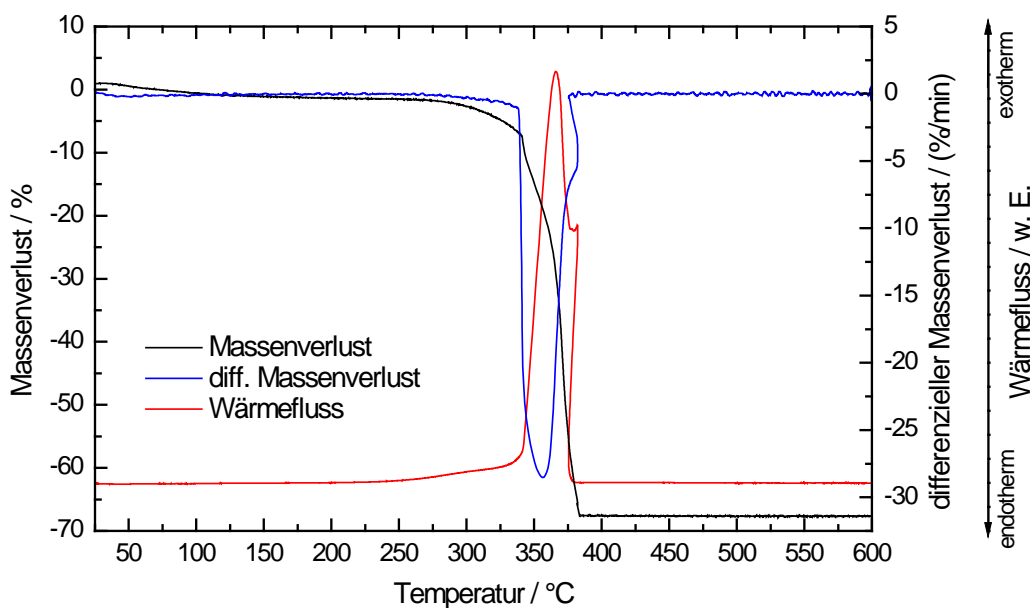


Abb. 110: Thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ + RR-Salen 250 °C.

In Abb. 110 ist der Verlauf der thermogravimetrischen Analyse der Probe dargestellt, in der das RR-Salen durch Diffusion in der Gasphase in (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ immobilisiert werden sollte. Da versucht wurde, das Salen bei 250 °C in die Poren diffundieren zu lassen, zeigt sich kein Masseverlust durch Entweichen der Lösemittel. Es ist nur das Signal der Zerstörung der MIL-Struktur beobachtbar.

Anhand thermogravimetrischen Analysen der vermessenen Proben lassen sich daher keine Aussagen über eine erfolgreiche Immobilisierung treffen.

5.4.3. Infrarot-Spektroskopie

In Abb. 111 sind die IR-Spektren von (Cr)MIL-101 in den Modifikationen vor dem Einbringen der Salene dargestellt. In der *as* ("as synthesized") Probe ist die Bande bei $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ charakteristisch für noch vorhandene Terephthalsäure im Material. Die Banden unterhalb 1500 cm^{-1} stammen alle aus dem organischen Gerüst des MIL und werden, da im weiteren Verlauf unveränderlich, nicht weiter berücksichtigt. Des Weiteren ist eine breite OH-

5. Ergebnisse und Diskussion

Bande von $\nu = 3500$ bis 2700 cm^{-1} zu erkennen, diese Bande stammt aus adsorbiertem Wasser in (Cr)MIL-101 und KBr. Nach Behandlung mit N,N'-Dimethylformamid im Ultraschallbad ist die Bande der Terephthalsäure wie erwartet nicht mehr zu sehen.

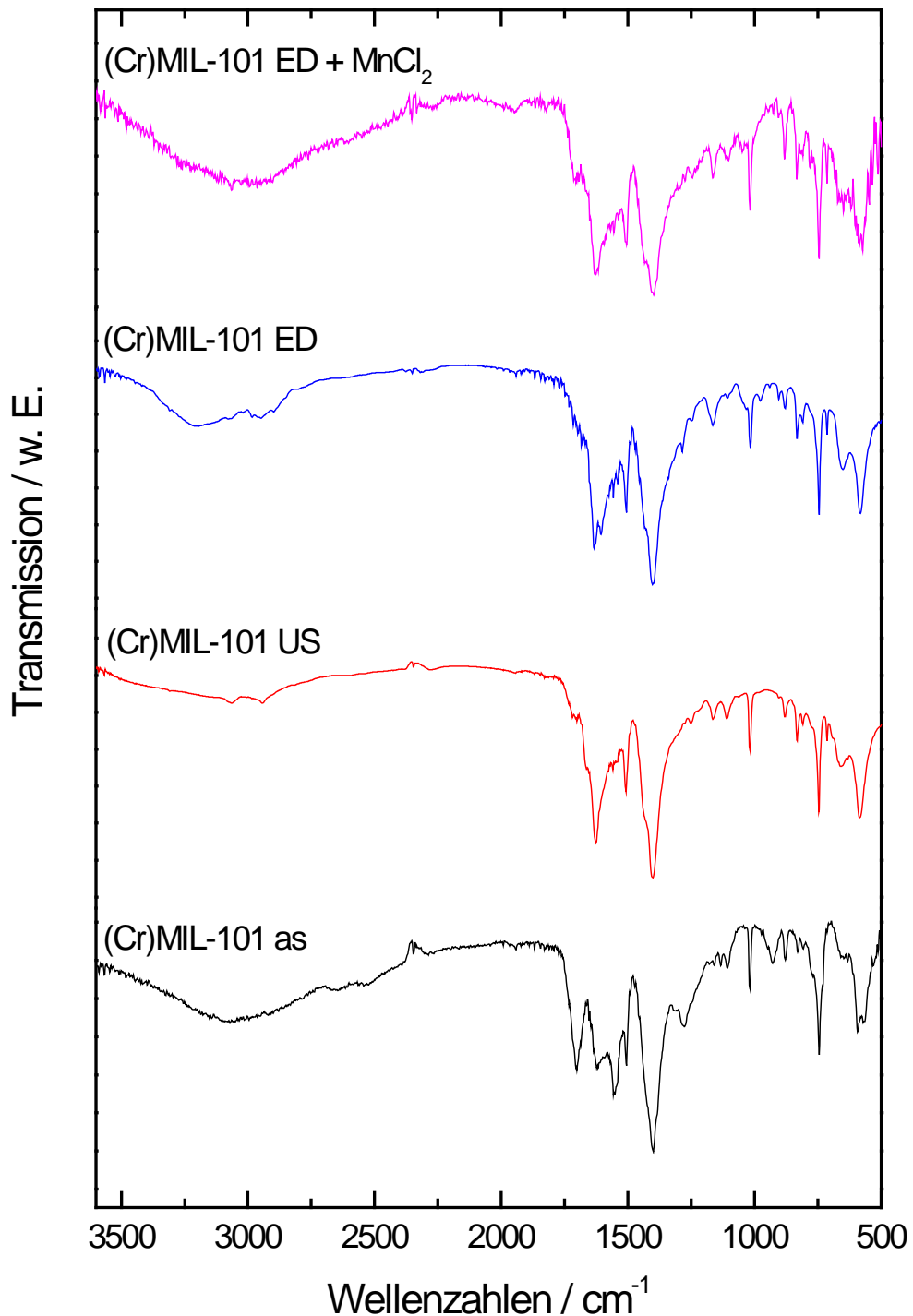


Abb. 111: IR-Spektren von (Cr)MIL-101 *as* ("as synthesized"), (Cr)MIL-101 US (nach Behandlung im Ultraschallbad mit DMF), (Cr)MIL-101 ED (nach Funktionalisierung mit Ethylendiamin) und (Cr)MIL-101 ED MnCl_2 (nach Funktionalisierung mit Ethylendiamin und Eintausch von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

5. Ergebnisse und Diskussion

Nach der Funktionalisierung mit Ethylendiamin sind 2 Banden bei $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ und 3100 cm^{-1} neu entstanden, diese gehören zur symmetrischen und asymmetrischen N-H-Streckschwingung. Nach Eintausch von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dominiert im Bereich von $\nu = 3500$ bis 2700 cm^{-1} wieder die OH-Bande und verdeckt die N-H-Schwingungsbanden.

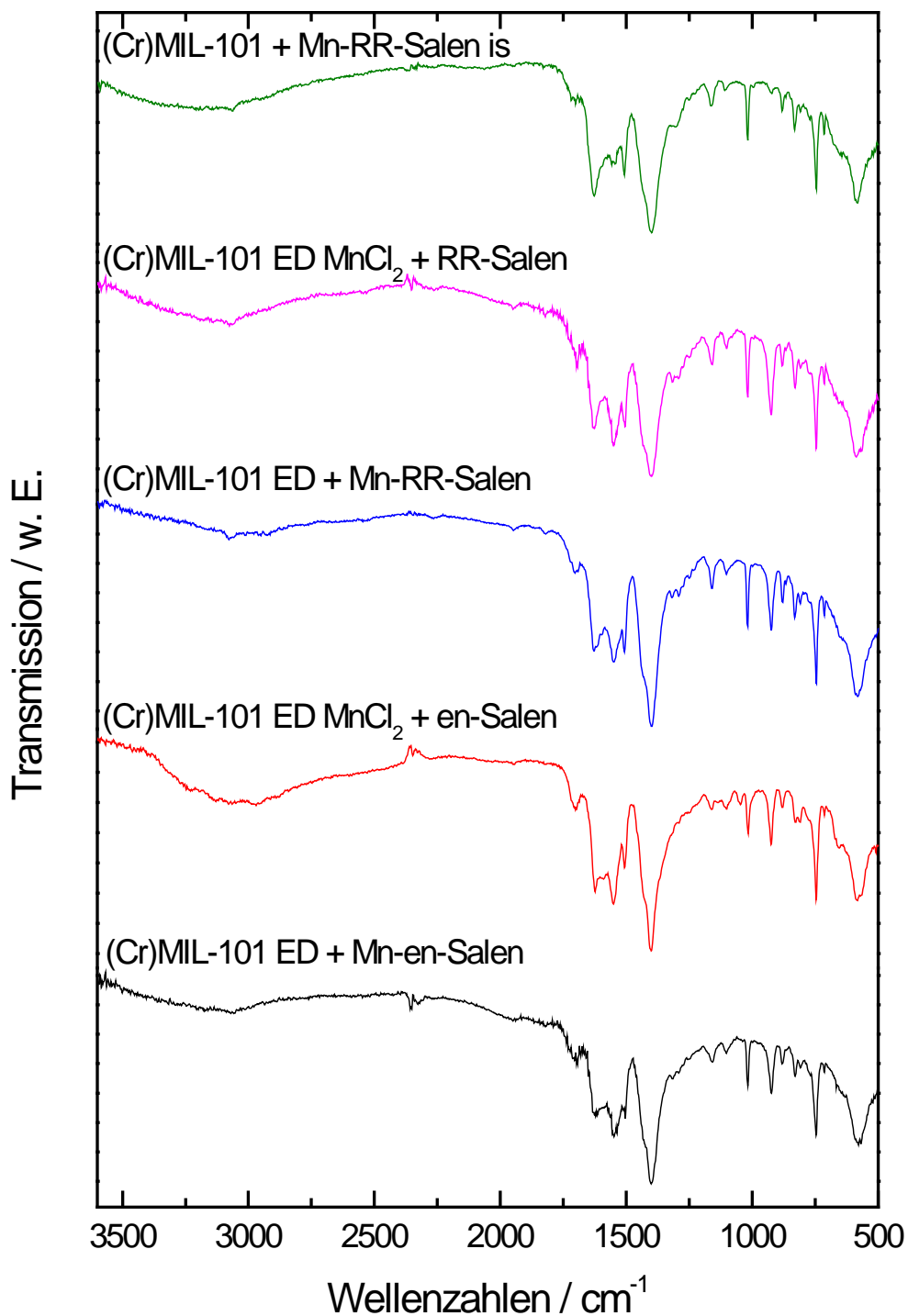


Abb. 112: IR-Spektren von (Cr)MIL-101 nach Immobilisierung der verschiedenen Mn-Salen-Komplexe.

5. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 112 sind die IR-Spektren der verschiedenen Immobilisierungsmethoden von Mn-en-Salen bzw. Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101 zusammengefasst. In keiner vermessenen Probe zeigen sich die erwarteten Schwingungsbanden der Salene, sodass von einer nicht erfolgreichen Immobilisierung ausgegangen werden muss.

5.4.4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

In den Tabellen 11 – 13 sind die Werte der spezifischen Oberflächen der Materialien wiedergegeben.

Tabelle 11: Spezifische Oberflächen der Ausgangsmaterialien vor der Immobilisierung der Salene.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
(Cr)MIL-101 US	2500
(Cr)MIL-101 ED	2230
(Cr)MIL-101 ED + MnCl_2	1750

Das Ausgangsmaterial (Cr)MIL-101 US zeigt, verglichen mit der von Férey et al. berichteten spezifischen Oberfläche von $4100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [42], mit $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine deutlich geringere Oberfläche. Woher dieser große Verlust stammt, kann nicht geklärt werden. Allerdings war es auch in anderen Synthesen nicht möglich, den in der Literatur angegebenen Wert zu erreichen, die maximal erreichbare spezifische Oberfläche lag bei $3100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabelle 12: Spezifische Oberflächen der Ausgangsmaterialien nach der Immobilisierung der Mn-en-Salene.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
(Cr)MIL-101 ED + Mn-en-Salen	1150
(Cr)MIL-101 ED MnCl_2 + en-Salen	800

Sowohl nach der Immobilisierung von Mn-en-Salen als Ganzes als auch nach der flexiblen Liganden Methode verringert sich die spezifische Oberfläche deutlich. Da aufgrund der nicht nachweisbaren Schwingungsbanden der Salene im IR-Spektrum von einer nicht

5. Ergebnisse und Diskussion

erfolgreichen Immobilisierung ausgegangen werden muss, ist der Verlust an spezifischer Oberfläche nur durch eingebrachtes MnCl_2 oder im Verlauf der Synthese entstandenes MnO_2 zu erklären.

Tabelle 13: Spezifische Oberflächen der Ausgangsmaterialien nach der Immobilisierung der Mn-RR-Salene.

Probe	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
(Cr)MIL-101 ED + Mn-RR-Salen	1950
(Cr)MIL-101 ED MnCl_2 + RR-Salen	850
(Cr)MIL-101 + Mn-RR-Salen is	2100
(Cr)MIL-101 ED MnCl_2 + RR-Salen 250 °C	250

Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Materialien mit immobilisiertem Mn-RR-Salen zeigen keinen eindeutigen Trend. Während die Immobilisierung des Mn-RR-Salens als Ganzes eine geringe Änderung der spezifischen Oberfläche bewirkt, so verringert sich die spezifische Oberfläche deutlich, wenn das Mn-RR-Salen nach der modifizierten “ship-in-a-bottle“-Methode zugegeben wird. Bei Zugabe des Mn-RR-Salens zur Syntheselösung des (Cr)MIL-101 lässt sich eine leicht verringerte Oberfläche, verglichen mit dem reinen (Cr)MIL-101, beobachten die nicht ausschließlich auf immobilisiertes Mn-RR-Salen zurückgeführt werden kann. Auch ein Qualitätsunterschied des hergestellten (Cr)MIL-101 kann als Erklärung dienen. Nach dem Versuch, das Mn-RR-Salen über die Gasphase in (Cr)MIL-101 bei 250 °C im Vakuum zu synthetisieren bricht die Struktur zusammen, wie bereits das dazugehörige Pulverdiffraktogramm (vgl. Kap. 5.4.1.) zeigte. Daher ist die deutlich verringerte spezifische Oberfläche auf den Verlust der strukturellen Integrität zurückzuführen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.4.5. Raster-Elektronenmikroskopie

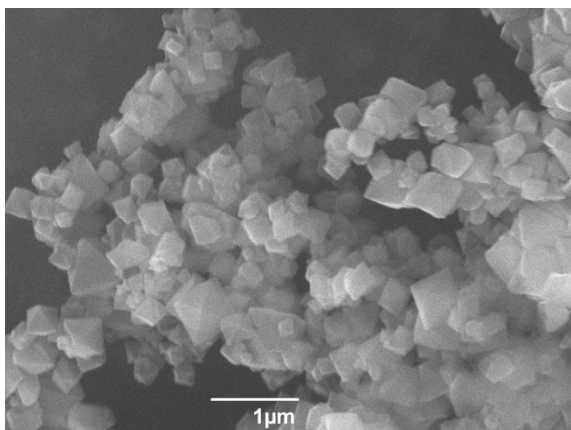


Abb. 113: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 US.

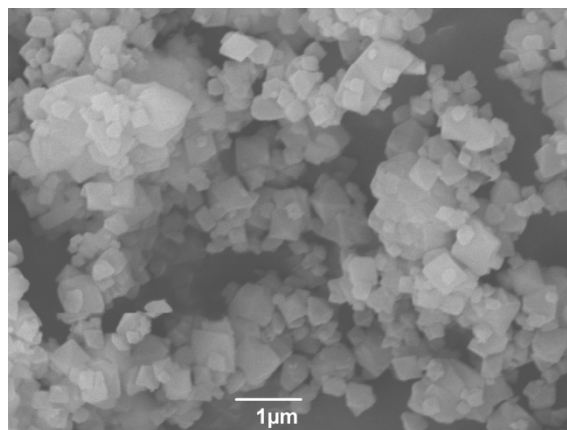


Abb. 114: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 ED.

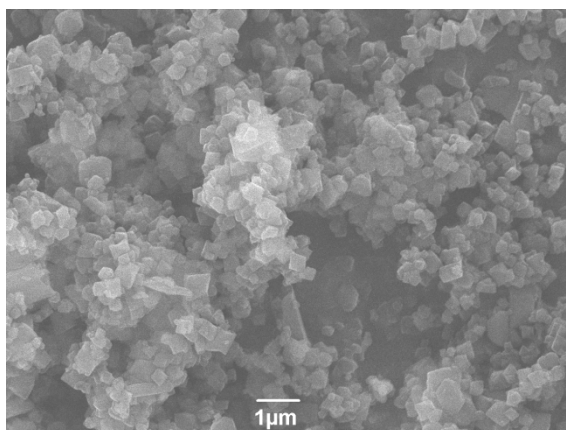


Abb. 115: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 ED + MnCl₂.

Die REM-Aufnahmen der Ausgangsmaterialien in Abb. 113 zeigen die erwartete oktaedrische Struktur von (Cr)MIL-101 mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 bis 2 µm. Nach der Funktionalisierung der freien Koordinationsstelle mit Ethylendiamin, dargestellt in Abb. 114 ändert sich daran nichts. Beim Einbringen von MnCl₂·2H₂O bleibt die Struktur ebenfalls erhalten, es zeigt sich jedoch auch eine fremdartige Struktur, die von dem eingebrachten Mangan-Salz herrührt. Somit konnte nicht alles an MnCl₂·2H₂O in die Poren des Wirts verbracht werden und eine ausschließliche Immobilisierung der beiden Salene nur innerhalb der Poren von (Cr)MIL-101 ist daher nicht möglich.

5. Ergebnisse und Diskussion

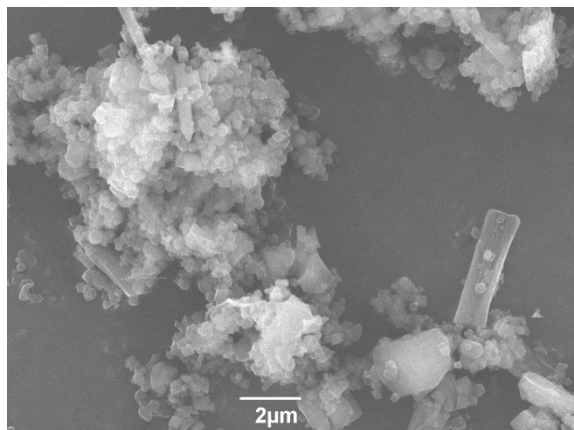


Abb. 116: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 ED + Mn-en-Salen.

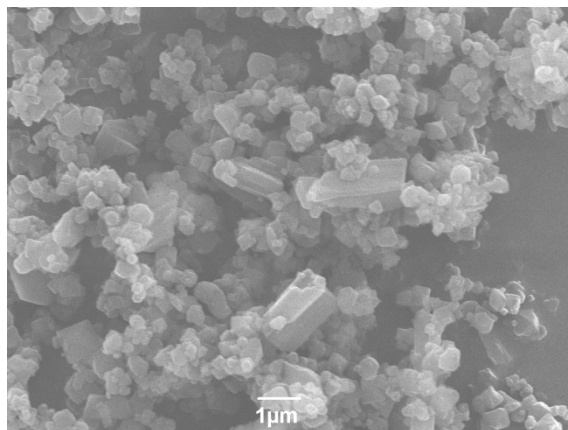


Abb. 117: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ + en-Salen.

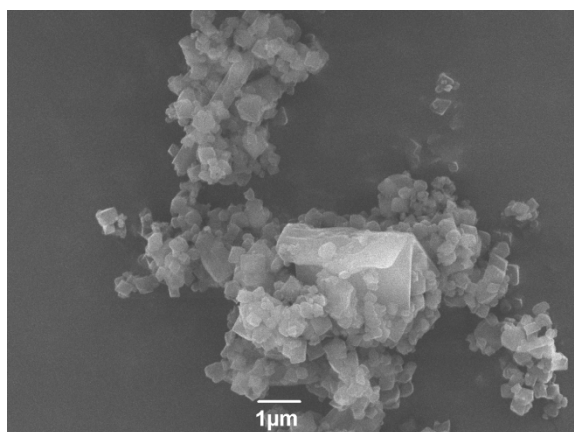


Abb. 118: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 ED + Mn-RR-Salen.

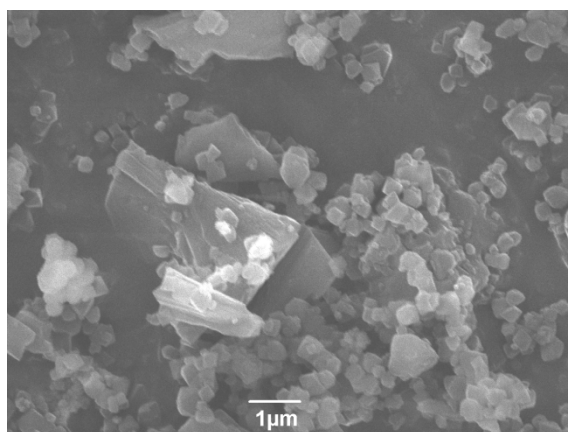


Abb. 119: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ + RR-Salen.

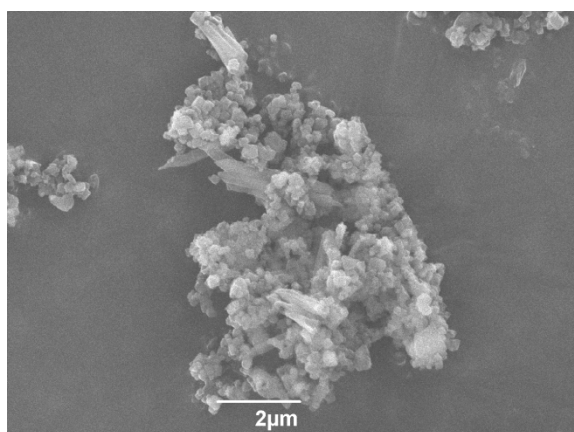


Abb. 120: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Mn-RR-Salen is.

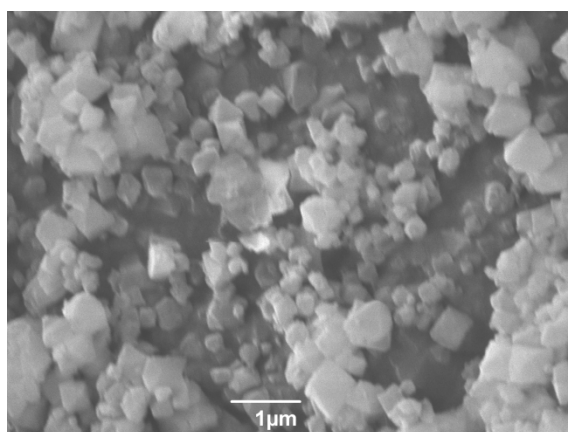


Abb. 121: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 ED MnCl₂ + RR-Salen 250 °C.

Wie aus Abb. 116 – 121 hervorgeht, zeigen sich nach Immobilisierung von Mn-en-Salen und Mn-RR-Salen in (Cr)MIL-101, egal nach welcher angewendeten Methode, immer

5. Ergebnisse und Diskussion

nadel- bzw. stäbchenförmige Fremdphasen, die entweder aus $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder MnO_2 herrühren.

Nach den vorliegenden Daten scheint eine Immobilisierung von Mn-en-Salen und Mn-RR-Salen durch sterische und das Zentralmetall koordinierende Methoden ausgeschlossen. Daher wird im Folgenden eine Methode angewendet, die bereits in mesoporösen Materialien Verwendung findet. Dazu wird das Salen an einer Position der Seitenkette so modifiziert, dass es durch geeignete Kondensationsreaktionen an einen oder mehrere "Ankerpunkte" an der Oberfläche des Wirts fixiert wird.

5.5. Immobilisierung von Pd-Salen-Komplexen in (Cr)MIL-101

5.5.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

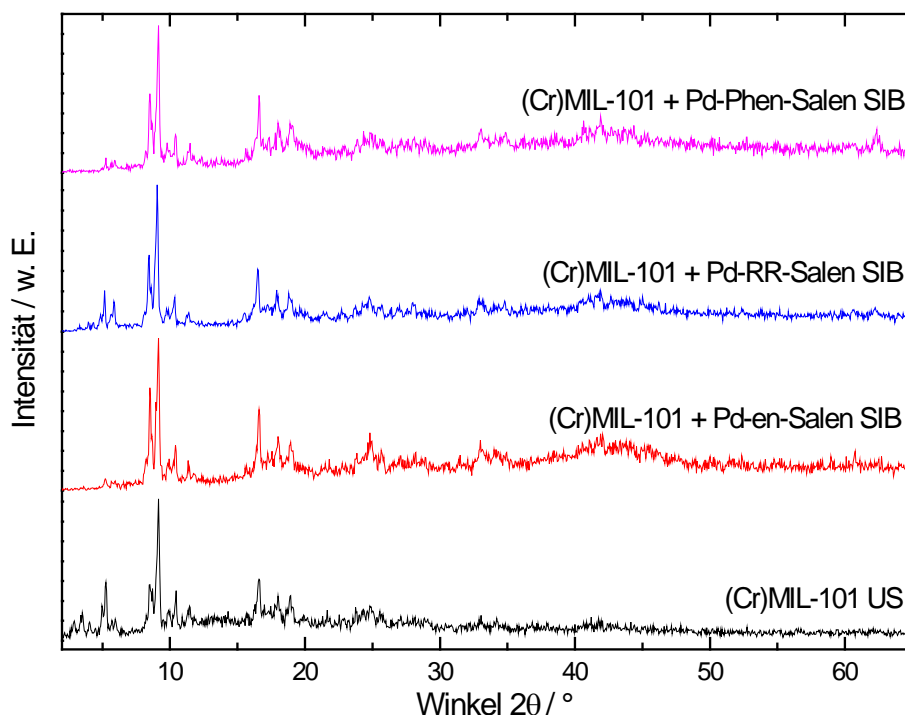


Abb. 122: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB.

In Abb. 122 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der (Cr)MIL-101 Materialien mit immobilisierten Pd-Salenen dargestellt. Verglichen mit dem Terephthalsäure-freien Material (Cr)MIL-101 US zeigen sich bei allen Materialien die für die Struktur typischen Reflexe. Lediglich die Reflexe im Bereich bis $2\theta = 7^\circ$ zeigen deutlich reduzierte Intensitäten. Dies kann auf eine erfolgreiche Immobilisierung der Pd-Salene innerhalb der großen Käfige der

5. Ergebnisse und Diskussion

Struktur hindeuten. Fremdphasen lassen sich keine beobachten, ebenso wenig sind Reflexe von Palladium(0)-Partikeln oder Clustern zu erkennen. Insgesamt zeigen alle vermessenen Proben ein schlechtes Signal zu Rauschen Verhältnis, was auf kleine Partikel deutet und nach der mehrstufigen Synthese, jeweils unter mehrstündigem Rühren, auch zu erwarten ist.

5.5.2. Thermogravimetrische Analyse

In den Abb. 123 – 126 sind die thermogravimetrischen Analysen von (Cr)MIL-101 nach Behandlung mit *N,N'*-Dimethylformamid im Ultraschallbad ((Cr)MIL-101 US) sowie von (Cr)MIL-101 mit den immobilisiertem Pd-Salenen ((Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen, (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen, (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen), jeweils unter Stickstoffatmosphäre, dargestellt.

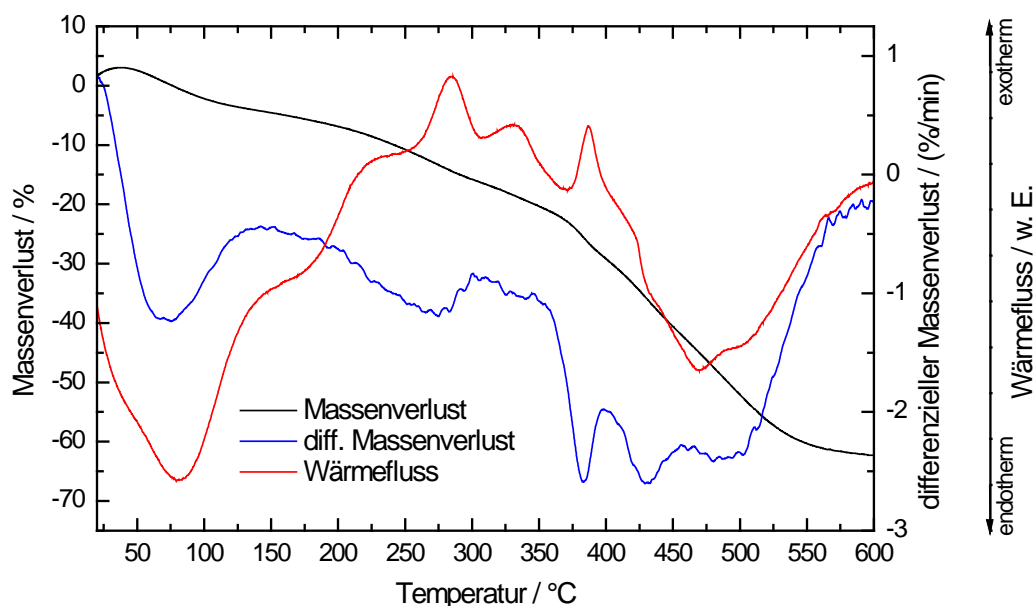


Abb. 123: Thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 US im Stickstoffstrom.

5. Ergebnisse und Diskussion

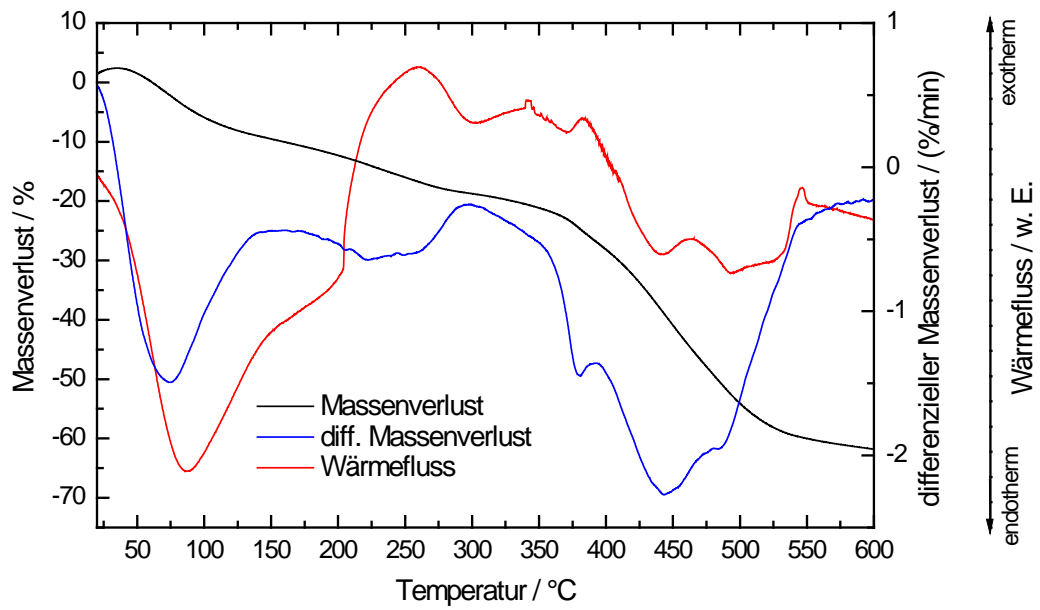


Abb. 124: Thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB im Stickstoffstrom.

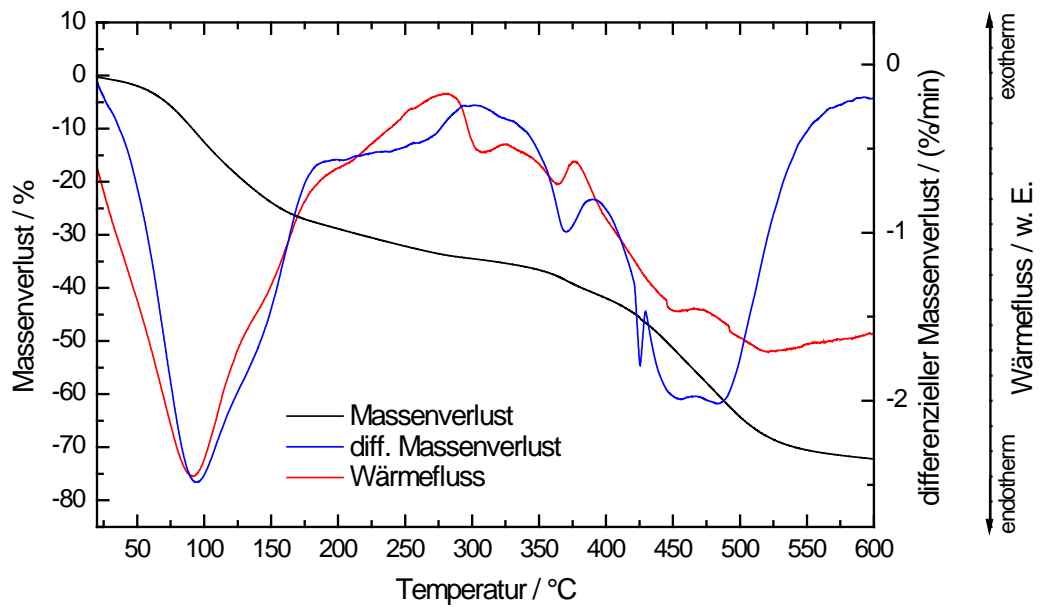


Abb. 125: Thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB im Stickstoffstrom.

5. Ergebnisse und Diskussion

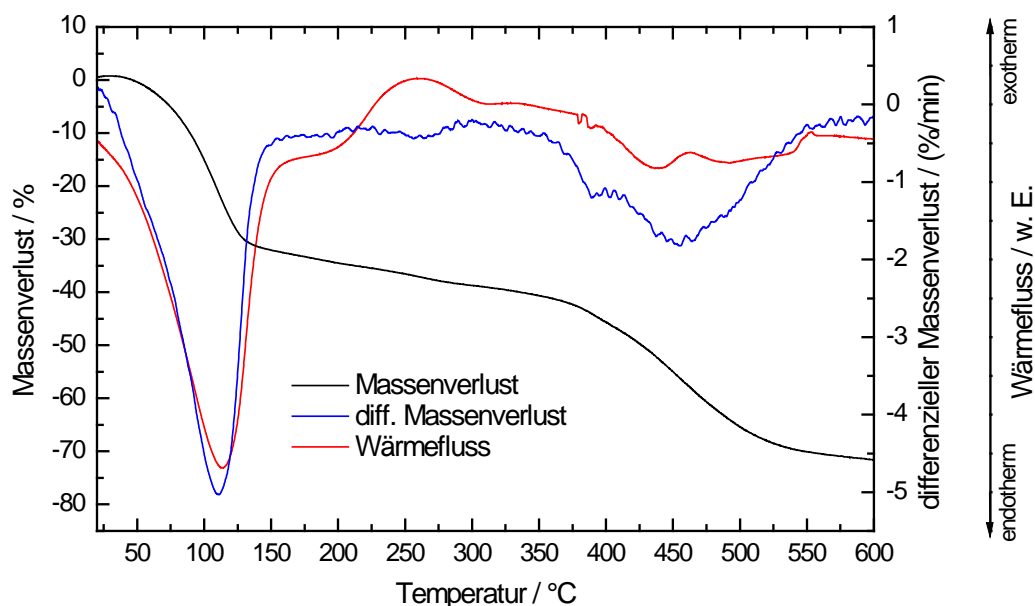


Abb. 126: Thermogravimetrische Analyse von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB im Stickstoffstrom.

Alle vermessenen Proben zeigen ähnliche Verläufe. Bis ca. 120 °C entweicht Wasser aus den Poren, bis 200 °C noch Restmengen an DMF, beide Signale endotherm, wie der Verlauf des Wärmeflusses belegt. Zwischen 200 und 400 °C zeigen sich 3 exotherme Signale, jeweils mit einer nur gering ausgeprägten Massenänderung, die nicht zugeordnet werden können. Oberhalb 400 °C beginnt die Zerstörung des Gerüsts. Bei Vergleich der mit den Pd-Salenen beladenen Materialien mit dem reinen Material lassen sich keine Signale eindeutig den Salenen zuordnen. Eventuell werden diese von den Signalen des Wirts überdeckt.

5.5.3. Infrarot-Spektroskopie

Aus Abb. 127, welche die IR-Spektren von (Cr)MIL-101 mit den verschiedenen Pd-Salenen darstellt, sind mehrere wenig ausgeprägte Schwingungsbanden zwischen $\nu = 2956$ und 2865 cm^{-1} zu erkennen, welche durch Vergleich mit den IR-Spektren der entsprechenden Pd-Salene (vgl. Abb. 57) Hinweise auf eine erfolgreiche Immobilisierung im Gerüst des Wirts geben. Es kann im Rahmen der IR-Spektroskopie allerdings nicht geklärt werden, ob das Salen komplett oder nur im Form eines Halbsalens vorliegt. Die weiteren Banden unterhalb $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ stammen aus dem Gerüst von (Cr)MIL-101 und können zur Identifikation nicht herangezogen werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

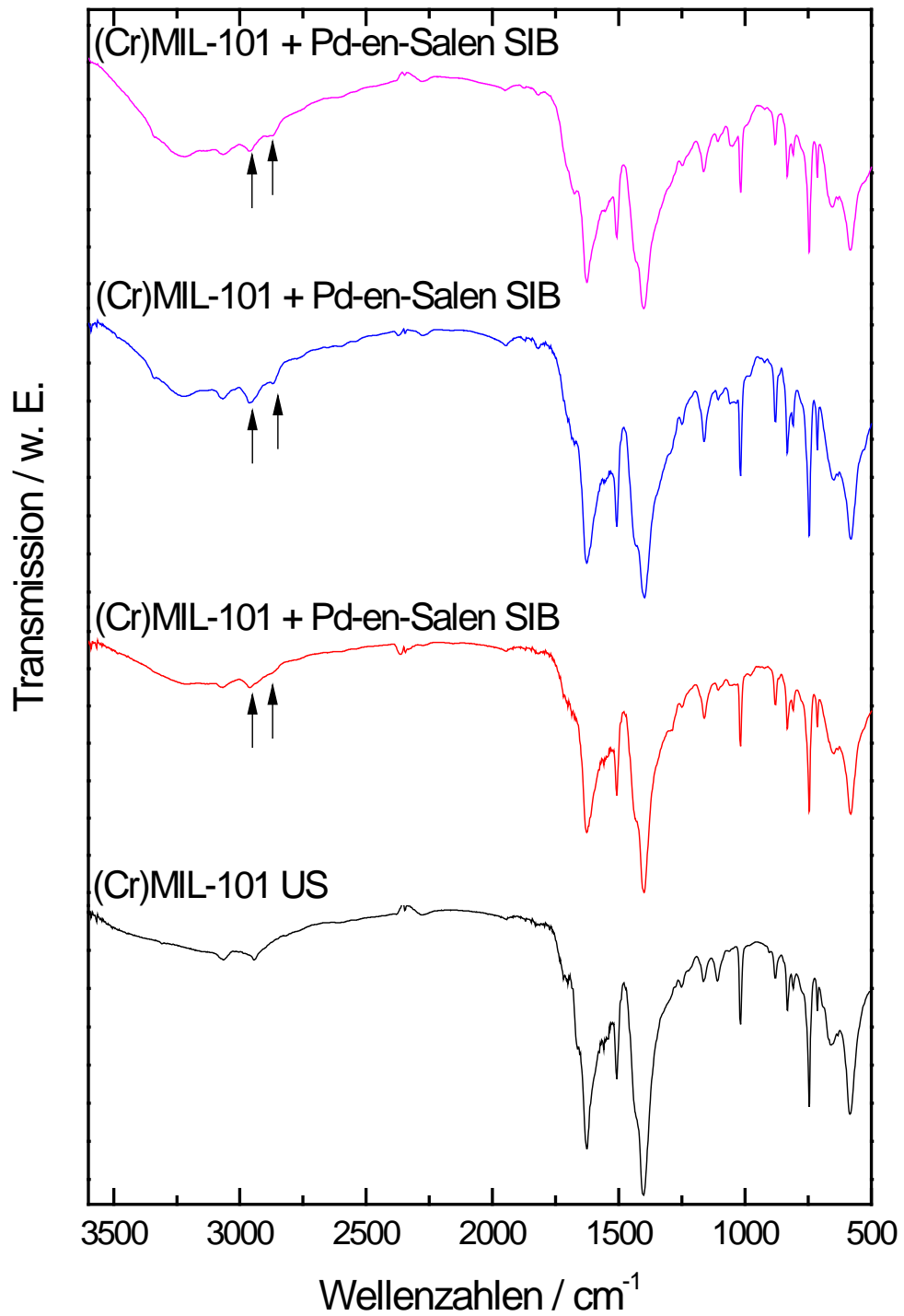


Abb. 127: Infrarot-Spektren von (Cr)MIL-101 US, (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB. Die Pfeile markieren die Banden, die zur Identifikation der Salene herangezogen werden.

5.5.4. UV/VIS-Spektroskopie

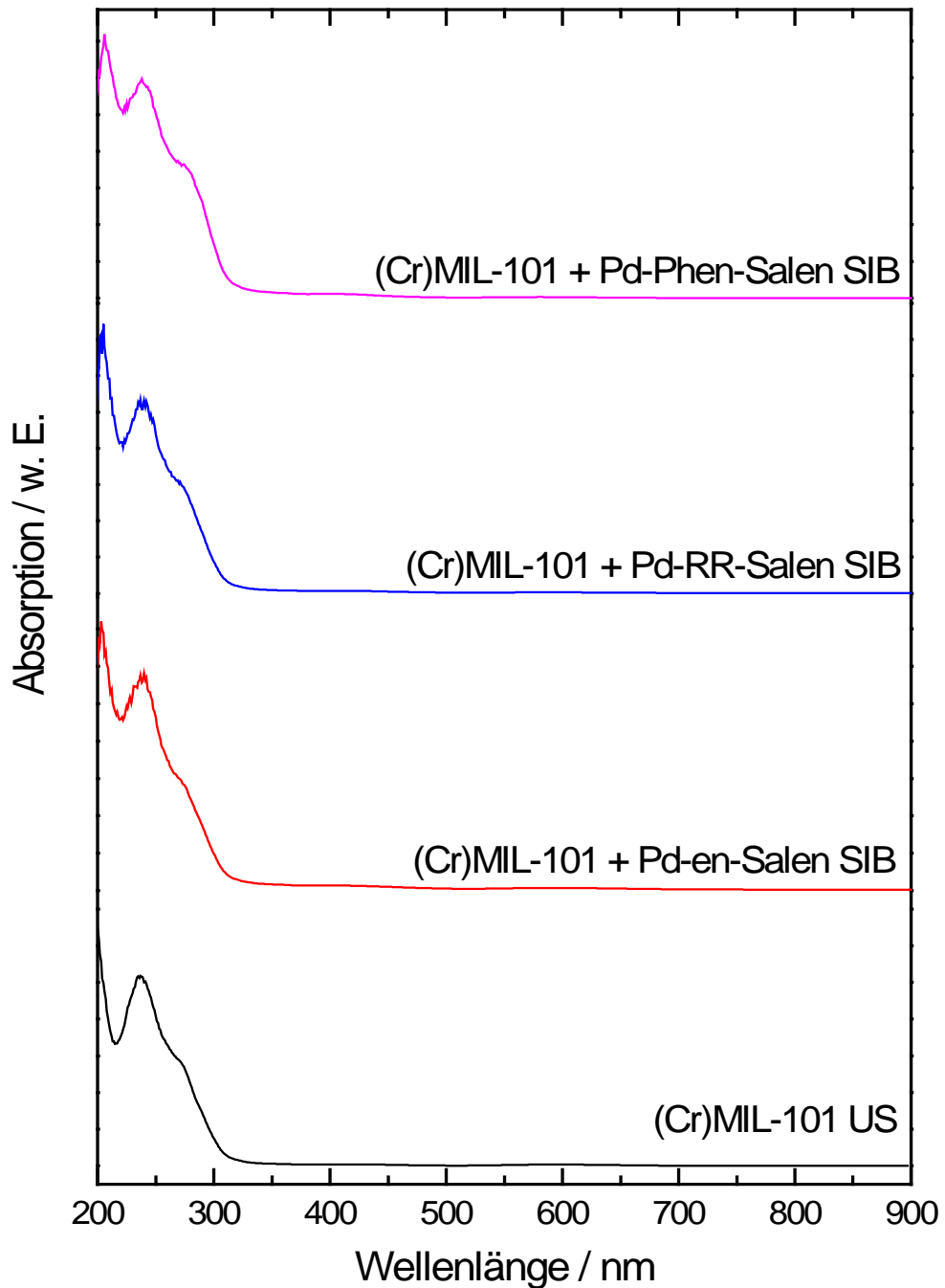


Abb. 128: UV/Vis-Spektren von (Cr)MIL-101 US, (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB.

In Abb. 128 sind die UV/Vis-Spektren der in (Cr)MIL-101 immobilisierten Salene nach der “ship-in-a-bottle“-Methode dargestellt. Es zeigen sich im Bereich kleiner Wellenlängen

5. Ergebnisse und Diskussion

($\lambda \leq 300$ nm) mehrere Übergänge, die sich innerhalb der Reihe der Proben nicht verändern. Dagegen zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von 350 – 700 nm, dargestellt in Abb. 129, deutliche Veränderungen.

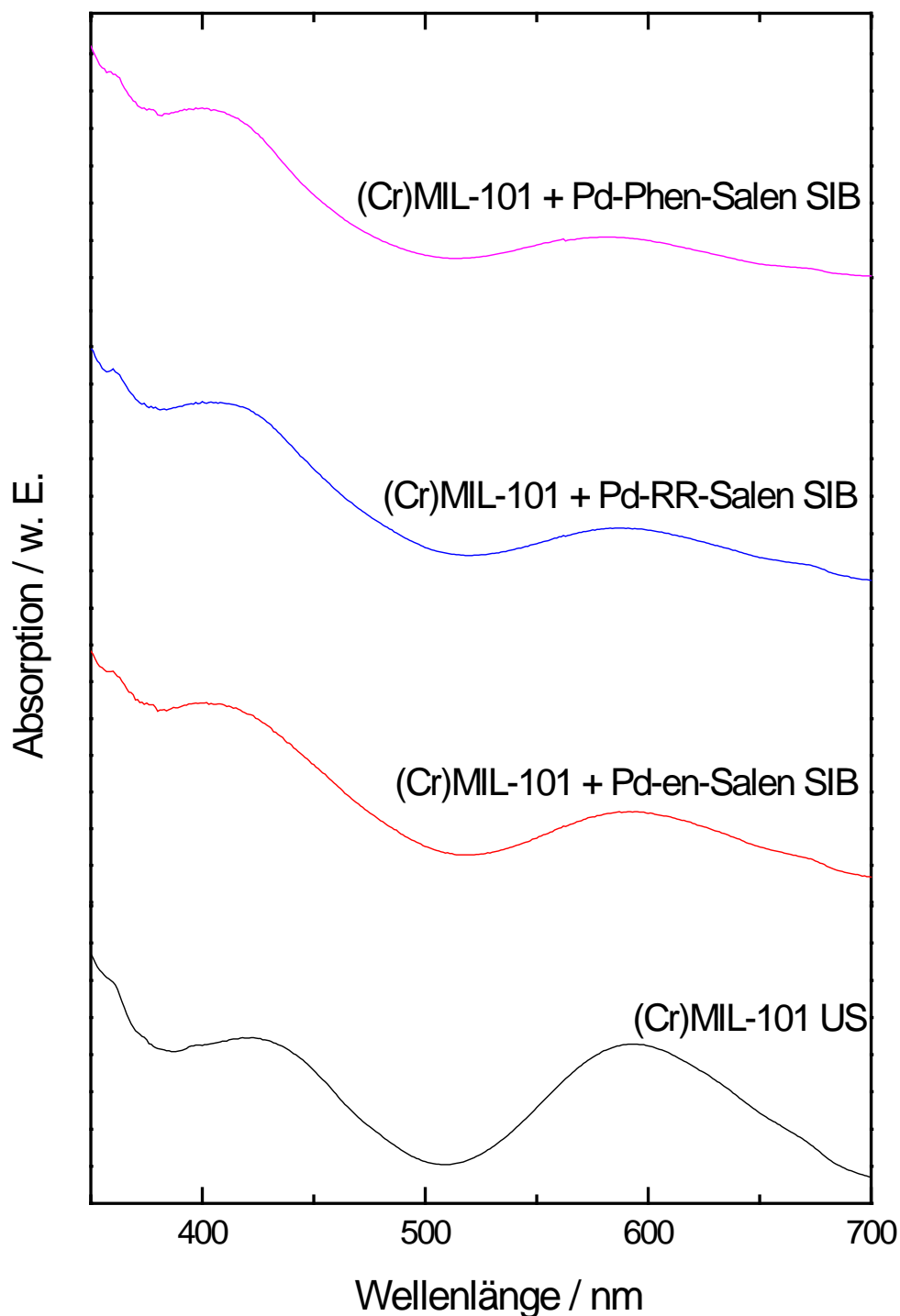


Abb. 129: Vergrößerung des Bereichs von 350 – 700 nm der UV/Vis-Spektren von (Cr)MIL-101 US, (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB, (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich zur vermessenen Probe des reinen (Cr)MIL-101 zeigen die Proben mit immobilisiertem Salen bei den beiden Banden einen hypsochromen Shift. Im reinen (Cr)MIL-101 liegen die Absorptionsmaxima bei 422 und 595 nm. Nach Immobilisierung des Pd-en-Salens haben die Absorptionsmaxima Werte von 403 und 591 nm, für den Fall des immobilisierten Pd-RR-Salens 408 und 587 nm und nach Immobilisierung des Pd-Phen-Salens 400 und 581 nm. Dies kann, neben den Daten aus den IR-Spektren, als Indiz für eine erfolgreiche Immobilisierung der Salene (bzw. Halb-Salene) innerhalb (Cr)MIL-101 gewertet werden.

Dass die immobilisierten Pd-Salene jedoch empfindlich auf die Reaktionsparameter reagieren, zeigen die Abbildungen 130 – 135.

Nach 16 Stunden Reaktionsdauer mit dem immobilisierten Pd-en-Salene hat sich die Bandenlage, verglichen mit dem Ausgangsmaterial, teilweise komplett verändert, dargestellt in den Abb. 130 und 131. Davon betroffen sind besonders die Katalysatoren, die mit Cyclohexen, Cyclohexanon, Citral und Zimtaldehyd in der Hydrierung eingesetzt wurden. In den vier genannten Fällen wird aus der gut sichtbaren Bande im Startmaterial bei 250 nm eine stark verbreiterte und abgeflachte Bande. Bei der Vergrößerung des Bereichs von 350 bis 700 nm zeigen sich ebenfalls deutliche Veränderungen. Während das Ausgangsmaterial zwei gut sichtbare Banden aufwies, verschwinden diese wiederum bei Cyclohexen, Cyclohexanon, Citral und Zimtaldehyd nahezu vollständig. Im Fall von 1-Hexen und Cycloocten zeigt sich keinerlei Veränderung der UV/Vis-Spektren. Es ist anzunehmen, dass die Adsorption von Cyclohexen, Cyclohexanon, Citral und Zimtaldehyd vor der Reaktion eine nicht reversible Veränderung der Koordinationsumgebung im (Cr)MIL-101 verursacht, da die Banden nicht nur verschoben werden, sondern komplett verschwinden. Es ist daher davon auszugehen, dass das Pd-en-Salene zwar erfolgreich in den Poren des Wirts aufgebaut werden konnte, aber während der Reaktion eine Umwandlung in ein unbekanntes Material erfährt oder ausgewaschen wird.

5. Ergebnisse und Diskussion

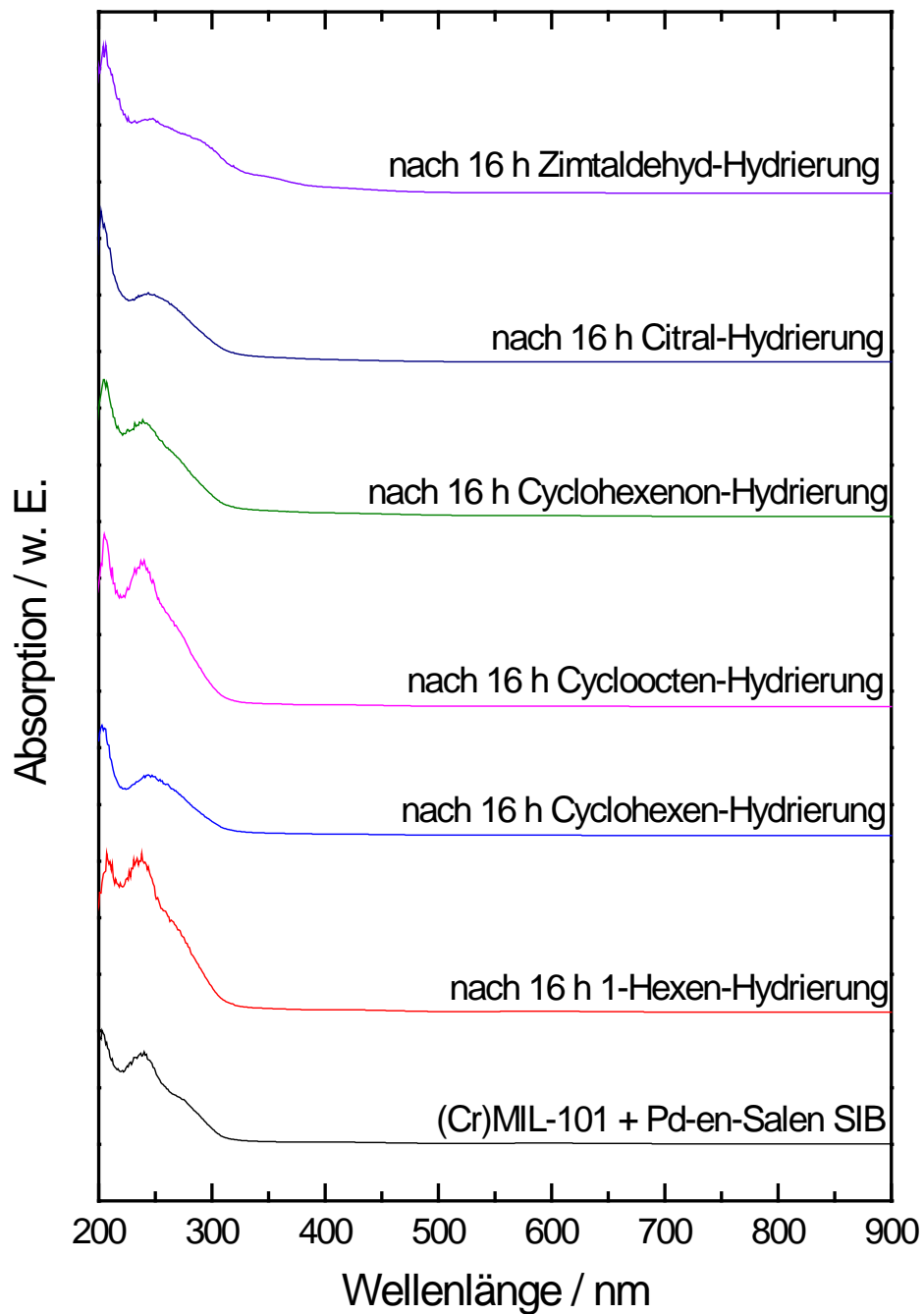


Abb. 130: Vergleich von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB vor der Katalyse und nach 16 Stunden mit unterschiedlichen Edukten.

5. Ergebnisse und Diskussion

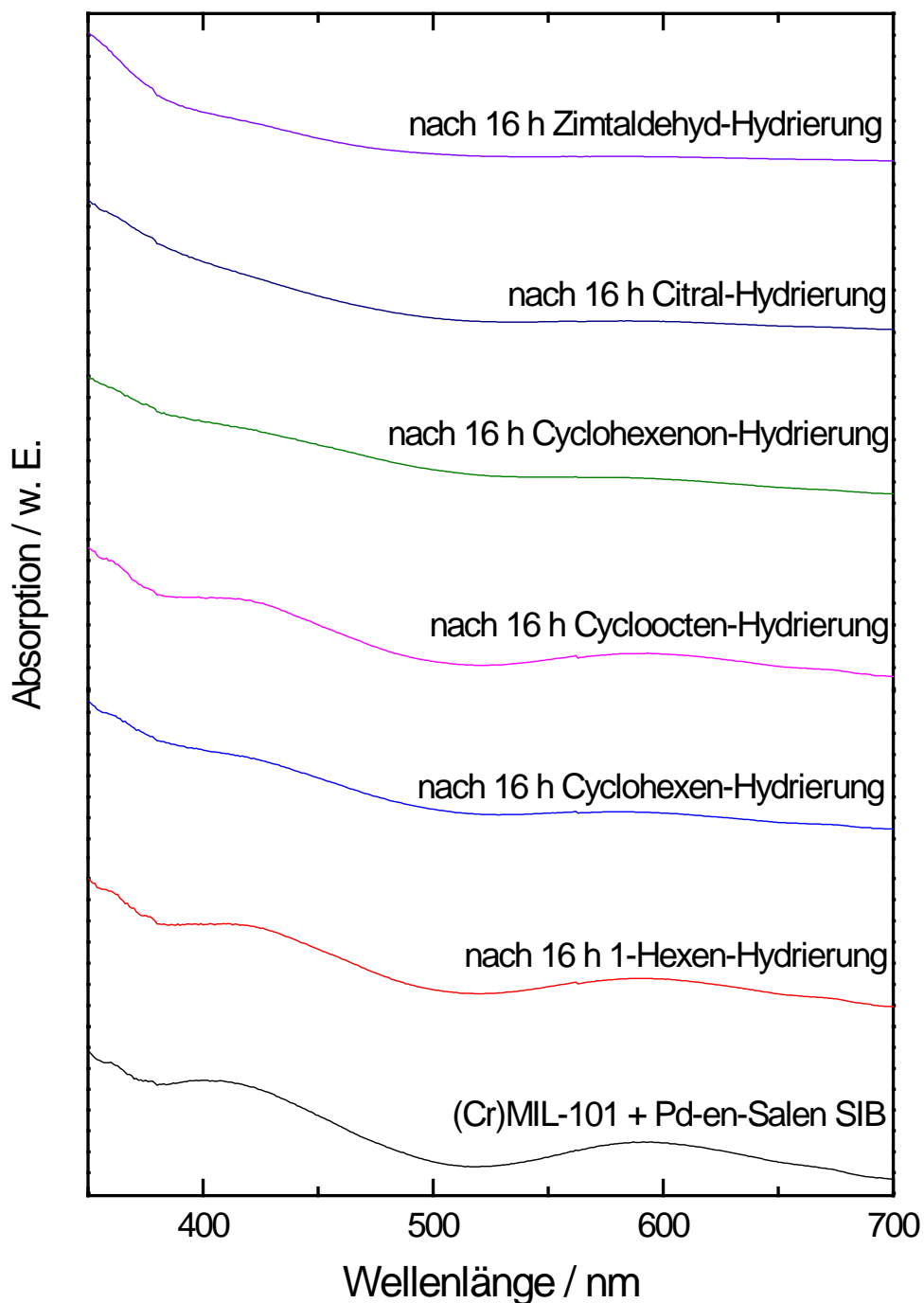


Abb. 131: Vergleich von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB vor der Katalyse und nach 16 Stunden mit unterschiedlichen Edukten, Vergrößerung des Bereichs von 350 – 700 nm.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB, wie die Abb. 132 und 133 darstellen. Im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge bis ca. 300 nm ändern sich die Spektren der Materialien, die in der Hydrierung von Cyclohexen, Cyclohexenon, Citral

5. Ergebnisse und Diskussion

und Zimtaldehyd eingesetzt wurden. Die Materialien, die mit 1-Hexen und Cycloocten in Kontakt kamen, zeigen im Bereich bis 300 nm keine signifikanten Änderungen.

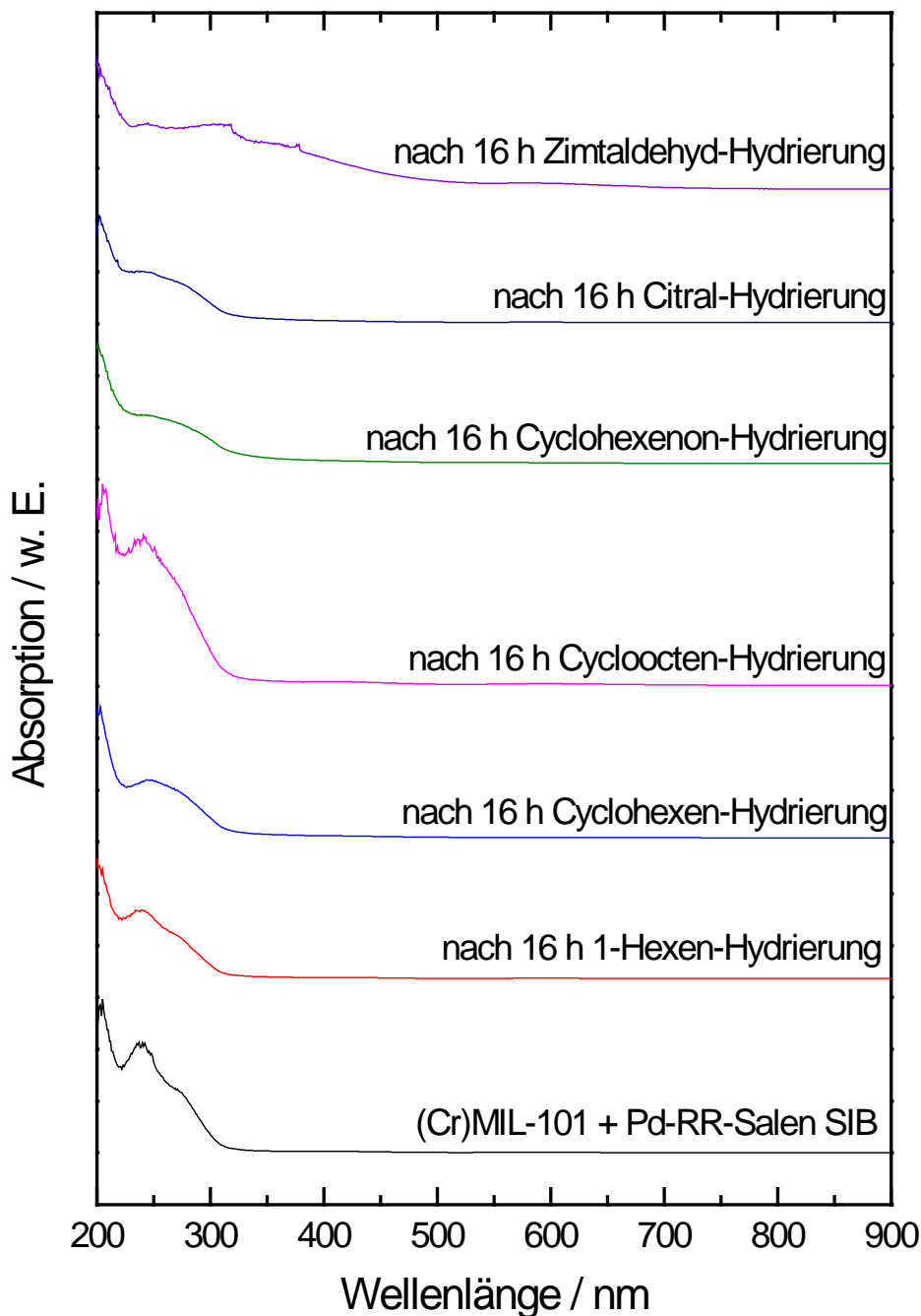


Abb. 132: Vergleich von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB vor der Katalyse und nach 16 Stunden mit unterschiedlichen Edukten.

Der vergrößerte Bereich von 350 bis 700 nm zeigt die Änderungen noch deutlicher. Während die Spektren der Materialien, die in der 1-Hexen- und Cycloocten-Hydrierung eingesetzt wurden, die gleichen Bandenlagen zeigen wie der reine (Cr)MIL-101 US,

5. Ergebnisse und Diskussion

verschwinden im Fall der Hydrierungen von Cyclohexen, Cyclohexenon, Citral und Zimtaldehyd die Banden bei 420 und 595 nm nahezu vollständig, dafür entsteht eine breite Bande, beginnend bei 250 nm, die bis ca. 500 nm ausläuft.

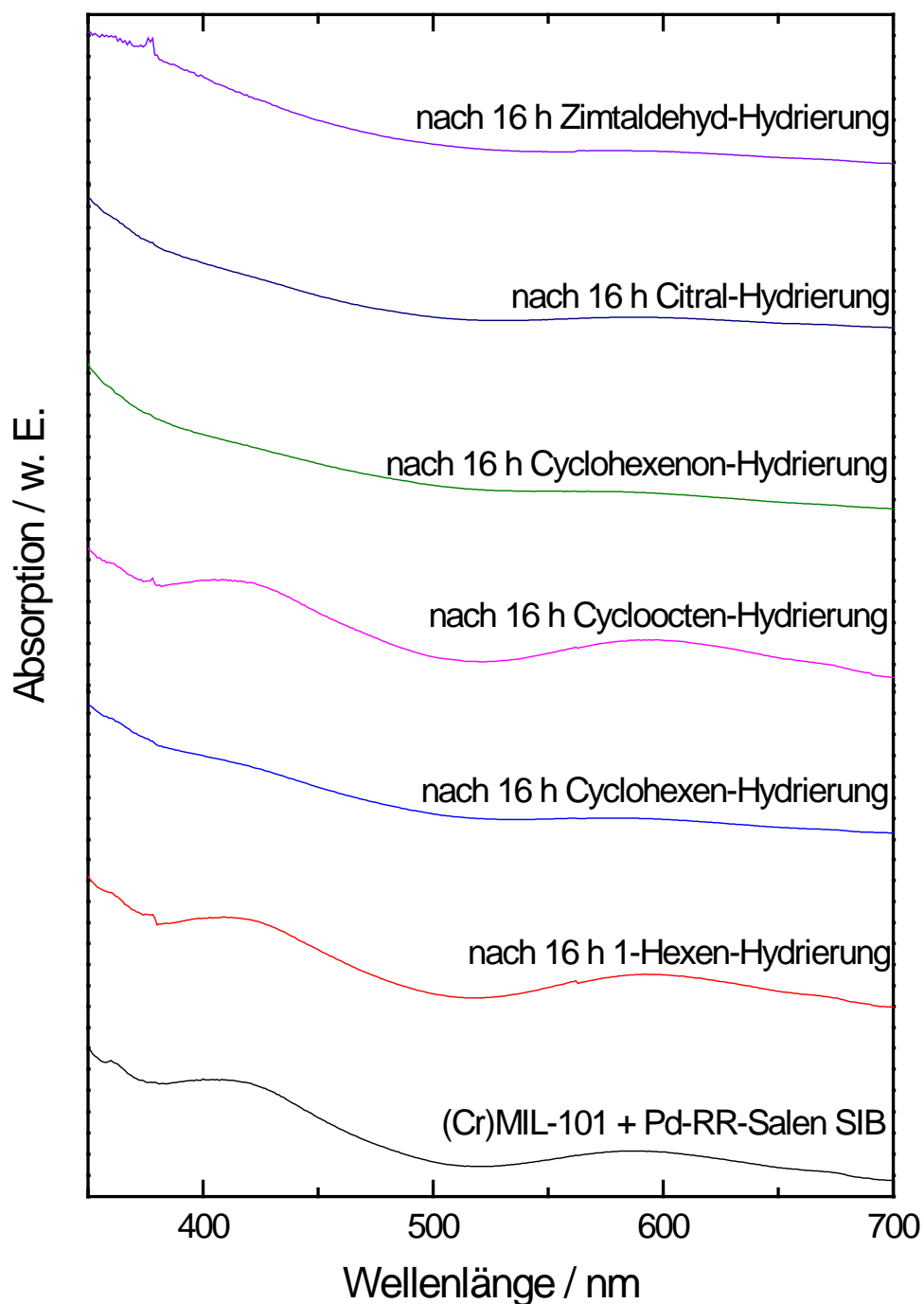


Abb. 133: Vergleich von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB vor der Katalyse und nach 16 Stunden mit unterschiedlichen Edukten, Vergrößerung des Bereichs von 350 – 700 nm.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Daten der UV/Vis-Spektren sprechen dafür, dass das Pd-RR-Salen während der Reaktion entweder ausgewaschen wird, oder in ein unbekanntes Material umgewandelt wird, welches unter Umständen die Banden des Wirts überdeckt.

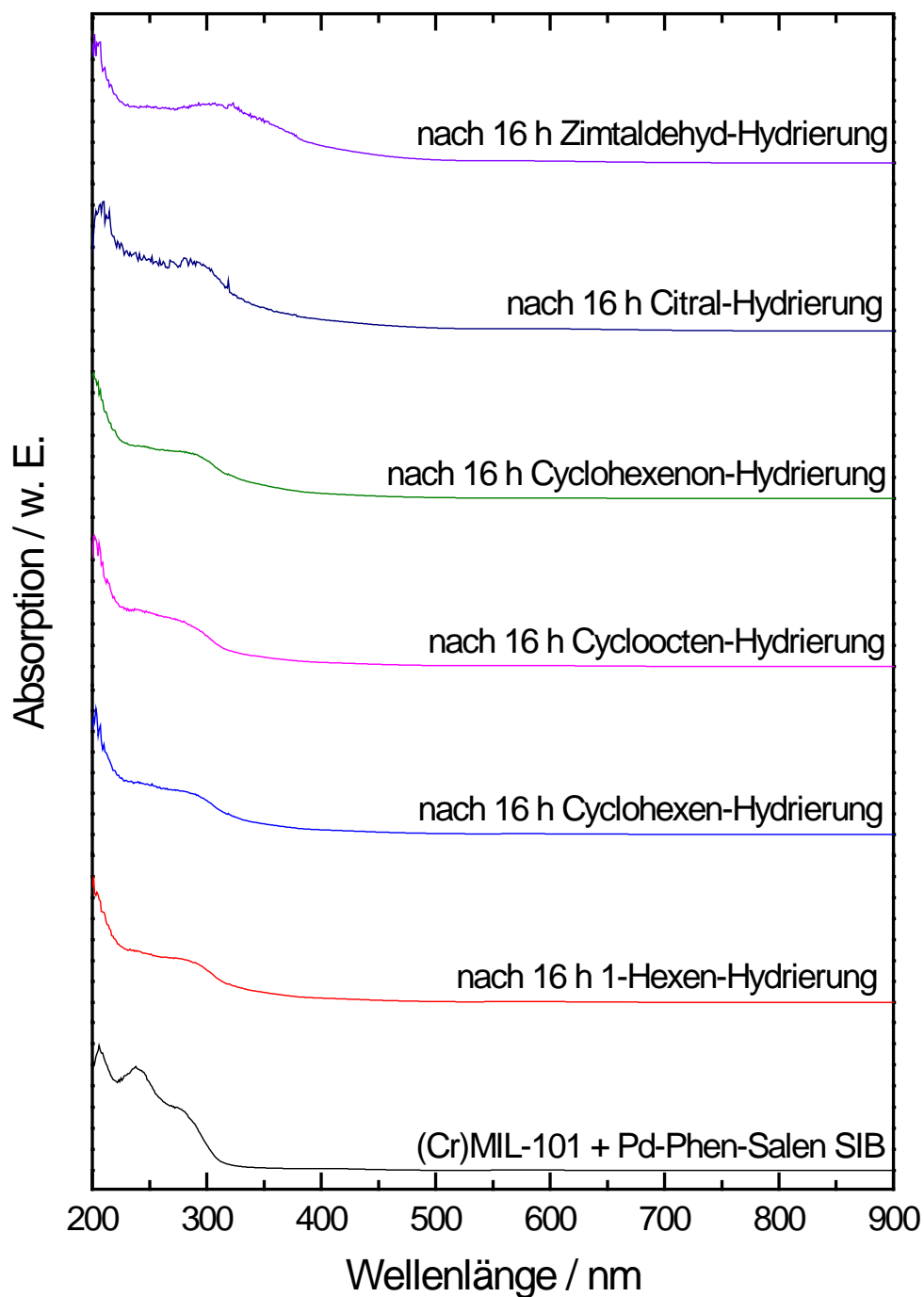


Abb. 134: Vergleich von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB vor der Katalyse und nach 16 Stunden mit unterschiedlichen Edukten.

5. Ergebnisse und Diskussion

Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren des Katalysators vor Reaktion mit den Materialien nach den jeweiligen Hydrierreaktionen, dargestellt in Abb. 134 und 135, fällt auf, dass in jeder Probe eine Veränderung stattgefunden hat. Die beiden deutlich ausgeprägten Banden im Ausgangsmaterial bei 210 und 240 nm verschwinden nahezu vollständig. Stattdessen ist im Bereich von 210 bis 320 nur eine breite Bande zu erkennen, im Fall des Katalysators der Zimtaldehyd-Hydrierung reicht die Bande von 210 – 450 nm.

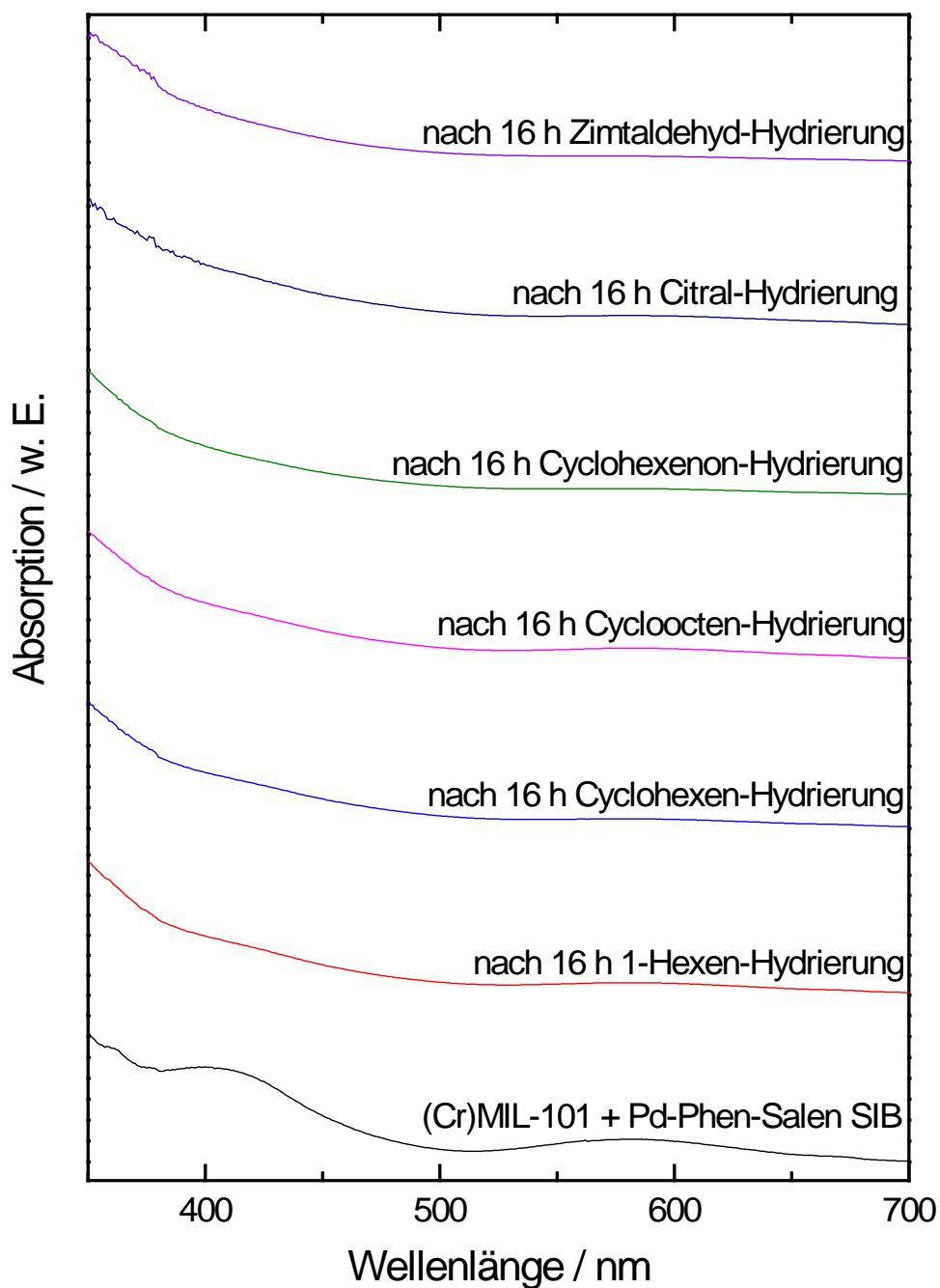


Abb. 135: Vergleich von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB vor der Katalyse und nach 16 Stunden mit unterschiedlichen Edukten, Vergrößerung des Bereichs von 350 – 700 nm.

5. Ergebnisse und Diskussion

Der vergrößerte Bereich von 350 bis 700 nm, in Abb. 135 wiedergegeben, bestätigt diesen Trend. Während das Material vor der Katalyse zwei Banden bei 408 und 581 aufwies, so sind diese nach den katalytischen Experimenten nahezu komplett verschwunden. Es ist davon auszugehen, dass das immobilisierte Pd-Phen-Salen so umgewandelt wurde, dass es die schwach ausgeprägten Banden des sichtbaren Bereichs überdeckt.

5.5.5. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

In Tabelle 14 sind die spezifischen Oberflächen der (Cr)MIL-101-Materialien mit den drei immobilisierten Pd-Salenen zusammengefasst.

Tabelle 14: Spezifische Oberflächen der in der Katalyse eingesetzten Materialien.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
(Cr)MIL-101 US	2900
(Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB	1710
(Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB	2290
(Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB	1570

Ausgehend von reinem (Cr)MIL-101 mit einer spezifischen Oberfläche von $2900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ reduziert sich die spezifische Oberfläche nach Immobilisierung der Pd-Salene deutlich. Die Unterschiede der Oberflächen bei Variation des Brücken-Teils im Salen lassen sich nicht zweifelsfrei erklären. Wahrscheinlich sind die Mengen der immobilisierten Salene für die Unterschiede verantwortlich. Ebenso kommt als Erklärung infrage, dass speziell das RR-Salen nur als Halb-Salen vorliegt oder die Komplexbildung mit Palladium gänzlich fehlgeschlagen ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.5.6. Raster-Elektronenmikroskopie

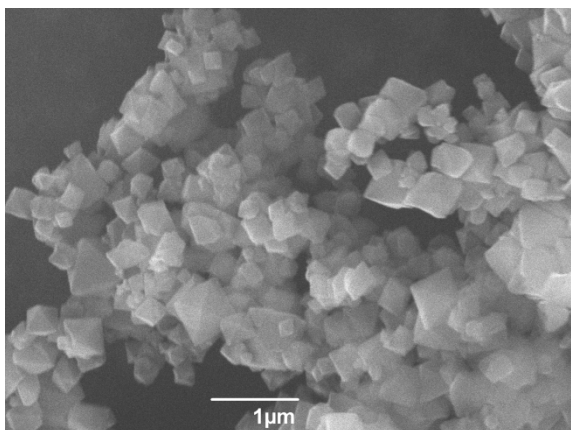


Abb. 130: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 US.

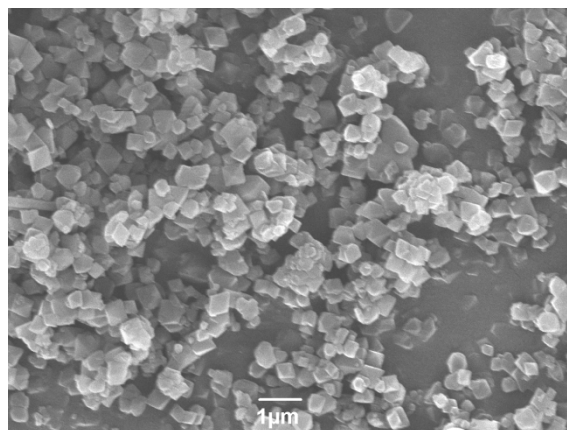


Abb. 131: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB.

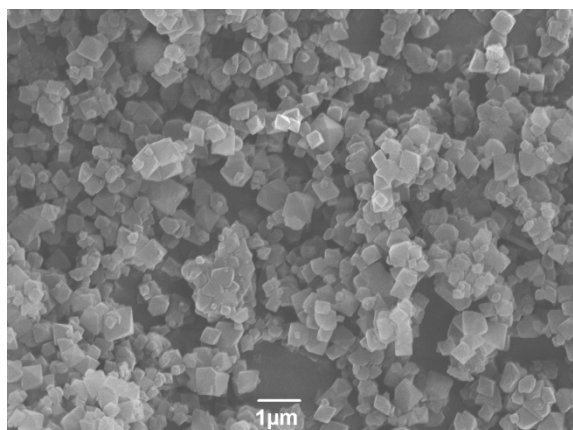


Abb. 132: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB.

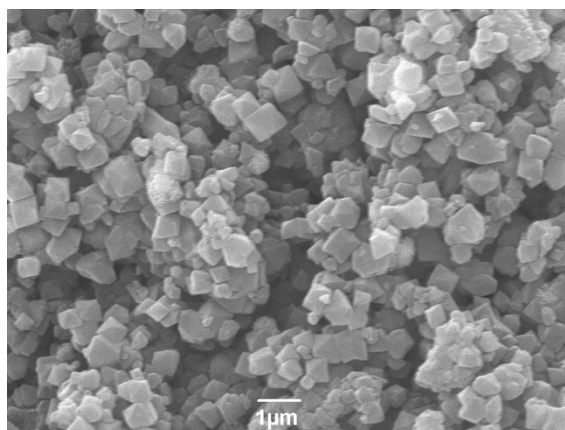


Abb. 133 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB.

Aus den Abb. 130 – 133 lässt sich erkennen, dass das Einbringen der Pd-Salene nach der “ship-in-a-bottle“-Methode keine Fremdphasen verursacht hat. Neben den erwarteten Oktaedern von (Cr)MIL-101 lassen sich keine weiteren Strukturen erkennen. Die Partikelgröße liegt überwiegend in einem Bereich von unter 1 μm, einige wenige Agglomerate von Oktaedern ergeben größere Partikel.

Um zu überprüfen, ob nach erfolgter Katalyse Spuren von Salen oder Palladium auf der äußeren Oberfläche der Partikel nachweisbar sind, wurden von jeder Probe rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowie EDX-Analysen angefertigt. In den Abb. 134 bis 151 sind

5. Ergebnisse und Diskussion

beispielhaft die Aufnahmen der Katalysatoren dargestellt, die in den 16 Stunden dauernden katalytischen Experimenten eingesetzt wurden.

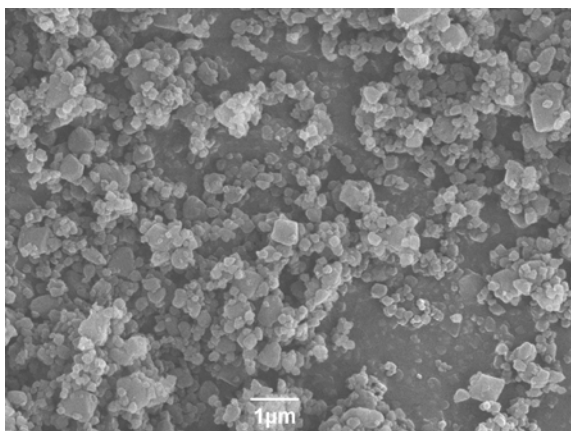


Abb. 134: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von 1-Hexen.

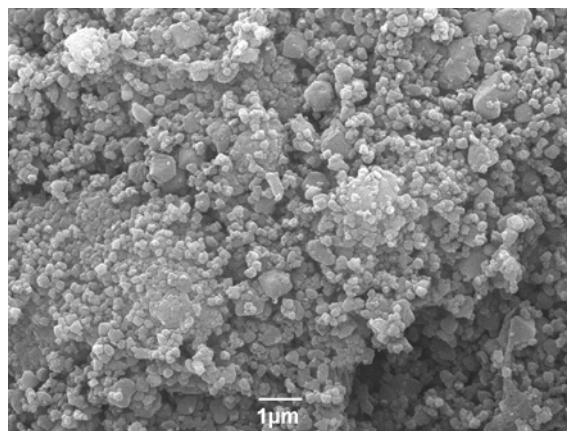


Abb. 135: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cyclohexen.

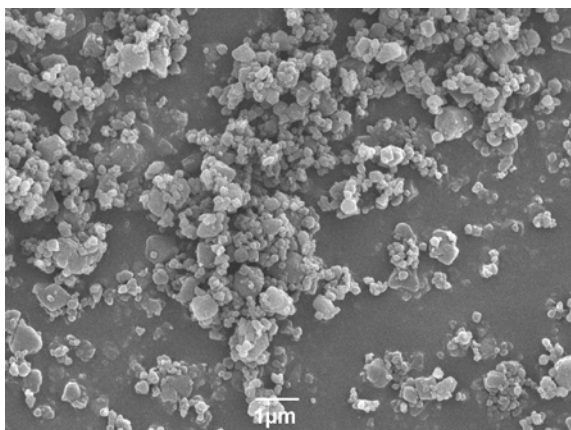


Abb. 136: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cycloocten.

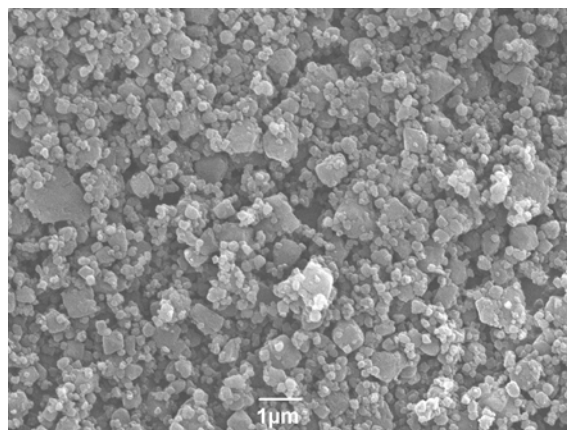


Abb. 137: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cyclohexenon.

5. Ergebnisse und Diskussion

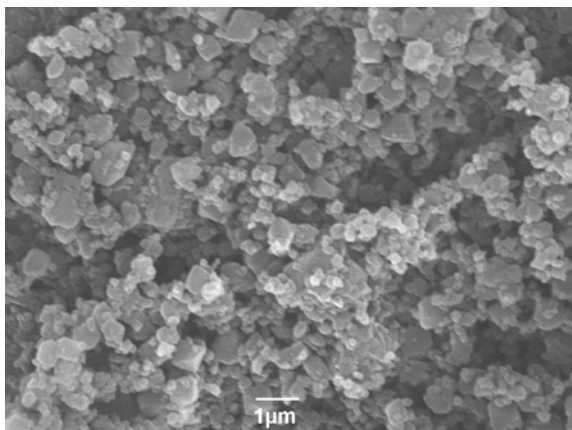


Abb. 138: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Citral.

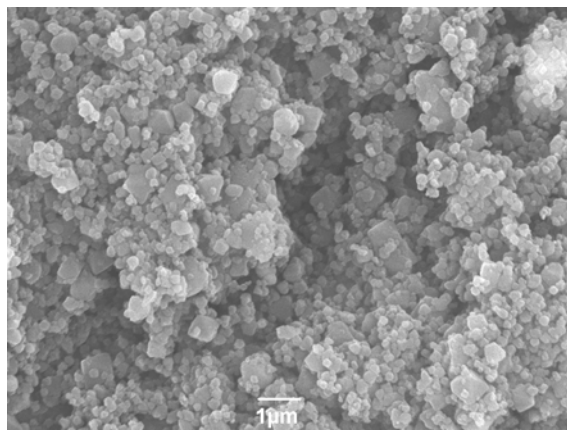


Abb. 139: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-en-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Zimtaldehyd.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der benutzten Katalysatoren mit immobilisiertem Pd-en-Salen lassen sich keine Spuren des Salens auf der äußeren Oberfläche nachweisen. Die Partikel sind, verglichen mit dem unbenutzten Katalysator, kleiner geworden, lagern sich allerdings zu größeren Agglomeraten zusammen. Spuren von Palladium lassen sich weder in der EDX-Analyse noch über rückgestreute Elektronen nachweisen. Daher ist davon auszugehen, dass Palladium und Salen aus dem Material ausgewaschen wurden.

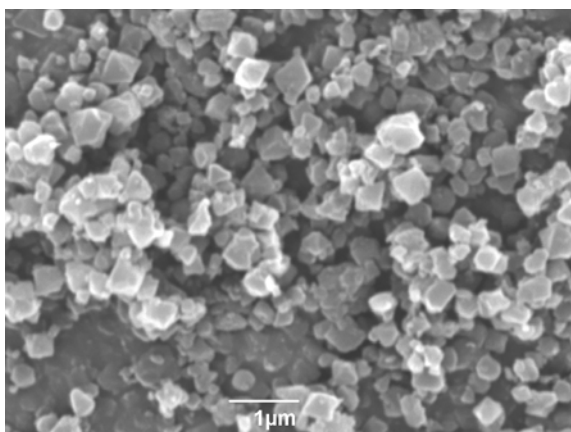


Abb. 140: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von 1-Hexen.

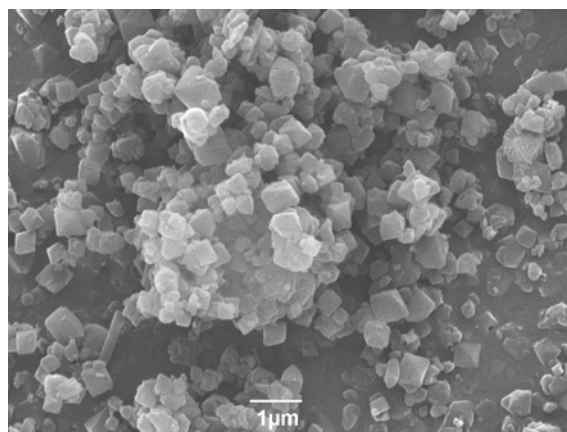


Abb. 141: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cyclohexen.

5. Ergebnisse und Diskussion

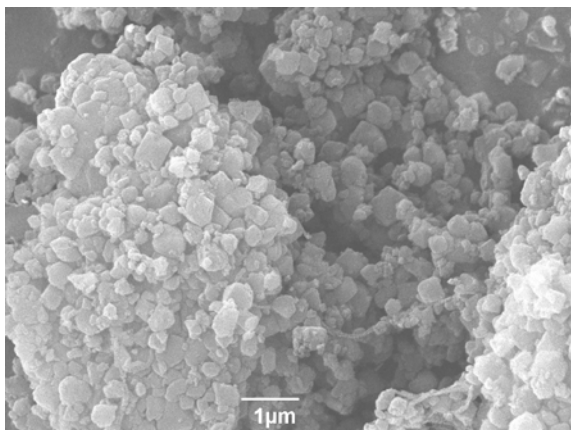


Abb. 142: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cycloocten.

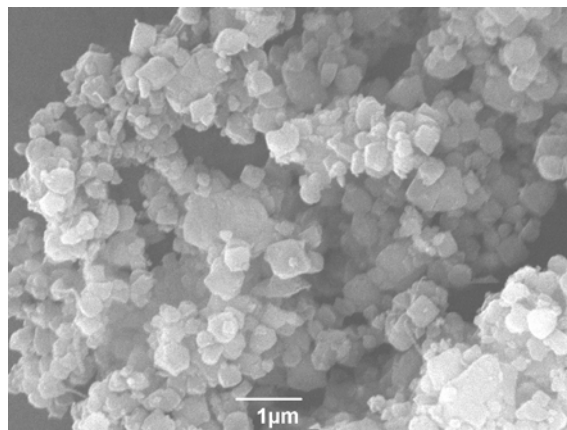


Abb. 143: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cyclohexenon.

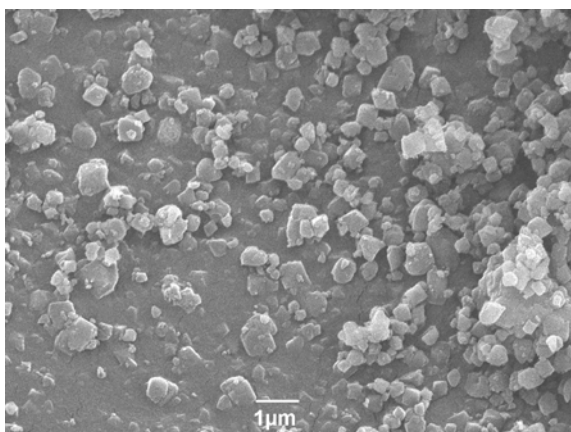


Abb. 144: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Citral.

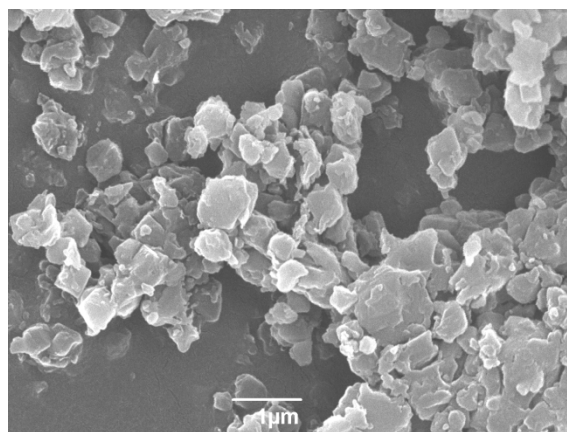


Abb. 145: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Zimtaldehyd.

Nach erfolgter Katalyse zeigen die Partikel von (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB ein einheitliches Bild. Es sind Kristallite im Größenbereich von unter 1 μm zu erkennen, die sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern. Die Mehrheit der Partikel zeigt die für die Struktur typische oktaedrische Struktur, teilweise sind die Kristallite jedoch durch das Rühren während der Katalyse zu nicht mehr definierbaren Formen zerrieben. Auf der Oberfläche lassen sich keine Partikel von Salen oder Palladium erkennen. Auch mittels EDX lässt sich kein Palladium nachweisen.

5. Ergebnisse und Diskussion

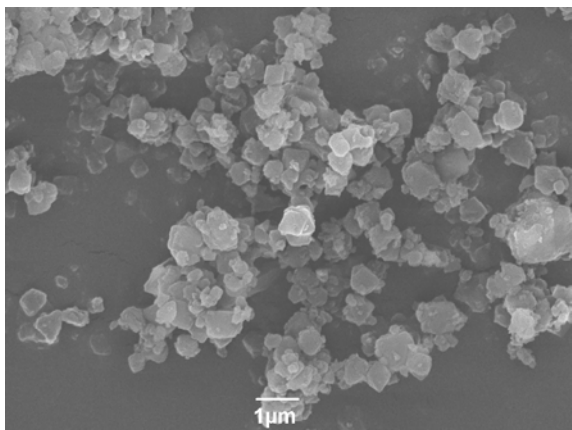


Abb. 146: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von 1-Hexen.

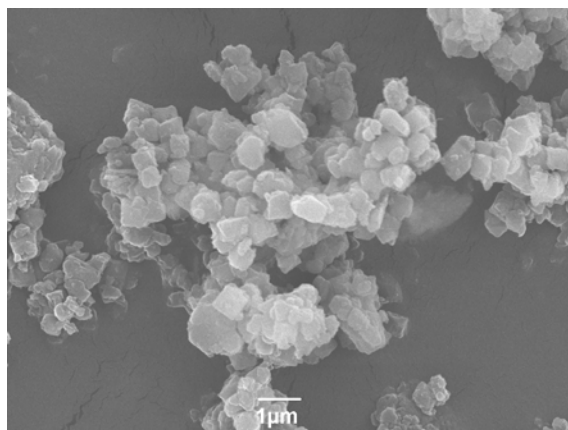


Abb. 147: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cyclohexen.

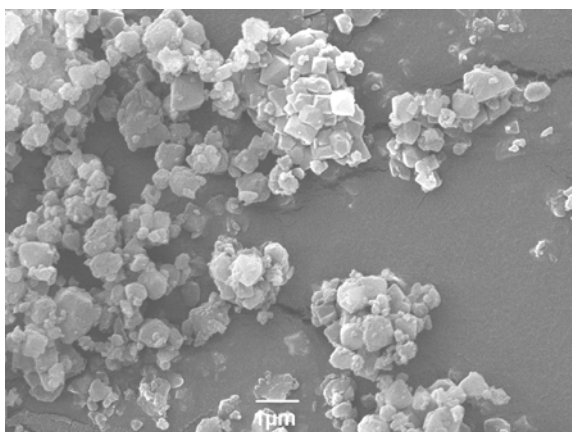


Abb. 148: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cycloocten.

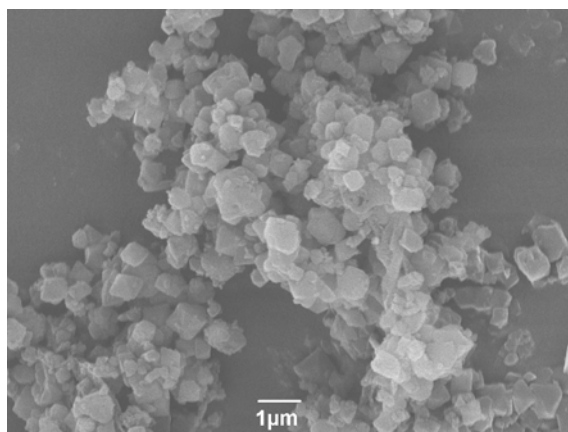


Abb. 149: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Cyclohexenon.

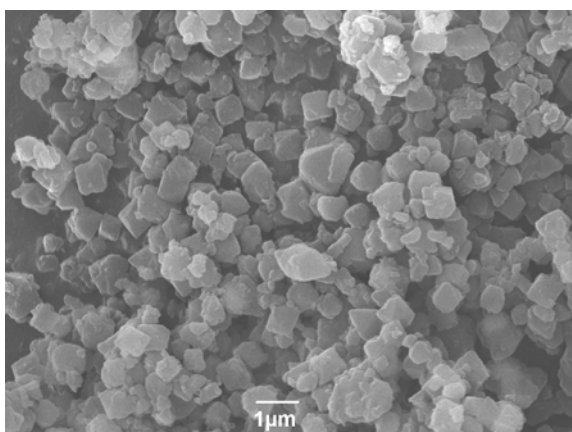


Abb. 150: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Citral.

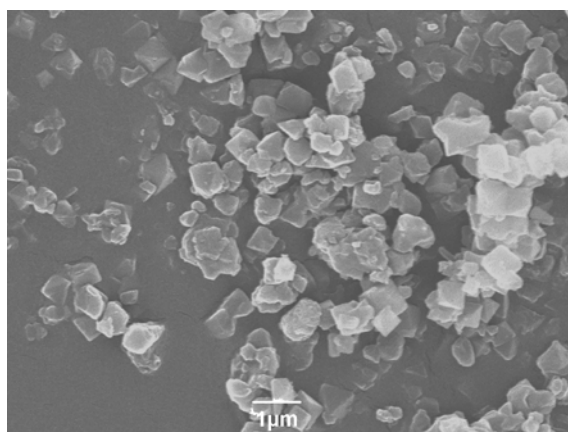


Abb. 151: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB nach 16 Stunden Katalyse von Zimtaldehyd.

5. Ergebnisse und Diskussion

In jeder rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme von (Cr)MIL-101 + Pd-Phen-Salen SIB zeigen sich nach erfolgter Katalyse überwiegend noch die Oktaeder des Wirts. Wie in den beiden anderen Proben zuvor zeigen sich auch Agglomerate von kleineren Partikeln und Kristallite mit unbekannter Struktur, die durch das fortdauernde Zermahlen durch Rühren während der Katalyse entstanden sind. Anzeichen von oberflächlich abgelagertem Salen oder Palladium lassen sich keine beobachten, was durch EDX-Analysen bestätigt wird.

In der Zusammenfassung der Charakterisierungs-Ergebnisse lässt sich somit feststellen, dass die Immobilisierung von Pd-Salenen nach der "ship-in-a-bottle"-Methode erfolgreich war, die Bindung zwischen Salen und Wirt jedoch labil ist. Die Struktur des (Cr)MIL-101 bleibt während der Immobilisierung erhalten, die Abbauprodukte des Salens lassen sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmen.

5.5.7. Katalytische Hydrierungen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Aldehyden

Die Diagramme in Abb. 152 und 153 zeigen den Umsatz-Zeit-Verlauf für die gewählten Modellsubstanzen bei deren Hydrierung an immobilisiertem Pd-en-Salen in (Cr)MIL-101 bei 25 °C und 2 bar Wasserstoffdruck.

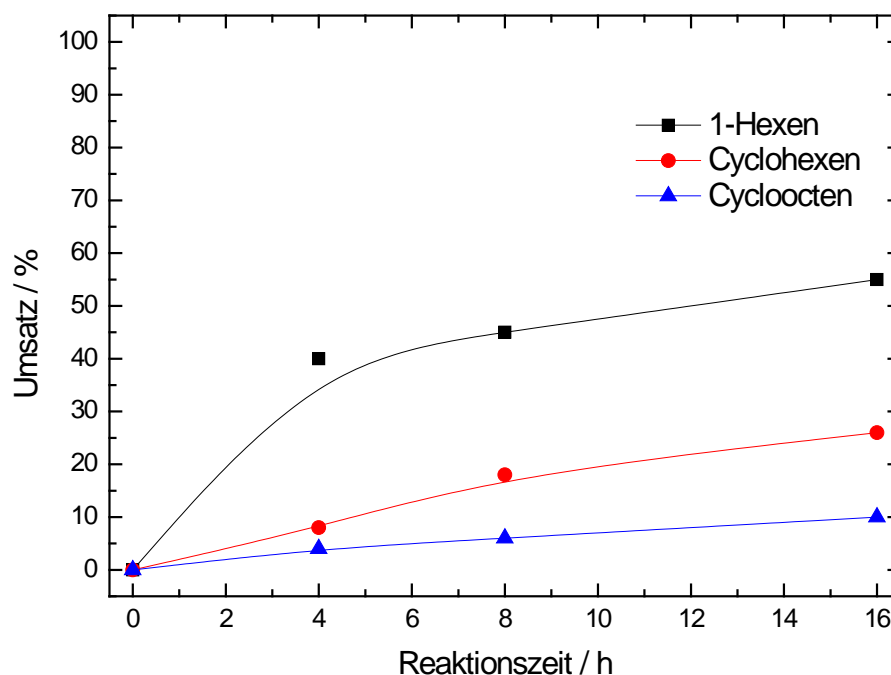


Abb. 152: Umsätze der katalytischen Hydrierung der Alkene mit immobilisiertem Pd-en-Salen ($T = 25\text{ °C}$, $p_{\text{H}_2} = 2\text{ bar}$).

5. Ergebnisse und Diskussion

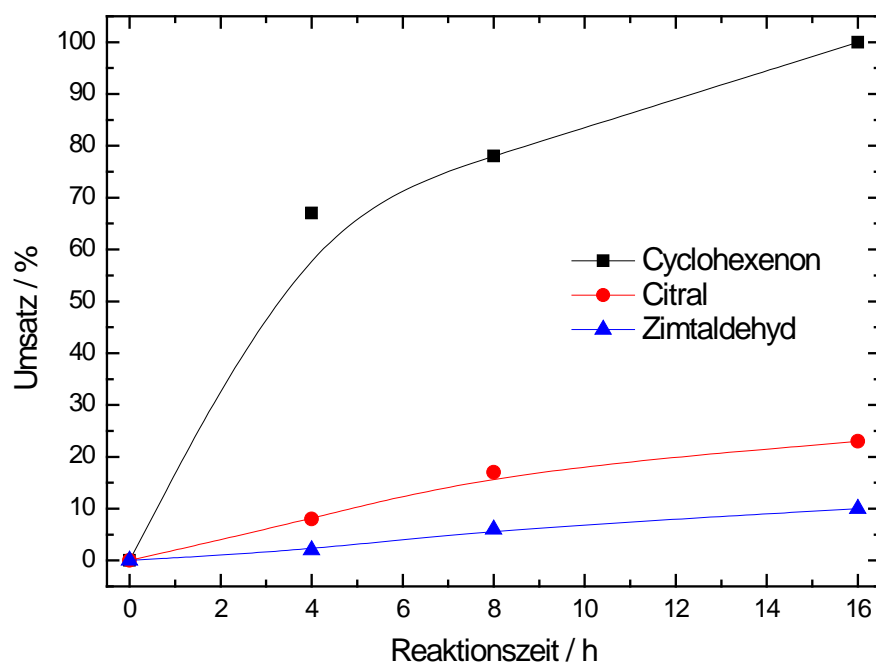


Abb. 153: Umsätze der katalytischen Hydrierung der ungesättigten Aldehyde mit immobilisiertem Pd-en-Salen.

Wie aus den Diagrammen in Abb. 152 und 153 deutlich wird, zeigen sich klare Aktivitätsunterschiede der Katalysatoren bei Variation der Edukte. Während 1-Hexen und Cyclohexenon sehr gut umgesetzt werden, ist die Aktivität für Cyclohexen, Cycloocten, Citral und Zimtaldehyd deutlich schlechter. Die Öffnungen der Käfige innerhalb des Wirts sind ausreichend groß, sodass sterische Gründe ausscheiden. Wie die UV/Vis-Spektren belegen (vgl. Kap. 5.5.4.), verändert sich der Katalysator im Verlauf der Reaktion. Die einhergehende Veränderung ist augenscheinlich auch ursächlich für die mit der Zeit immer niedriger werdende Aktivität. Ob nun die eingesetzten Edukte für die Desaktivierung des Katalysators verantwortlich sind (z. B. durch Veränderung der Koordinationsumgebung des Palladiums im Salen) oder das Salen ausgewaschen wird, kann nicht endgültig geklärt werden. Die Versuche, den Katalysator in der gleichen Reaktion ein zweites Mal einzusetzen, ergeben nach 16 Stunden im Wiederholungsversuch noch Umsätze von 42 % an 1-Hexen und 30 % an Cyclohexenon. Die anderen Modellsubstanzen werden nicht mehr hydriert. Wird der Katalysezyklus ein drittes Mal durchlaufen, ist auch bei 1-Hexen und Cyclohexenon kein Umsatz mehr zu beobachten.

Die Umsätze der Hydrierung der Modellsubstanzen mit (Cr)MIL-101 + Pd-RR-Salen SIB als Katalysator sind in Abb. 154 und 155 dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

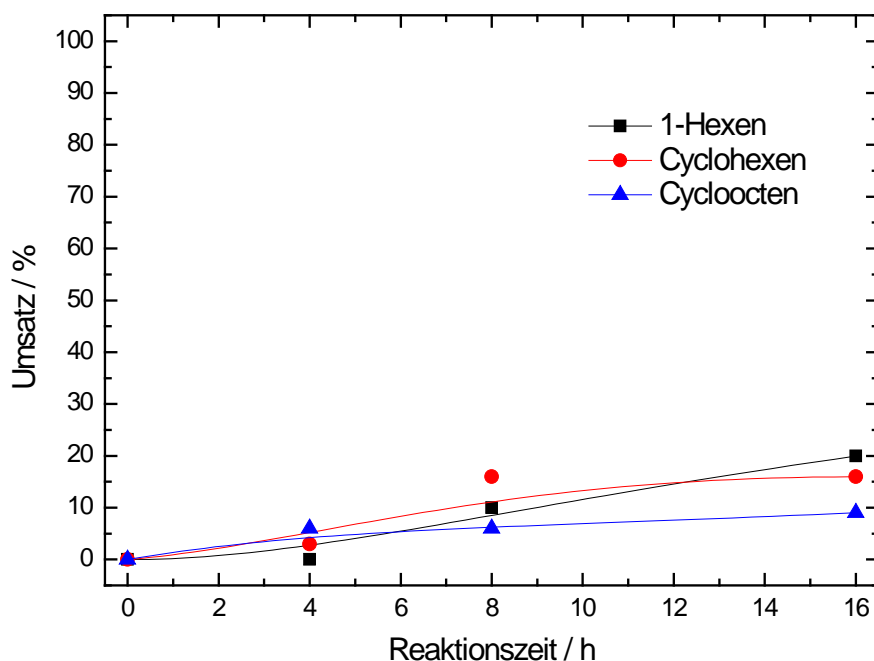


Abb. 154: Umsätze der katalytischen Hydrierung der eingesetzten Alkene mit immobilisiertem Pd-RR-Salen.

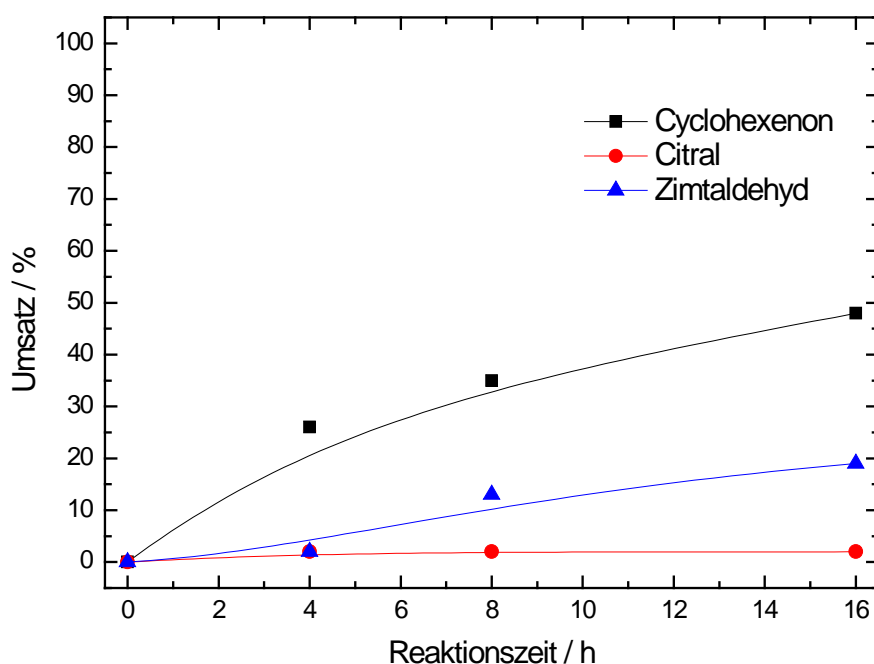


Abb. 155: Umsätze der katalytischen Hydrierung der eingesetzten ungesättigten Aldehyde mit immobilisiertem Pd-RR-Salen.

Wie aus Abb. 154 zu erkennen ist, zeigt der eingesetzte Katalysator nur eine geringe Aktivität bei der Hydrierung der eingesetzten Alkene. Ein maximaler Umsatz von 20 % an 1-Hexen, 17 % an Cyclohexen und 10 % an Cycloocten werden nach 16 Stunden erreicht. Bei der ersten Wiederholung erzielt der Katalysator jedoch fast die gleichen Umsätze nach 16

5. Ergebnisse und Diskussion

Stunden, die Umsätze betragen 19 % an 1-Hexen, 15 % an Cyclohexen und 7 % an Cycloocten. Die Hydrierung der ungesättigten Aldehyde, vgl. Abb. 155, ergibt einen maximalen Umsatz von 50 % nach 16 Stunden an Cyclohexanon, 19 % an Zimtaldehyd und 2 % an Citral. Auch im Falle der Aldehyde zeigt der Katalysator im ersten Wiederholungsversuch noch Aktivität, nach 16 Stunden werden 10 % an Cyclohexanon und 8 % an Zimtaldehyd umgesetzt. Lediglich Citral, das auch im ersten Versuch kaum hydriert wurde, zeigt keinen Umsatz mehr. Im zweiten Wiederholungsversuch zeigt sich bei allen eingesetzten Aldehyden keine Katalysatoraktivität mehr. Es ist somit auch im Falle von immobilisiertem Pd-RR-Salen davon auszugehen, dass sich das Salen über die Zeit hinweg in eine katalytisch inaktive Form umwandelt oder ausgewaschen wird, augenscheinlich jedoch mit einer geringeren Rate, als dies beim immobilisierten Pd-en-Salen der Fall ist.

In den Abb. 156 und 157 sind die Umsatz-Zeit-Verläufe für das immobilisierte Pd-Phen-Salen dargestellt.

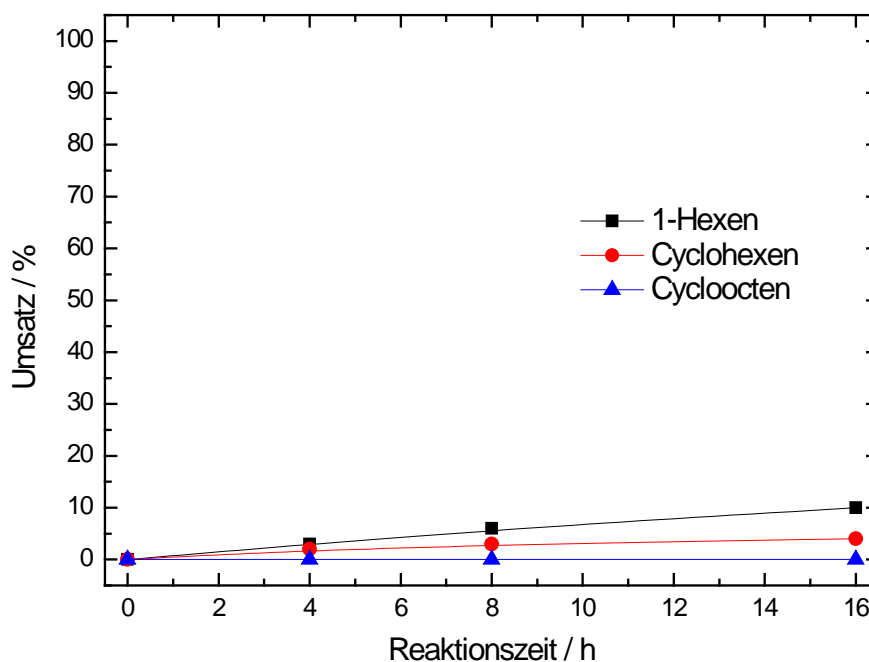


Abb. 156: Umsätze der katalytischen Hydrierung der Alkene mit immobilisiertem Pd-Phen-Salen.

Wie aus Abb. 156 hervorgeht, zeigt immobilisiertes Pd-Phen-Salen nach 16 Stunden bei den eingesetzten Alkenen einen maximalen Umsatz von 10 % an 1-Hexen. Der Umsatz an Cyclohexen beträgt 4 %, Cycloocten wird nicht hydriert. Im Wiederholungsversuch zeigt sich kein Umsatz mehr, sodass auf eine weitere Wiederholung verzichtet wurde. In Abb. 157 sind die Ergebnisse der eingesetzten Aldehyde mit Wasserstoff an immobilisiertem Pd-Phen-Salen

5. Ergebnisse und Diskussion

dargestellt. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Salenen, die jeweils an Cyclohexenon den größten Umsatz zeigen, liefert das Pd-Phen-Salen den größten Umsatz an Zimtaldehyd mit 50 %. Der Umsatz an Cyclohexenon beträgt 10 % und an Citral 2 %, jeweils nach 16 Stunden. Dabei zeigt sich, dass der Endumsatz bereits nach 8 Stunden erreicht wird und der Katalysator danach inaktiv ist, d. h. der Umsatz nicht weiter zunimmt. Damit lässt sich auch erklären, warum im Wiederholungsversuch keine Umsetzung des Eduktes mehr beobachtet wird. Der Katalysator scheint sich im Zeitrahmen zwischen 4 und 8 Stunden Reaktionsdauer zu desaktivieren oder ausgewaschen zu werden.

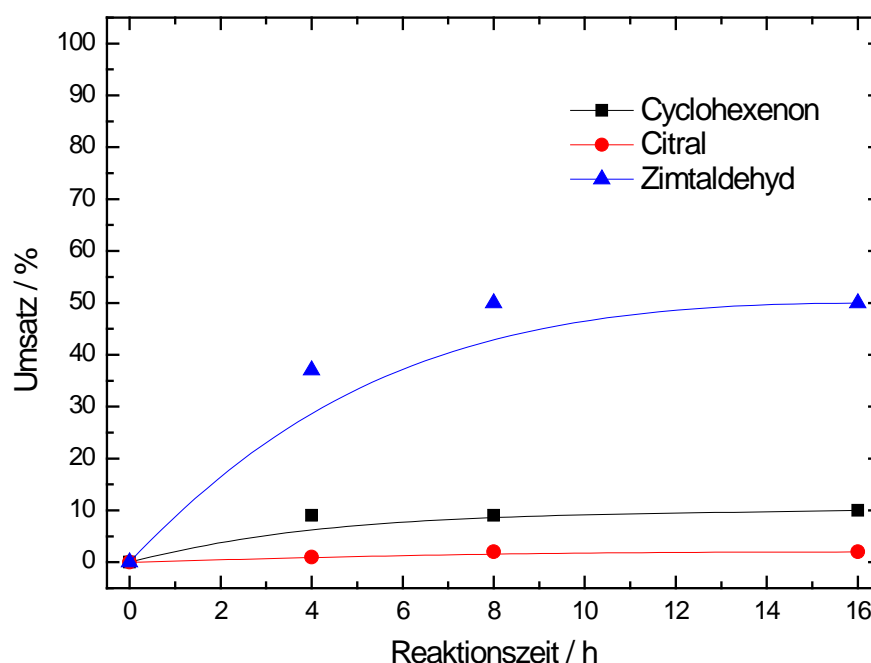


Abb. 157: Umsätze der katalytischen Hydrierung der eingesetzten Alkene mit immobilisiertem Pd-Phen-Salen.

Die Vergleichsmessungen mit Pd/ γ -Al₂O₃ (5 Gew.-% Pd, Merck) und Pd/C (10 Gew.-% Pd, Sigma-Aldrich) ergaben quantitative Umsätze für 1-Hexen, Cyclohexen, Cycloocten und Cyclohexenon nach 4 Stunden. Zimtaldehyd wurde nach 8 Stunden vollständig hydriert, Citral nach 16 Stunden.

Beim Einsatz der reinen Salene Pd-en-Salen und Pd-RR-Salen in der Hydrierung zeigte sich keinerlei Umsatz. Es ist davon auszugehen, dass sich die gewählten Salene im Lösungsmittel Toluol nicht ausreichend lösen.

In der Zusammenfassung der Katalyseexperimente lässt sich festhalten, dass die eingesetzten Katalysatoren anfangs hohe Aktivitäten aufweisen, über einen längeren Zeitraum

5. Ergebnisse und Diskussion

in der Flüssigphase jedoch nicht stabil sind. Verglichen mit den kommerziellen Pd-basierten Hydrierkatalysatoren zeigen die in (Cr)MIL-101 immobilisierten Salene einen deutlich geringeren Umsatz.

5.6. Synthese und Gasspeicherungs-Eigenschaften von neuartigen metallorganischen Gerüstverbindungen

5.6.1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der organischen Linker

5.6.1.1. Dimethyl-2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

Abb. 158 und 159 zeigen die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren von Dimethyl-2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat.

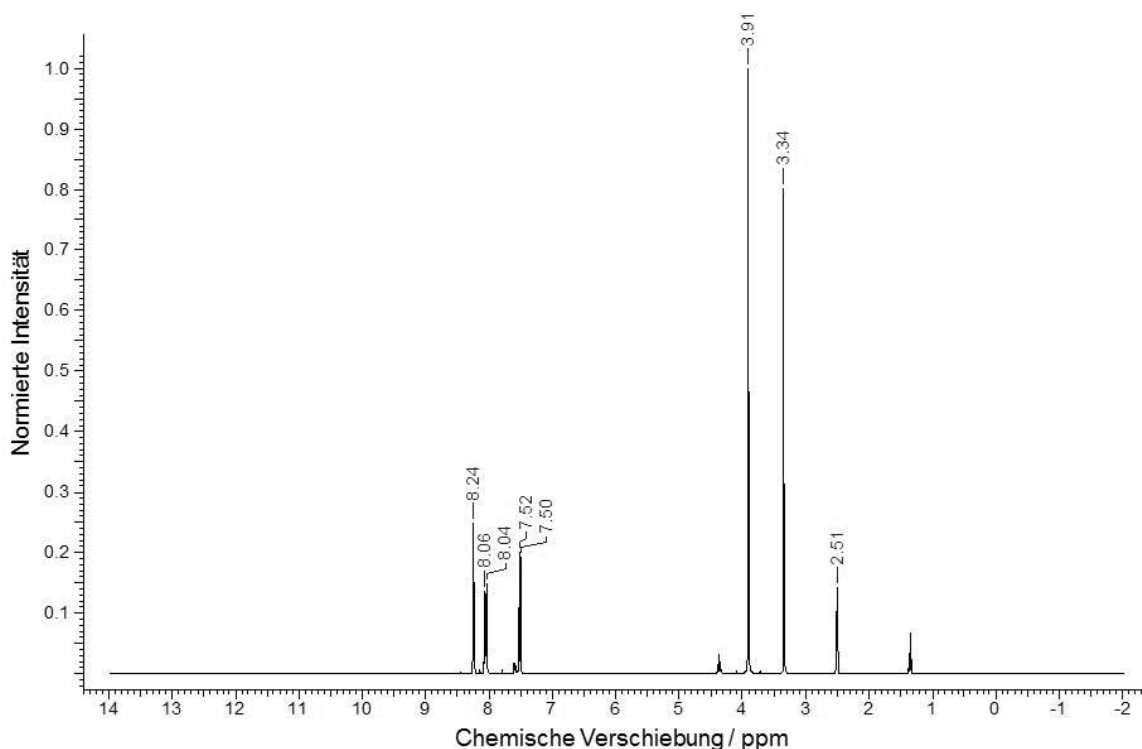


Abb. 158: ^1H -NMR-Spektrum von Dimethyl-2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,51$ (DMSO), $\delta = 3,34$ (H_2O), $\delta = 3,91$ (s, 6H, $-\text{COOCH}_3$), $\delta = 7,51$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,05$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,24$ (s, 2H, Ar-H)

Beim Vergleich mit der Referenzsubstanz 2-Bromo-methylbenzoat [130] lassen sich gute Übereinstimmungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erkennen. Im Bereich der aromatischen Protonen ergibt sich die erwartete Signalaufspaltung zu einem Singulett und 2 Dupletts. Die Signale im ^{13}C -NMR spiegeln die Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome

5. Ergebnisse und Diskussion

im aromatischen Bereich wieder. Die an den Methylgruppen gebundenen Protonen der Ester-Gruppe erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 3,91 ppm. Das Signal des Methyl-Kohlenstoffatoms erscheint bei $\delta = 52,63$ ppm. Des Weiteren findet sich im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum noch ein Signal bei $\delta = 164,63$ ppm, welches dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Ester-Funktion zugeordnet werden kann.

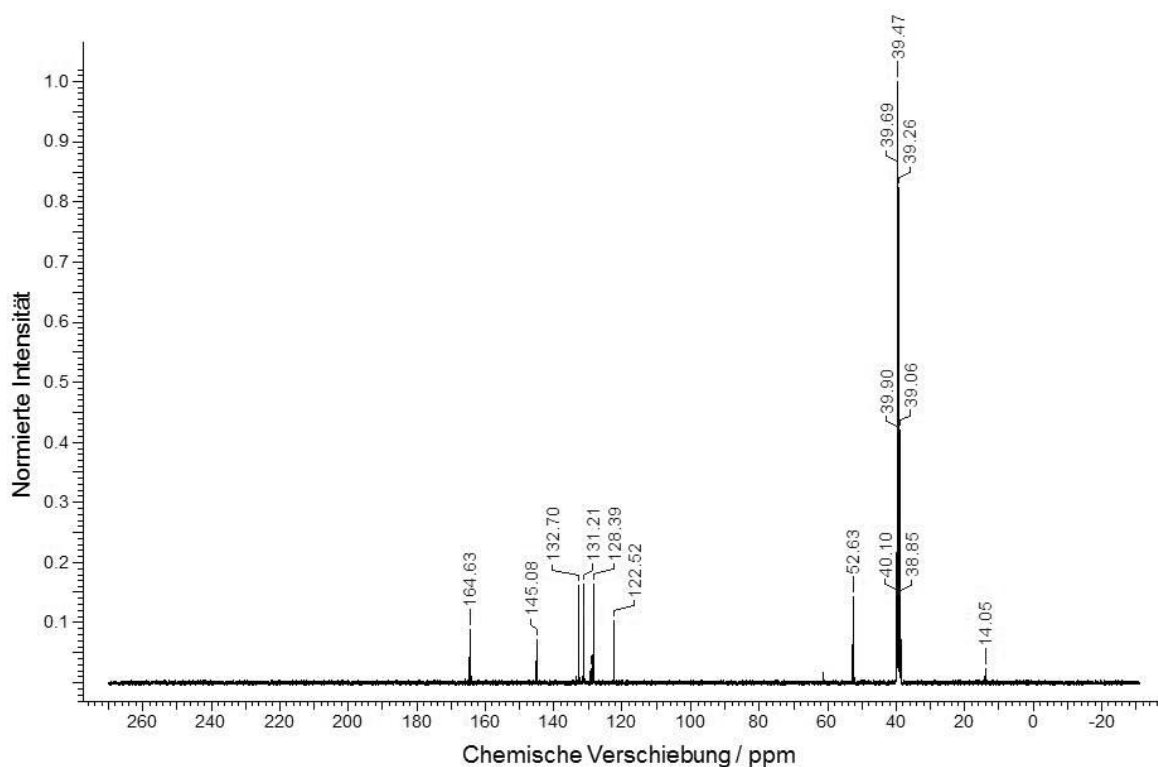


Abb. 159: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Dimethyl-2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 39,5$ (m, DMSO), $\delta = 52,63$ ($-\text{OCH}_3$), $\delta = 122 - 145$ ppm (Ar-C), $\delta = 164,63$ ($-\text{COOH}$).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.1.2. 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

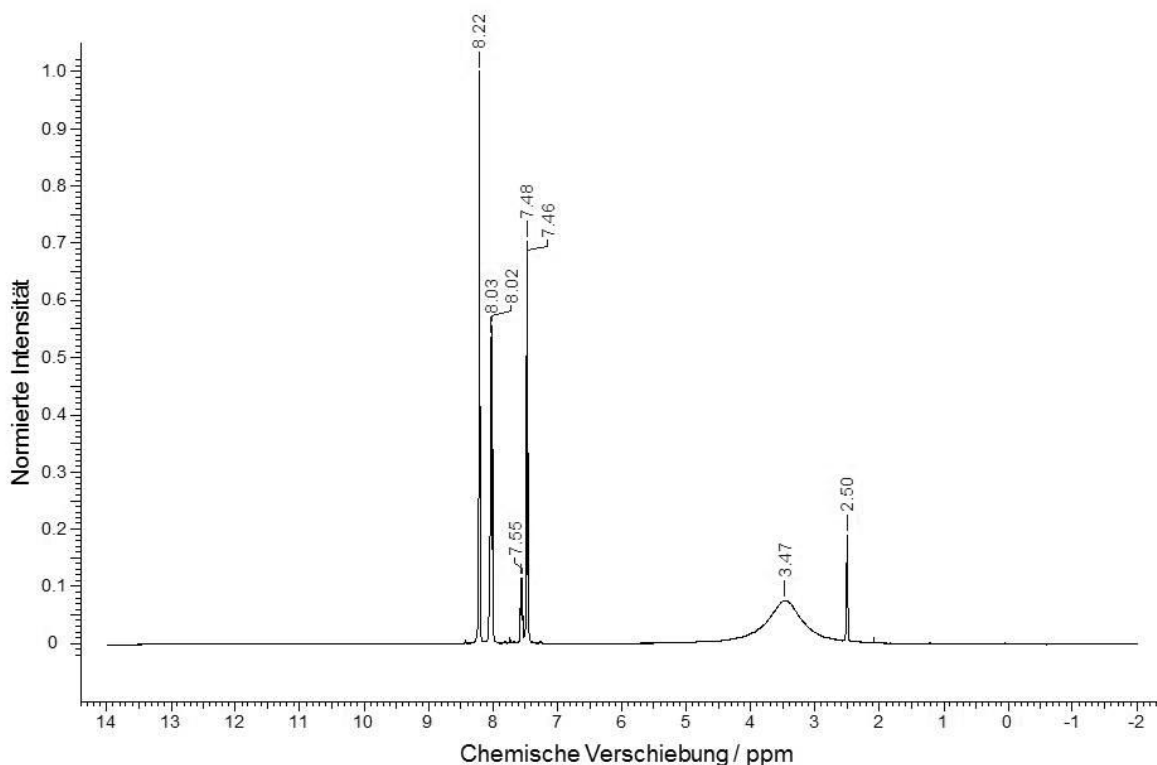


Abb. 160: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,50$ (DMSO), $\delta = 3,47$ (H_2O), $\delta = 7,47$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,03$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,22$ (s, 2H, Ar-H)

Basierend auf den chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Ester-Vorstufe ergibt sich das erwartete Bild nach dem Verseifen zur Säure. Sowohl im ^1H - (vgl. Abb. 160) als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Abb. 161) verschwindet der Peak, der die Methyl-Protonen bzw. das Methyl-Kohlenstoffatom widerspiegelt. Kleinere Mengen an Verunreinigungen sind im ^1H -NMR-Spektrum nicht umgesetztem Dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat zuzuordnen.

5. Ergebnisse und Diskussion

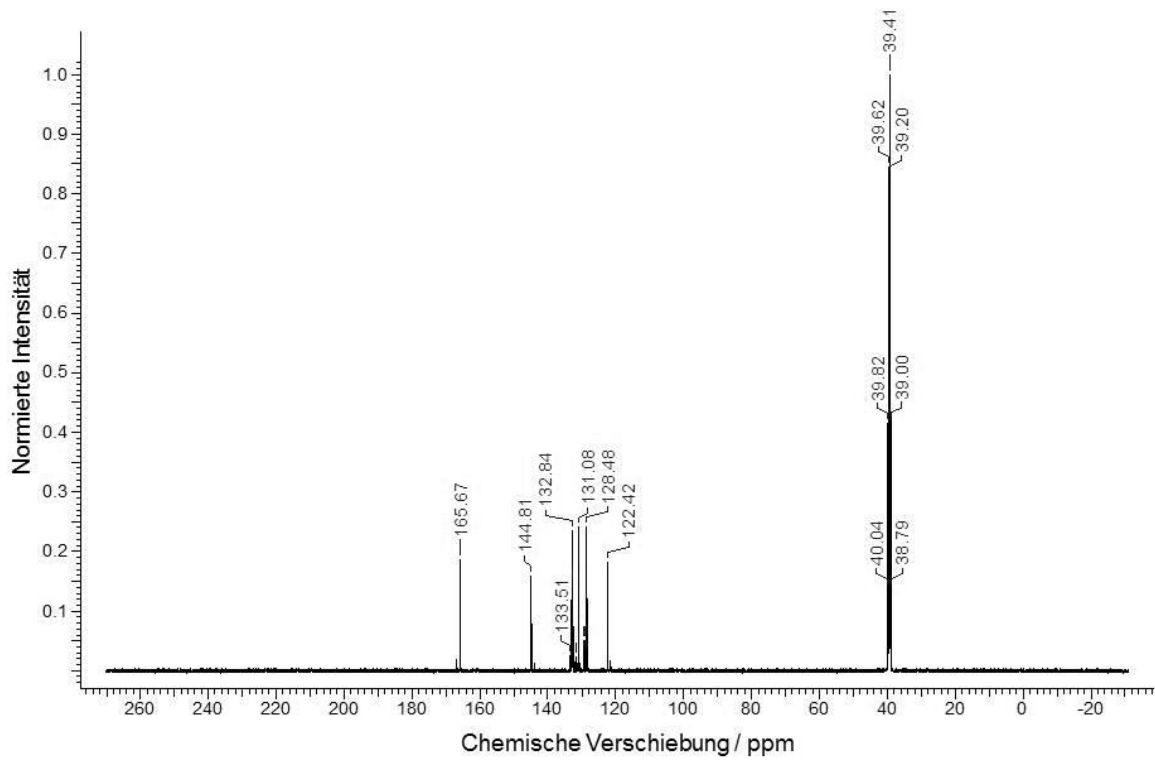


Abb. 161: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 39,4$ (m, DMSO), $\delta = 122 - 145$ ppm (Ar-C), $\delta = 165,67$ (-COOH).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.1.3. Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

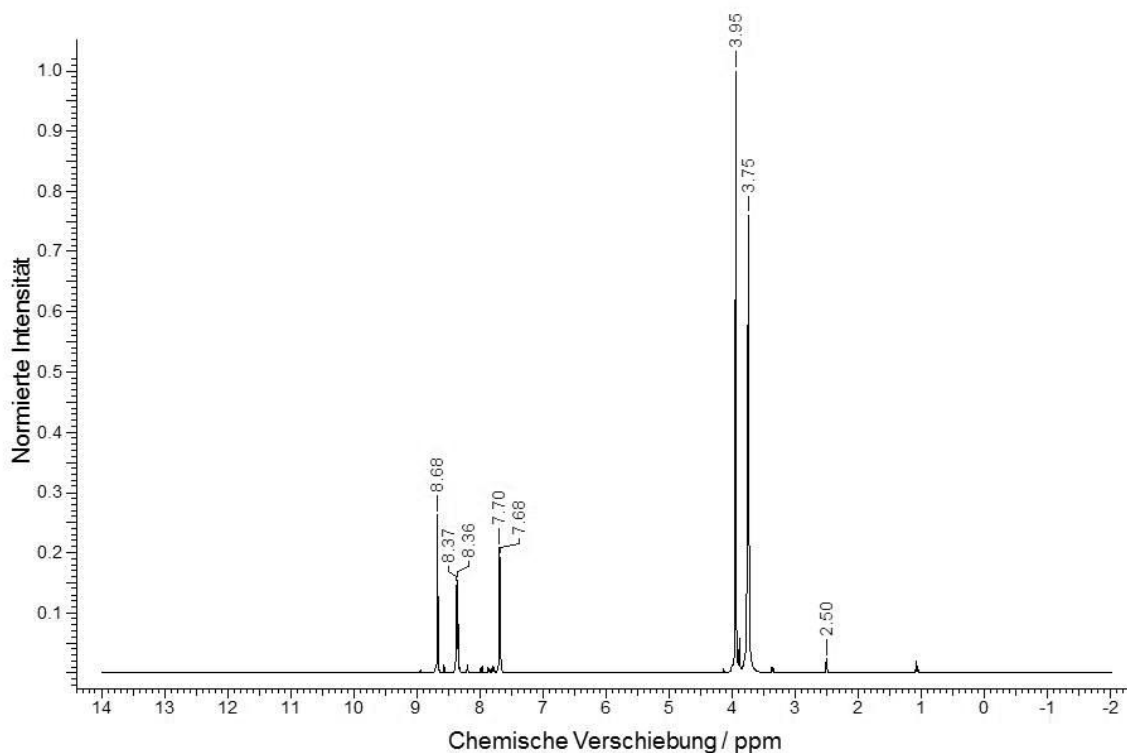


Abb. 162: ^1H -NMR-Spektrum von Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,50$ (DMSO), $\delta = 3,75$ (H_2O), $\delta = 3,95$ (s, 6H, $-\text{COOCH}_3$), $\delta = 7,69$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,37$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,68$ (s, 2H, Ar-H)

Der Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat aus den Abb. 162 und 163 mit denen der Referenzsubstanz 2-Nitromethylbenzoat [130] zeigt deutliche Übereinstimmungen. Die Aufspaltung der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten zwei Dupletts sowie ein Singulett, das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten sechs Signale der aromatischen Kohlenstoffatome. Die Signale der an den Methylgruppen gebundenen Protonen bzw. des Methyl-Kohlenstoffatoms zeigen sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3,95$ (^1H) bzw. 52,90 (^{13}C) ppm. Das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms besitzt eine chemische Verschiebung von $\delta = 164,16$. Kleinere Verunreinigungen stammen von nicht umgesetztem Edukt.

5. Ergebnisse und Diskussion

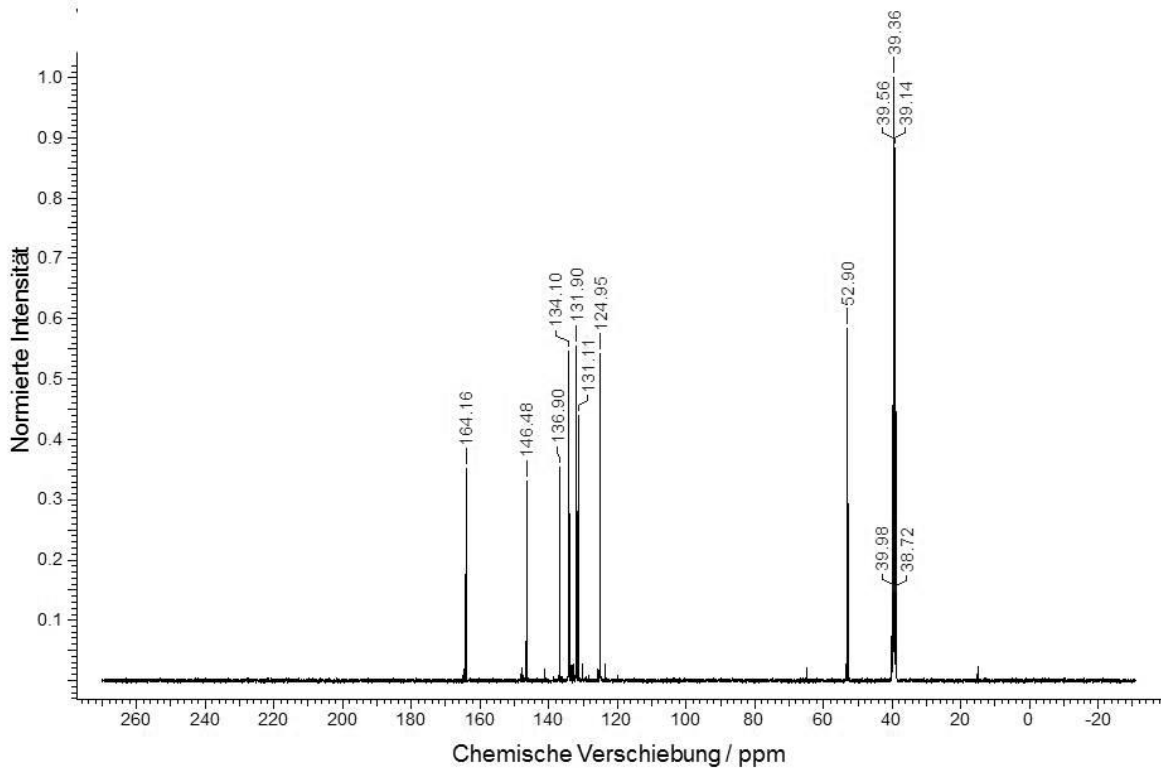


Abb. 163: ^{13}C -NMR-Spektrum von Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 39,36$ (m, DMSO), $\delta = 52,90$ (-OCH₃), $\delta = 124,95 - 146,48$ ppm (Ar-C), $\delta = 164,16$ (-COOH).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.1.4. 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

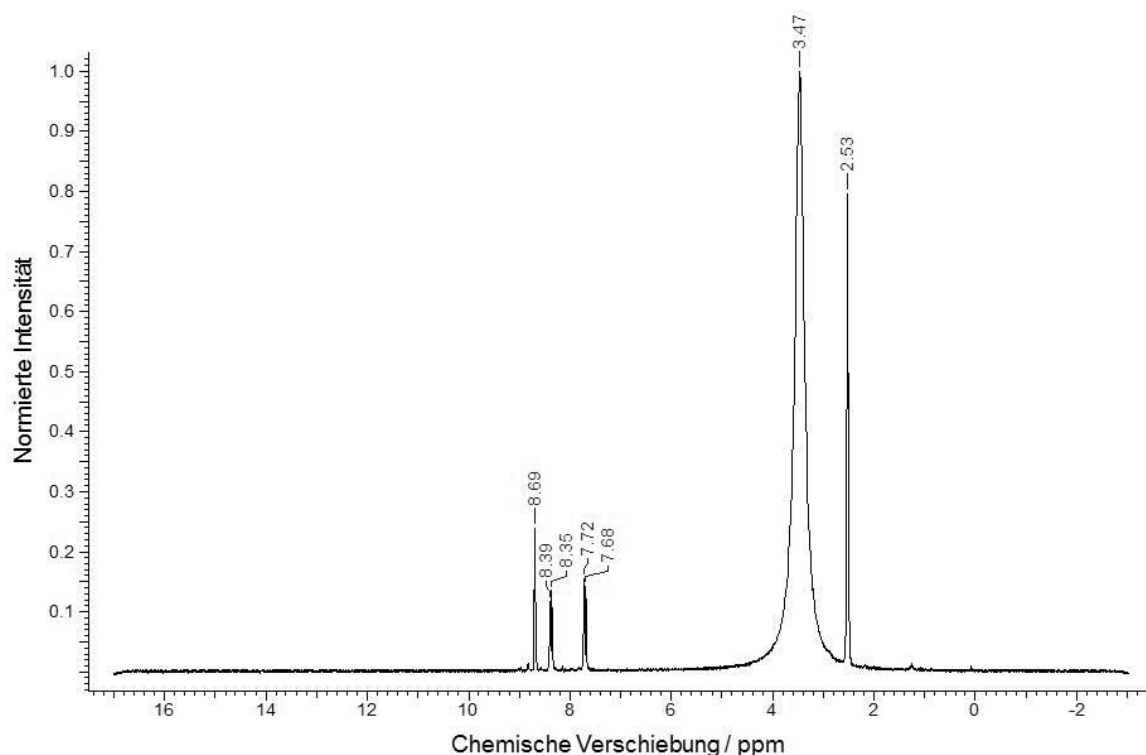


Abb. 164: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,53$ (DMSO), $\delta = 3,47$ (H_2O), $\delta = 7,70$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,37$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 8,69$ (s, 2H, Ar-H)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Linkers 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure sind in den Abb. 164 und 165 wiedergegeben. Die Verseifung des Esters führte zu den erwarteten Spektren, in denen jeweils die Signale der Methyl-Protonen bzw. das des Methyl-Kohlenstoffatoms verschwunden sind. Alle anderen Signale können eindeutig zugeordnet werden. Auch nach dem Verseifen zeigen sich noch kleinere Mengen an Edukt, diese sind jedoch so gering, dass sie im Weiteren nicht stören.

5. Ergebnisse und Diskussion

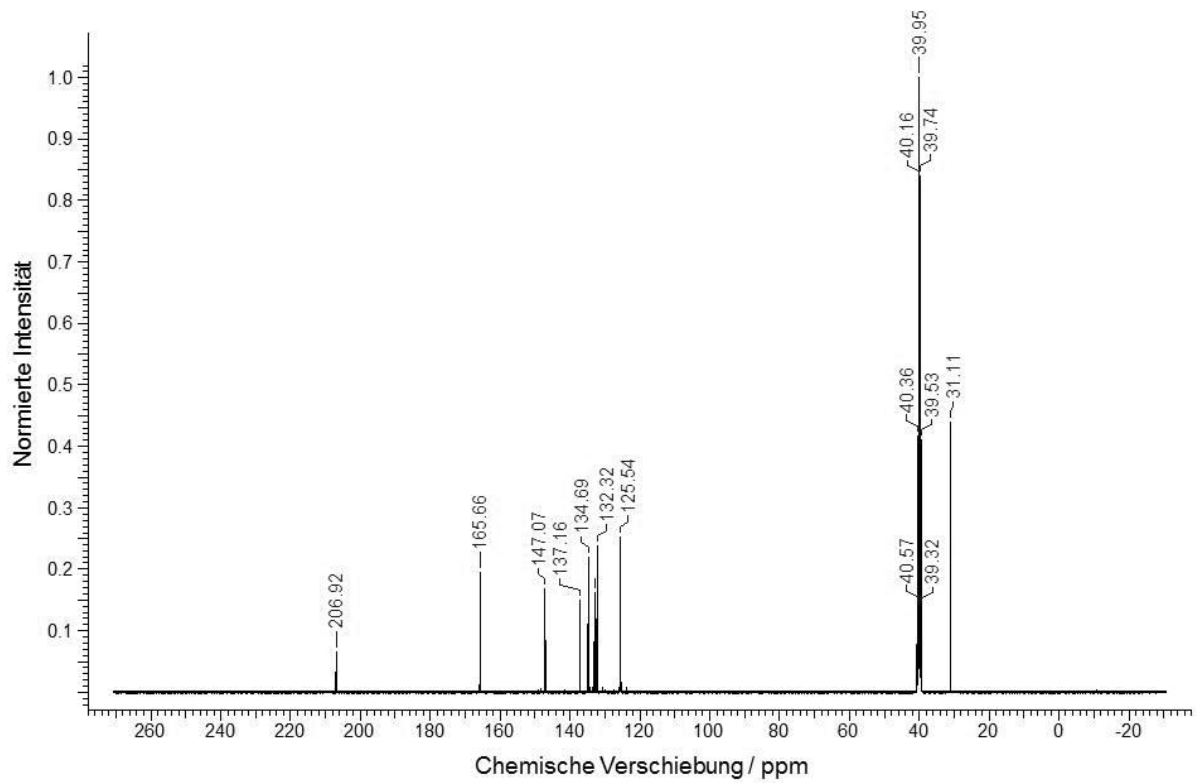


Abb. 165: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 39,95$ (m, DMSO), $\delta = 52,63$ ($-\text{OCH}_3$), $\delta = 125,54 - 147,07$ ppm (Ar-C), $\delta = 165,66$ ($-\text{COOH}$) sowie Spuren von Aceton.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.1.5. Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

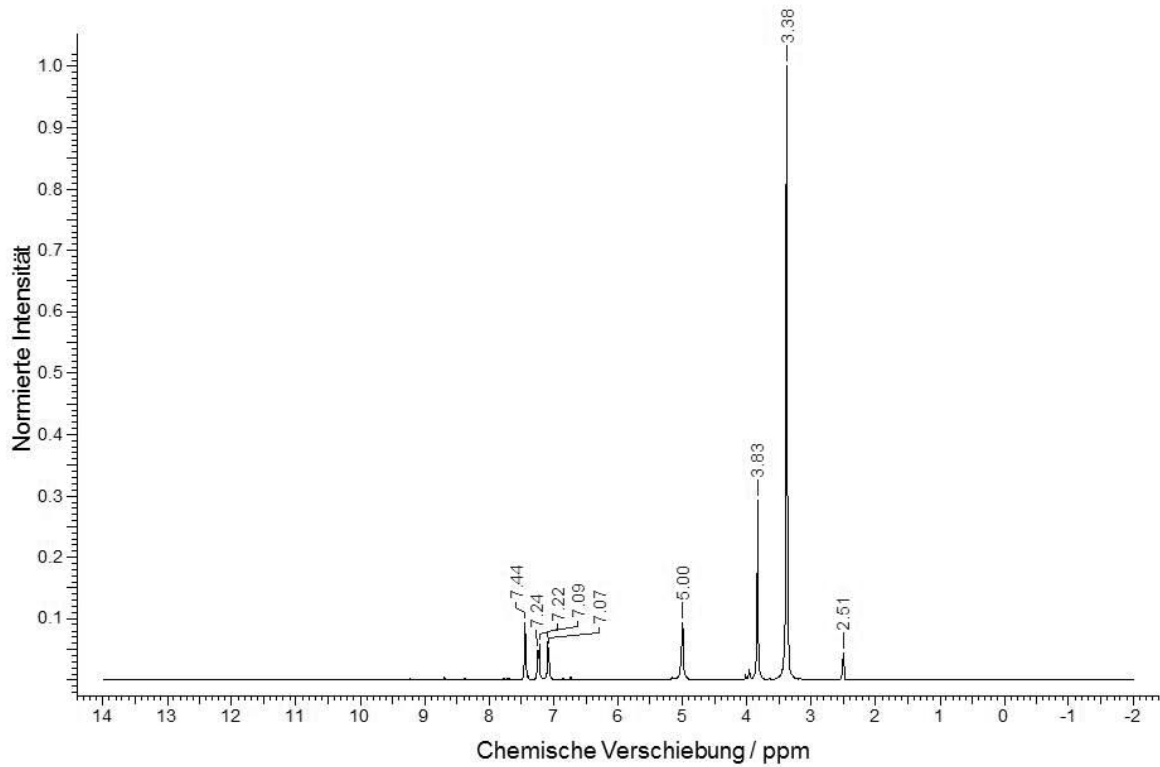


Abb. 166: ^1H -NMR-Spektrum von Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,51$ (DMSO), $\delta = 3,38$ (H_2O), $\delta = 3,83$ (s, 6H, $-\text{COOCH}_3$), $\delta = 5,00$ (s, 2H, $-\text{NH}_2$), $\delta = 7,08$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 7,23$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 7,44$ (s, 2H, Ar-H)

5. Ergebnisse und Diskussion

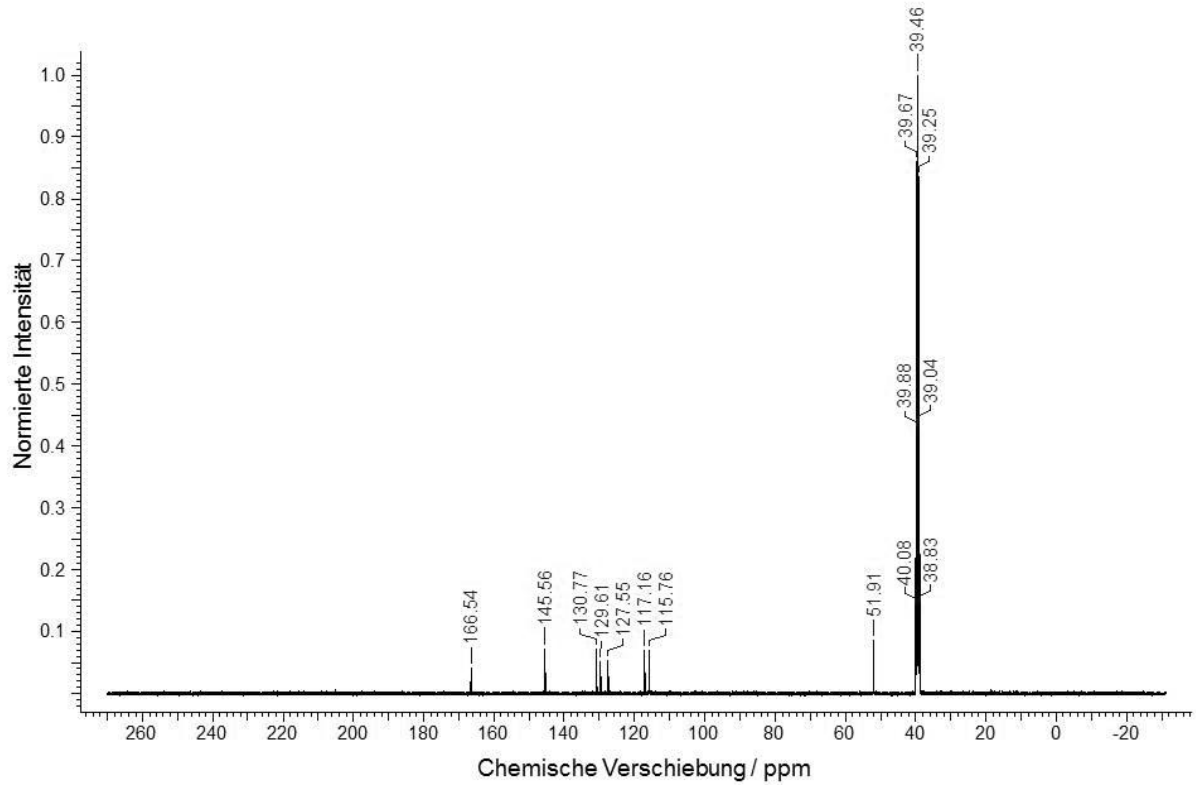


Abb. 167: ^{13}C -NMR-Spektrum von Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 39,46$ (m, DMSO), $\delta = 51,91$ ($-\text{OCH}_3$), $\delta = 115,76 - 145,56$ ppm (Ar-C), $\delta = 166,54$ ($-\text{COOH}$).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.1.6. 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

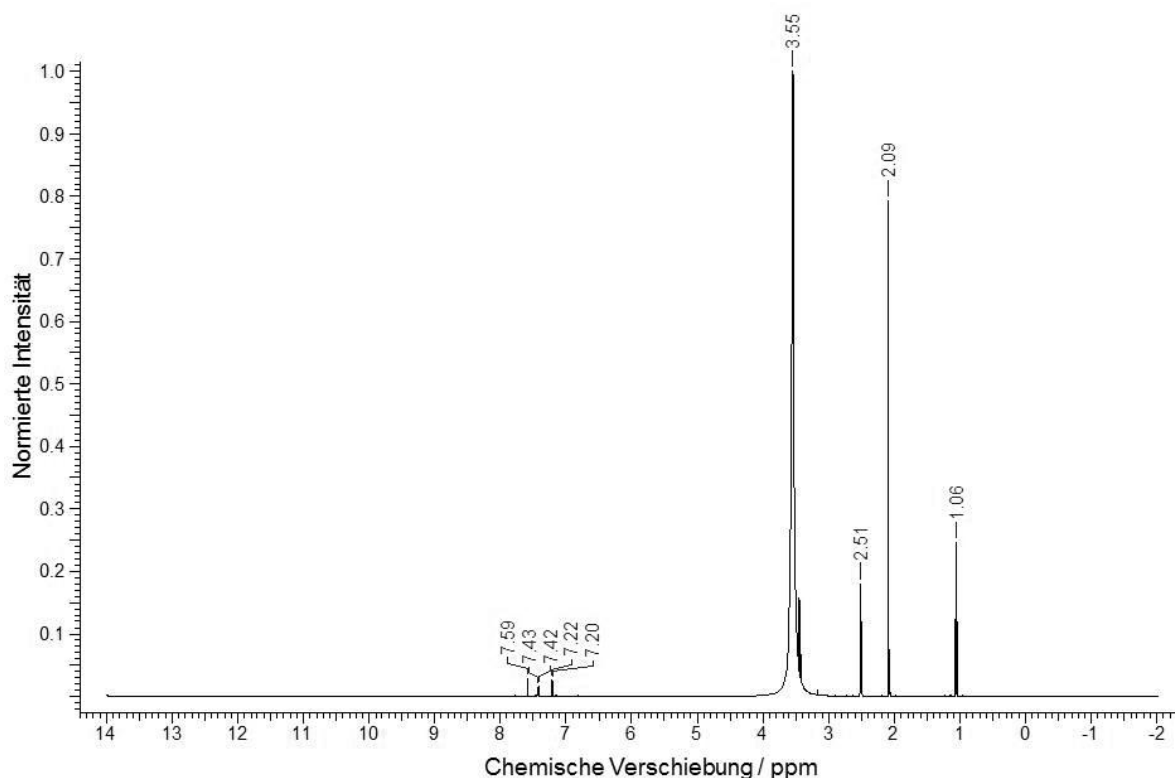


Abb. 168: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 1,06$ (unbekannte Verunreinigung), $\delta = 2,51$ (DMSO), $\delta = 3,55$ (H_2O), $\delta = 7,21$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 7,43$ (d, 2H, Ar-H), $\delta = 7,59$ (s, 2H, Ar-H) sowie Verunreinigungen von Aceton.

Aufgrund der nur äußerst geringen Löslichkeit von 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure wird auf die Messung eines ^{13}C -NMR-Spektrums verzichtet.

Die gemessenen ^1H - und ^{13}C -Spektren von Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat und 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure in den Abb. 166 – 168 zeigen die erwarteten Signale und chemischen Verschiebungen. Durch Vergleich mit dem Literaturspektrum von 2-Amino-methylbenzoat [130] ergeben sich deutliche Übereinstimmungen. Die Protonen im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat ergeben eine Aufspaltung in zwei Dupletts und ein Singulett; die Anzahl der aromatischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum spiegelt die Anzahl der aromatischen Kohlenstoffatome exakt wider. Die weiteren Signale im ^1H -NMR-Spektrum stammen aus den Methyl-Protonen der Estergruppe, des Lösungsmittels

5. Ergebnisse und Diskussion

DMSO sowie Verunreinigungen von Wasser und Aceton. Das Signal der Methyl-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschwindet nach Verseifung des Esters zur Säure. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat zeigen sich neben den Signalen der aromatischen Kohlenstoffatome auch die beiden des Carbonyl-Kohlenstoffs sowie des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe.

5.6.2. IR-Spektren der organischen Linker

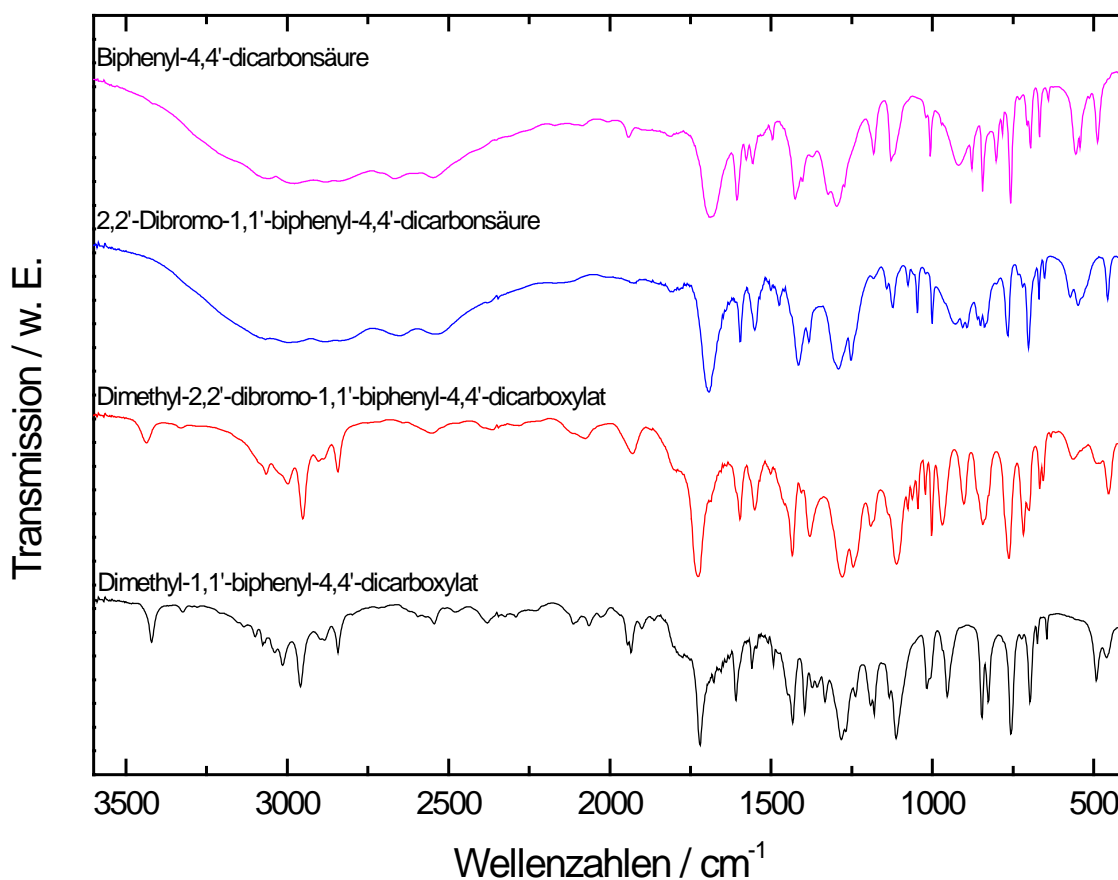


Abb. 169: IR-Spektren der einzelnen Synthesestufen von 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure sowie Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Vergleichssubstanz

In Abb. 169 sind die IR-Spektren der einzelnen Synthesestufen bis zur 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure sowie von Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (als Vergleichssubstanz) dargestellt. Innerhalb der Reihe der gemessenen Proben lassen sich keine signifikanten Änderungen erkennen, da die aromatische C-Br-Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von ca. 1050 cm⁻¹ auftreten würde, dieser Bereich jedoch bereits von einer Reihe anderer Schwingungen überlagert ist. Deutlich erkennbar ist der Schritt der Verseifung des Esters zur Carbonsäure, da die extrem breite OH-Bande praktisch alle Schwingungen im

5. Ergebnisse und Diskussion

Bereich um 3000 cm^{-1} überdeckt. Anhand der IR-Spektren lassen sich somit keine Aussagen über eine erfolgreiche Bromierung treffen, nimmt man jedoch die Ergebnisse der NMR-Messungen zu Hilfe, lässt sich auf eine erfolgreiche Synthese von 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure schließen.

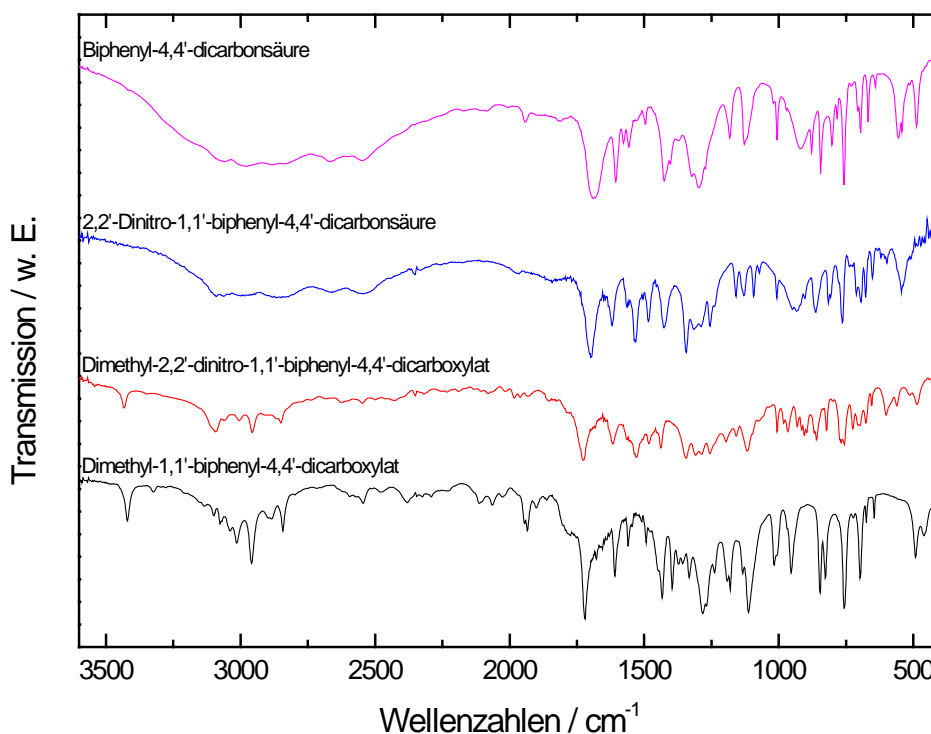


Abb. 170: IR-Spektren der einzelnen Synthesestufen von 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure sowie Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Vergleichssubstanz

Abb. 170 zeigt die IR-Spektren in der Syntheseriehe bis zur 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure sowie Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure dar. Die für die Nitro-Gruppen charakteristischen Schwingungen bei 1550 cm^{-1} (ν_{as}) und bei 1370 cm^{-1} (ν_{s}) sind schwach ausgeprägt, aber immer noch deutlich erkennbar. Somit kann, auch durch Einbeziehung der NMR-Daten, auf eine erfolgreiche Nitrierung von Dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylat geschlossen werden.

In Abb. 171 sind die IR-Spektren der jeweiligen Synthesestufen bis zur 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure sowie der Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (als Vergleichssubstanz) dargestellt. Deutlich erkennbar ist die typische NH_2 -Doppelbande (ν_{as} und ν_{s}) bei 3500 bzw. 3300 cm^{-1} . Durch die Verseifung zur Carbonsäure wird diese für Amine typische Doppelbande größtenteils von der breiten OH-Bande überlagert. Aufgrund der vorliegenden

5. Ergebnisse und Diskussion

Daten und der Ergebnisse der NMR-Spektroskopie kann von einer erfolgreichen Synthese von 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure ausgegangen werden.

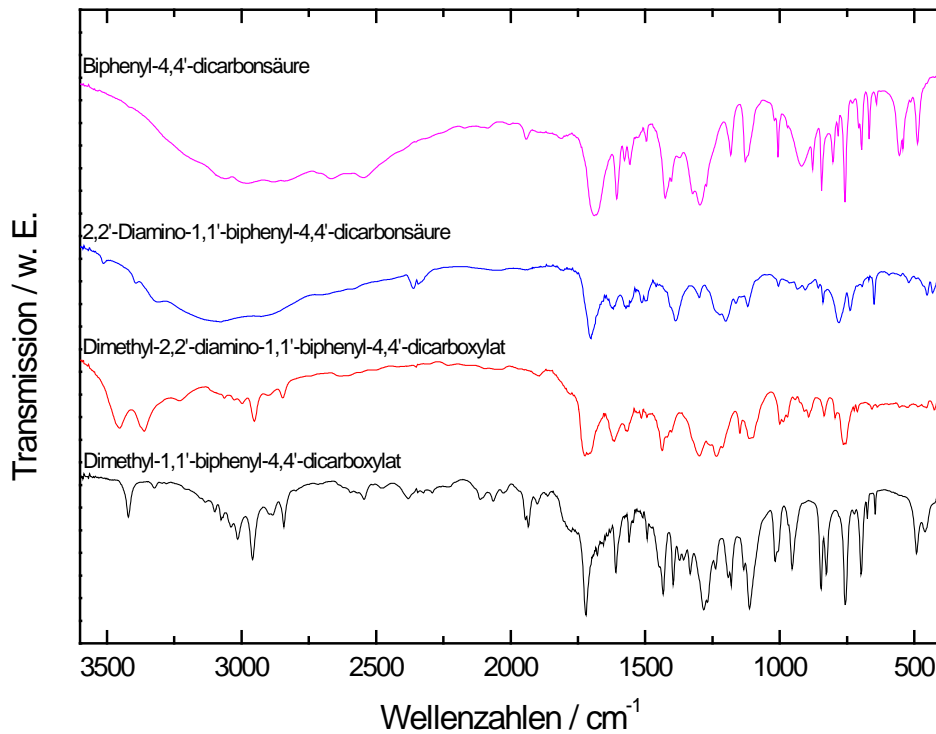


Abb. 171: IR-Spektren der einzelnen Synthesestufen von 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure sowie Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Vergleichssubstanz

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.3. Zn-basierte neuartige metallorganische Gerüstverbindungen

5.6.3.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

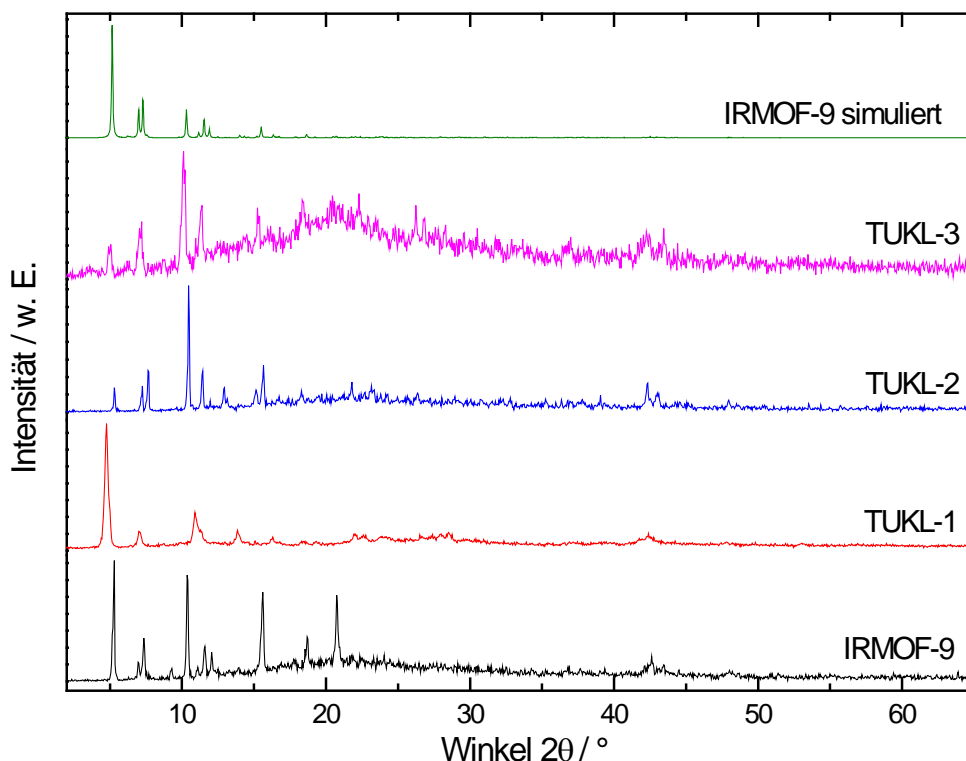


Abb. 172: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des synthetisierten IRMOF-9, seiner funktionalisierten Homologe (TUKL 1 – 3) sowie das simulierte Diffraktogramm von IRMOF-9.

Die Pulver-Diffraktogramme in Abb. 172 des synthetisierten IRMOF-9 sowie der MOFs mit funktionalisierten Phenylringen zeigen eine hohe Ähnlichkeit, sowohl untereinander als auch im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm. Charakteristisch für die Struktur sind der (011)-Reflex bei $2\theta = 5,2^\circ$ und der (200)-Reflex bei $2\theta = 10,5^\circ$. Dazwischen liegen bei $2\theta \approx 7^\circ$ die Reflexe des interpenetrierenden Gitters. Das nicht interpenetrierte Homologe IRMOF-10, welches bisher nur in geringen Ausbeuten synthetisiert werden konnte und auch nur als berechnetes Spektrum in der Literatur vorliegt [29], zeigt bei $2\theta = 7^\circ$ nur einen Reflex. Daher ist davon auszugehen, dass die interpenetrierte Struktur in allen Homologen der neuartigen metallorganischen Gerüstverbindungen entstanden ist, trotz der teilweisen Verbreiterung der Signale. Die Unterschiede im Grad der Kristallinität beruhen auf den unterschiedlichen Eigenschaften der eingesetzten Linker: Während TUKL-1 und TUKL-2, respektive 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure bzw. 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als verwendete Linker, in guter Qualität kristallisieren, ist die Synthese von TUKL-3 mit 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure als Linker deutlich

5. Ergebnisse und Diskussion

schwieriger und erbringt nicht immer die gewünschten Kristalle. Meist liegt neben den Kristallen noch eine amorphe, pulverförmige Phase vor, welche augenscheinlich im vorliegenden Diffraktogramm des TUKL-3 noch in großer Menge vorhanden ist. Das Verhältnis von Signal zu Rauschen ist deutlich schlechter als bei den anderen vermessenen Proben. Daneben zeigt sich speziell bei TUKL-1 und TUKL-3 eine Signalverbreiterung, was auf eine bereits nach kurzer Zeit im Diffraktometer beginnende Zerstörung des Kristallgefüges hinweist. Die Diffraktogramme von IRMOF-9 und TUKL-2 dagegen zeigen diese Verbreiterung erst nach einem längeren Verweilen an feuchter Luft. Die Verschiebungen der Reflexe um bis zu $0,5^\circ$ beruhen auf vorhandenem oder nicht mehr vorhandenem Lösungsmittel im Gerüst, sodass die Synthese der neuartigen metallorganischen Gerüstverbindungen als erfolgreich erachtet werden kann.

5.6.3.2. Thermogravimetrische Analyse

Die in Luft gemessenen thermogravimetrischen Analysen von TUKL 1 – 3 sind in den Abb. 173 – 175 dargestellt.

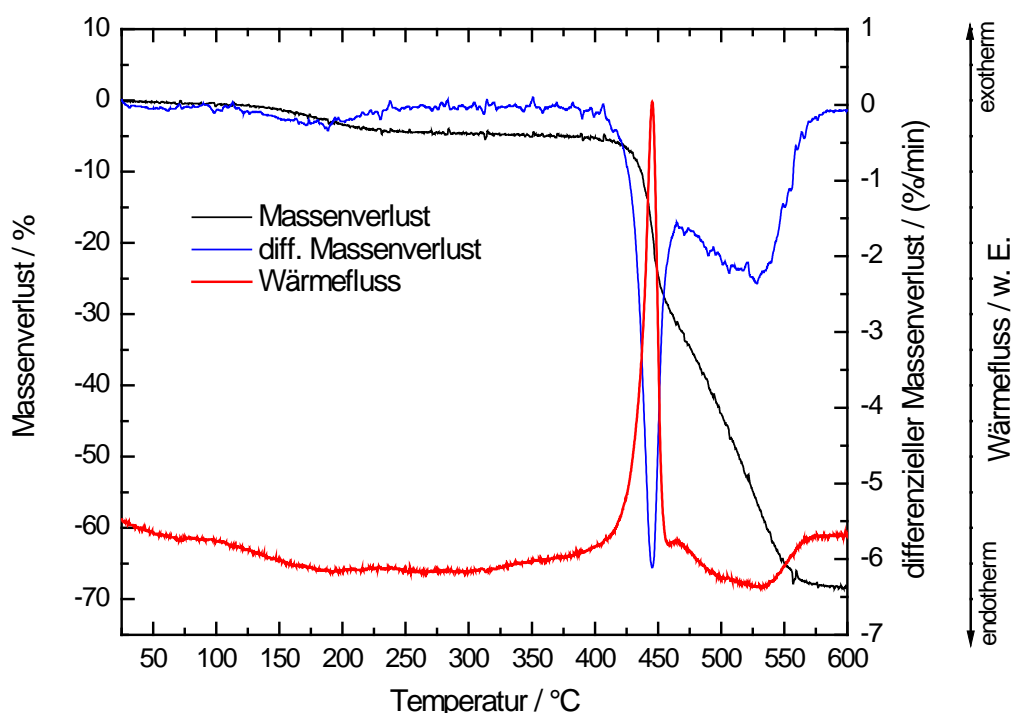


Abb. 173: Thermogravimetrische Charakterisierung von TUKL-1

5. Ergebnisse und Diskussion

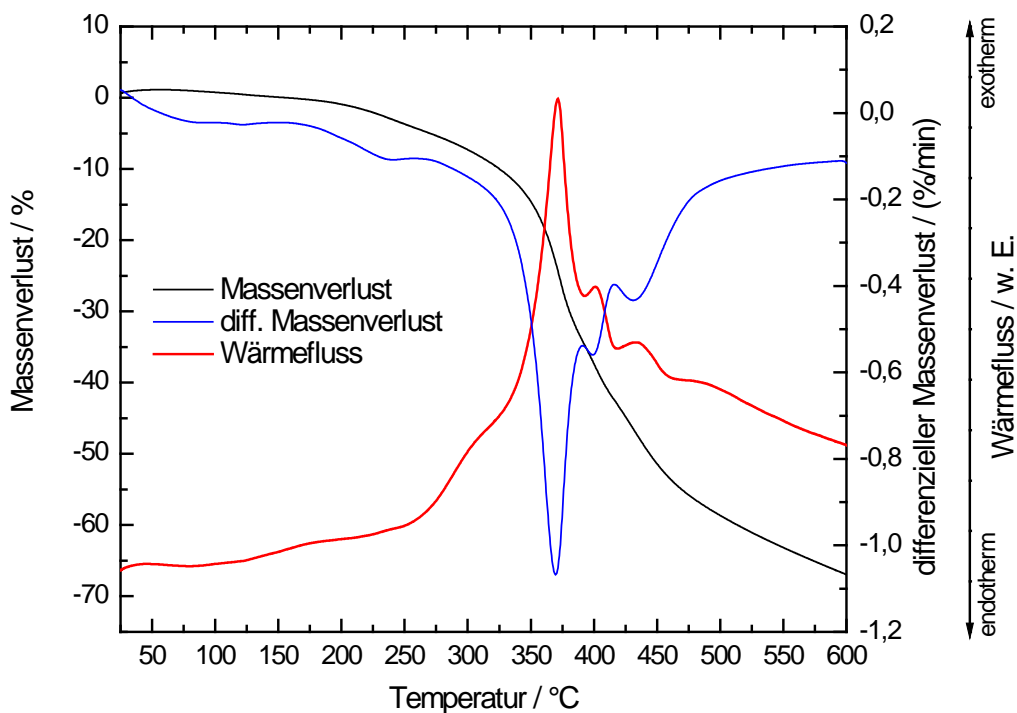


Abb. 174: Thermogravimetrische Charakterisierung von TUKL-2 [37]

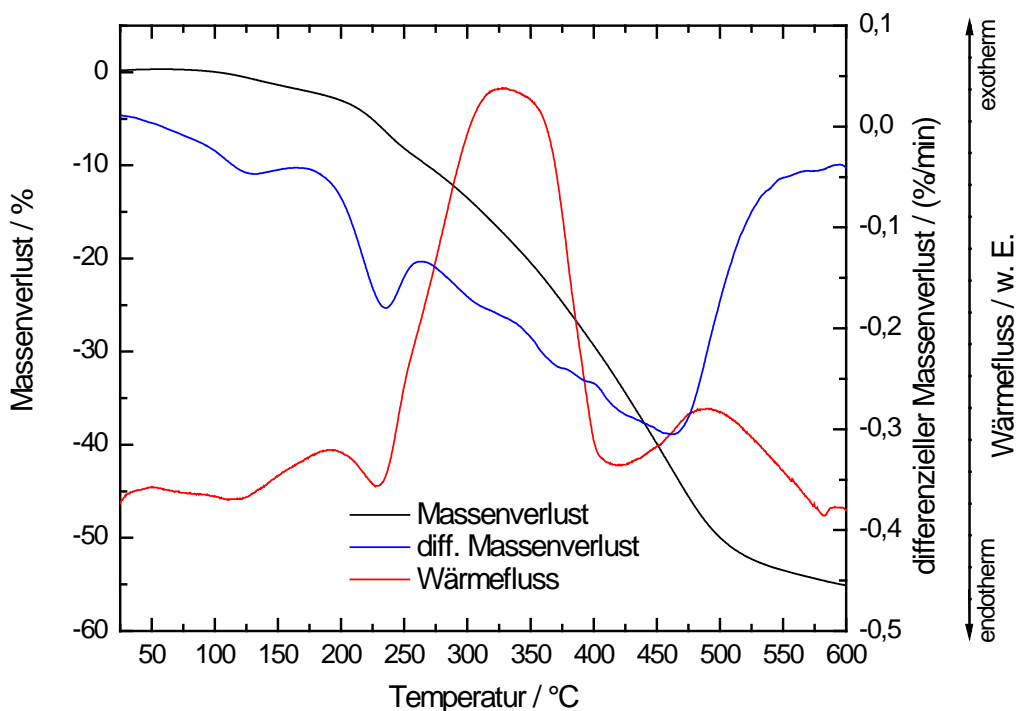


Abb. 175: Thermogravimetrische Charakterisierung von TUKL-3 [37]

Die drei neuartigen metallorganischen Gerüstverbindungen zeigen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre unterschiedliche Stabilitäten. Während TUKL-1 bis zu einer Temperatur von 400 °C stabil bleibt, zerfällt TUKL-2 bei 325 °C und TUKL-3 bereits ab 225 °C. Die weiteren

5. Ergebnisse und Diskussion

Signale bis zu einer Temperatur von 200 °C stammen von noch in den Poren eingeschlossenem Lösungsmittel. Die Signale nach dem Zerfallen der Strukturen können nicht zugeordnet werden.

5.6.3.3. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

In Tabelle 15 sind die spezifischen Oberflächen der auf IRMOF-9 basierenden neuartigen metallorganischen Gerüstverbindungen dargestellt.

Alle drei metallorganischen Gerüstverbindungen besitzen spezifische Oberflächen, die verglichen mit dem Literaturwert von IRMOF-9 so zu erwarten waren. Durch das Einbringen funktioneller Gruppen in das Gerüst war ein Verlust an spezifischer Oberfläche vorhersehbar. Allerdings fällt der Verlust an spezifischer Oberfläche bei den neuartigen MOFs unterschiedlich stark aus.

Tabelle 15: Spezifische Oberflächen der neuartigen auf Zink basierenden metallorganischen Gerüstverbindungen

Probe	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
TUKL-1	1300
TUKL-2	2000 [37]
TUKL-3	1100 [37]
IRMOF-9	1900 [126]

Während TUKL-1 und TUKL-3 deutlich an Oberfläche durch das Einbringen der funktionellen Gruppen verlieren, ist die spezifische Oberfläche in TUKL-2 nahezu identisch mit der des Literaturwerts von IRMOF-9. Diese Unterschiede können zum einen auf den unterschiedlich hohen Kristallinität der Materialien beruhen, zum anderen jedoch auch auf einer eventuell verringerten Interpenetration durch das Einbringen der funktionellen Gruppen. Anhand der zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden lässt sich keine der beiden Möglichkeiten ausschließen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.3.4. Rasterelektronenmikroskopie

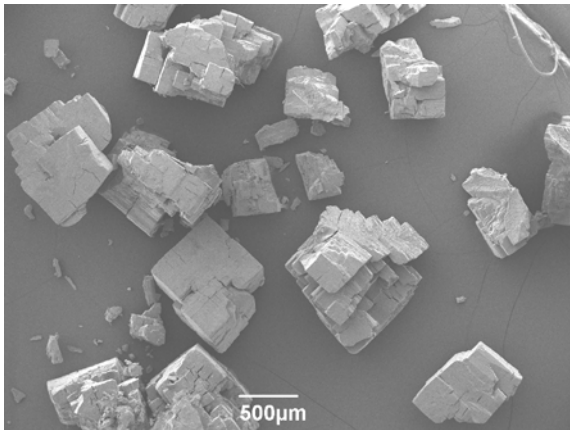


Abb. 176: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von TUKL-1

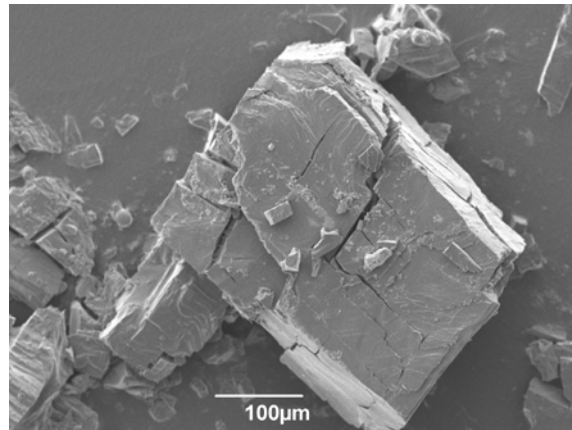


Abb. 177: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von TUKL-2 [37]

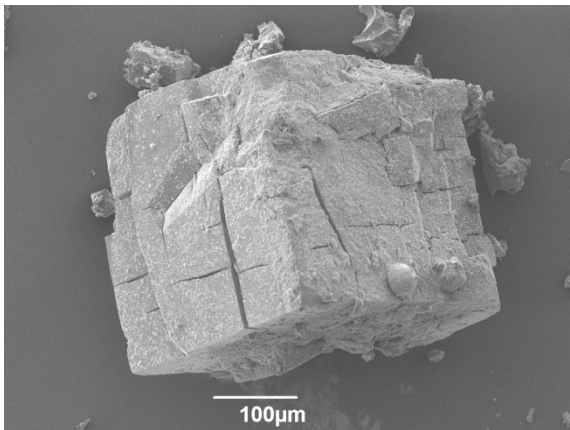


Abb. 178: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von TUKL-3 [37]

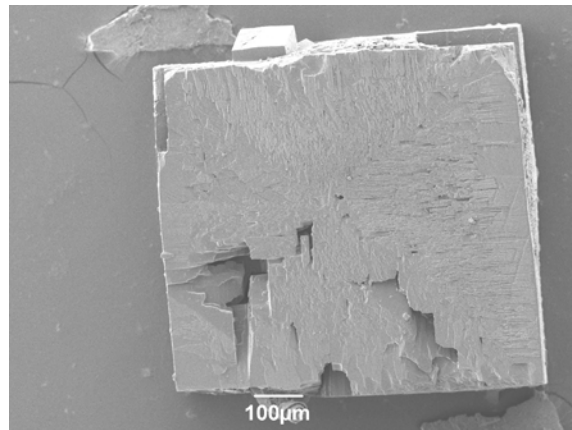


Abb. 179: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von TUKL-4 [38]

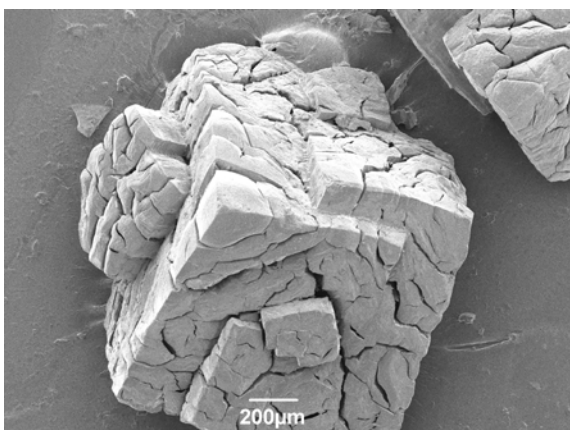


Abb. 180: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von TUKL-6 [38].

Die Aufnahmen der TUKL-MOFs belegen die erwarteten kubischen Strukturen. Die

5. Ergebnisse und Diskussion

Partikelgrößen variieren dabei je nach verwendetem Linker zwischen 100 und 500 μm . Die Risse in der Struktur sind wahrscheinlich durch das Entweichen des Lösungsmittels beim Trocknen und / oder evakuieren vor dem Bedampfen mit Gold entstanden.

5.6.3.5. Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sowie Kohlendioxid

In den Abb. 181 – 184 sind die Adsorptionsisothermen für die $C_1 - C_4$ Kohlenwasserstoffe sowie von Kohlendioxid an TUKL-1 dargestellt.

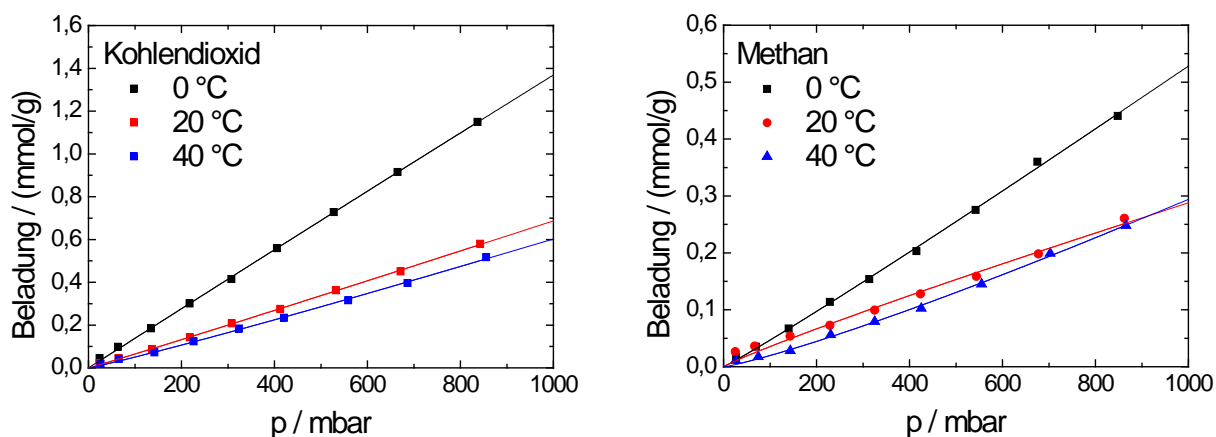


Abb. 181: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (links) und Methan (rechts) an TUKL-1.

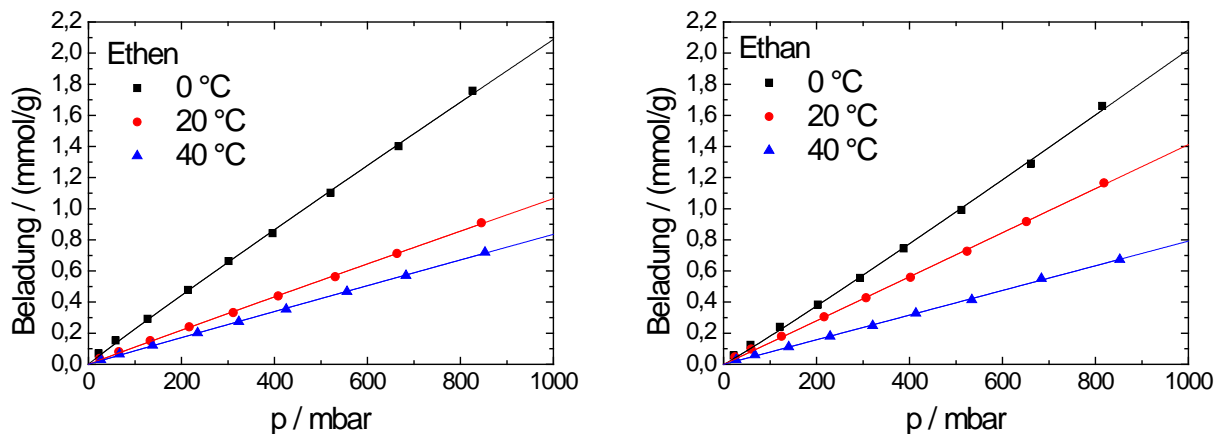


Abb. 182: Adsorptionsisothermen von Ethen (links) und Ethan (rechts) an TUKL-1.

5. Ergebnisse und Diskussion

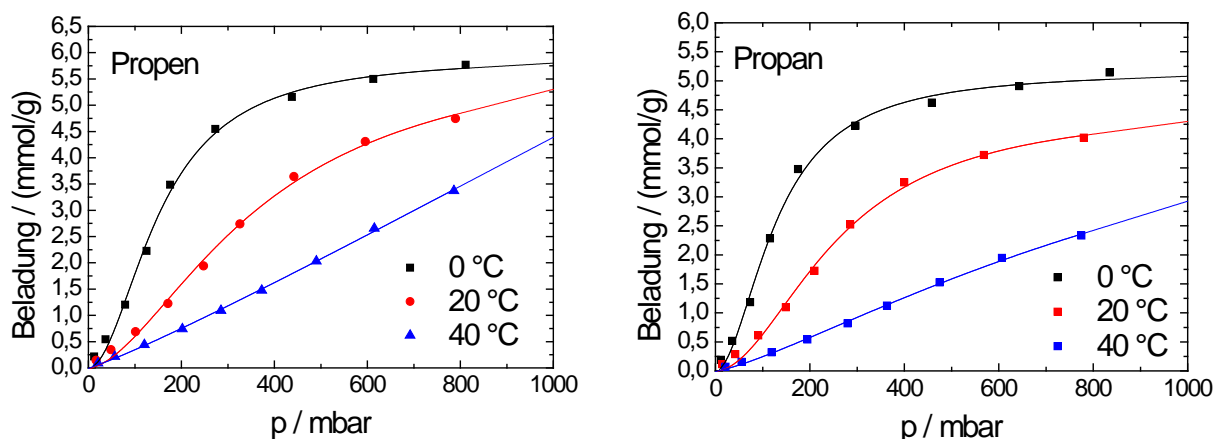


Abb. 183: Adsorptionsisothermen von Propen (links) und Propan (rechts) an TUKL-1.

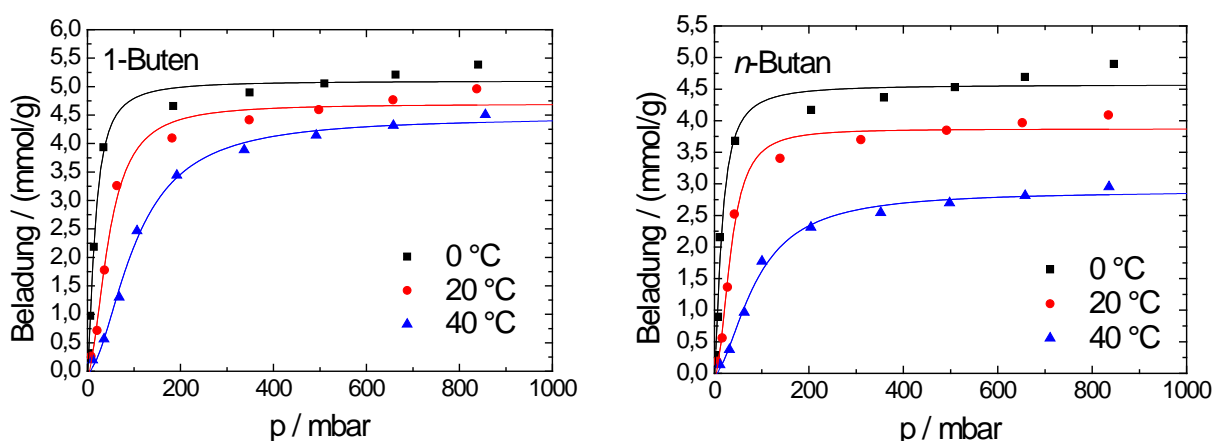


Abb. 184: Adsorptionsisothermen von 1-Buten (links) und *n*-Butan (rechts) an TUKL-1.

Aus den Abb. 181 – 184 geht hervor, dass Kohlendioxid, Methan, Ethen und Ethan nur in sehr geringem Ausmaß an TUKL-1 adsorbiert werden, die Verläufe der Isothermen zeigen einen linearen Zusammenhang zu dem angelegten Druck. Das lässt darauf schließen, dass der Sättigungsdruck noch nicht erreicht ist und bei höheren Drücken auch höhere Beladungen möglich sind. Dagegen zeigt TUKL-1 Plateaus bei Adsorptionskapazitäten an Propen ($5,75 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), Propan ($5,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), 1-Buten ($5,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) und *n*-Butan ($4,6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), jeweils bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ reduzieren sich die Adsorptionskapazitäten auf $4,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für Propen, $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für Propan, $4,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für 1-Buten und $2,8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für *n*-Butan, im Fall von Propen / Propan auch unter Änderung des Isothermenverlaufs von Typ 1 zu einem linearen Verlauf.

5. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 16 sind die Adsorptionskapazitäten bei einem Druck von 1000 mbar in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ sowie in Gew.-% für die einzelnen Temperaturen zusammengefasst, bezogen auf die aktivierten Adsorbentien. Da alle Isothermen mithilfe der Sips-Gleichung (vgl. Kap. 2.5.2.4) angepasst wurden, ist der Faktor t , der die Heterogenität des Systems angibt, ebenfalls mit in Tabelle 16 gelistet. Dabei zeigt sich ganz eindeutig, dass t bei den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid noch nahe bei 1 liegt, bei Propen / Propan und 1-Buten / n -Butan jedoch schon deutlich davon abweicht.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Adsorptionskapazitäten von TUKL-1

	0 °C			20 °C			40 °C		
	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Gew.-%	t	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Gew.-%	t	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Gew.-%	t
Kohlendioxid	1,38	6,07	0,99	0,70	3,08	0,98	0,60	2,64	0,93
Methan	0,55	0,09	0,95	0,29	0,05	1,10	0,28	0,04	0,85
Ethen	2,09	5,85	1,03	1,08	3,02	1,01	0,81	2,27	1,02
Ethan	2,00	6,00	0,95	1,40	4,20	0,99	0,80	2,40	0,99
Propen	5,75	24,20	0,51	5,25	22,05	0,59	4,40	18,48	0,89
Propan	5,10	22,44	0,53	4,30	18,92	0,52	2,90	12,76	0,76
1-Buten	5,10	28,56	0,66	4,70	26,32	0,53	4,40	24,64	0,54
n -Butan	4,60	26,68	0,68	3,80	22,04	0,47	2,80	16,24	0,57

In den Abb. 185 – 188 sind die Adsorptionsisothermen für die C_1 – C_4 Kohlenwasserstoffe sowie von Kohlendioxid an TUKL-2 dargestellt. Die Daten für Kohlendioxid sowie die C_1 – C_2 Kohlenwasserstoffe wurden aus der Diplomarbeit von S. Foit [37] zum Vergleich mit den anderen TUKL-MOFs übernommen, die C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe wurden entsprechend vermessen. Bei 0 °C zeigt TUKL-2 deutlich höhere

5. Ergebnisse und Diskussion

Adsorptionskapazitäten an Kohlendioxid ($2,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) als TUKL-1, Methan ($0,55 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) wird hingegen kaum adsorbiert. Die Kapazität für Ethen ($2,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) und Ethan ($2,75 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) ist geringfügig höher als von TUKL-1. In keiner der Messungen zur Adsorption von C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe oder von Kohlendioxid zeigt sich ein Plateau in der Isotherme, sodass von deutlich höheren Kapazitäten bei höheren Drücken ausgegangen werden kann. Propen ($4,75 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) und Propan ($4,3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) werden weniger gut als in TUKL-1 adsorbiert, 1-Buten ($6,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) wird sehr gut adsorbiert, *n*-Butan ($3,8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) wiederum vergleichbar gut mit TUKL-1. Nach Erhöhung der Temperatur auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich erwartungsgemäß eine deutliche Verringerung der Adsorptionskapazitäten. Die Isothermenform geht bei den C_3 -Kohlenwasserstoffen mit Erhöhung der Adsorptionstemperatur langsam von einer Typ I – Isotherme in eine lineare Isotherme über, bei den C_4 -Kohlenwasserstoffen bleibt der Typ I – Verlauf auch bei höherer Temperatur erhalten.

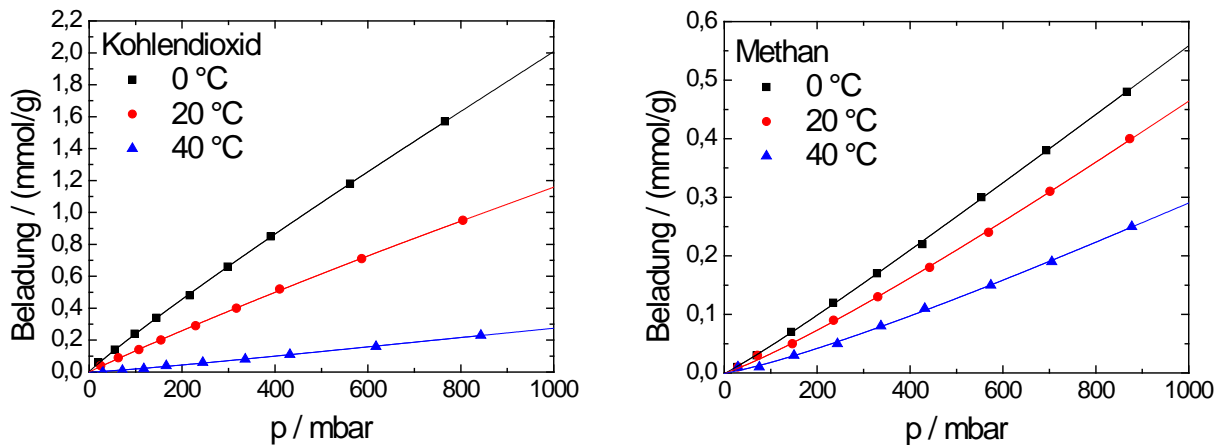


Abb. 185: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (links) und Methan (rechts) an TUKL-2 [37].

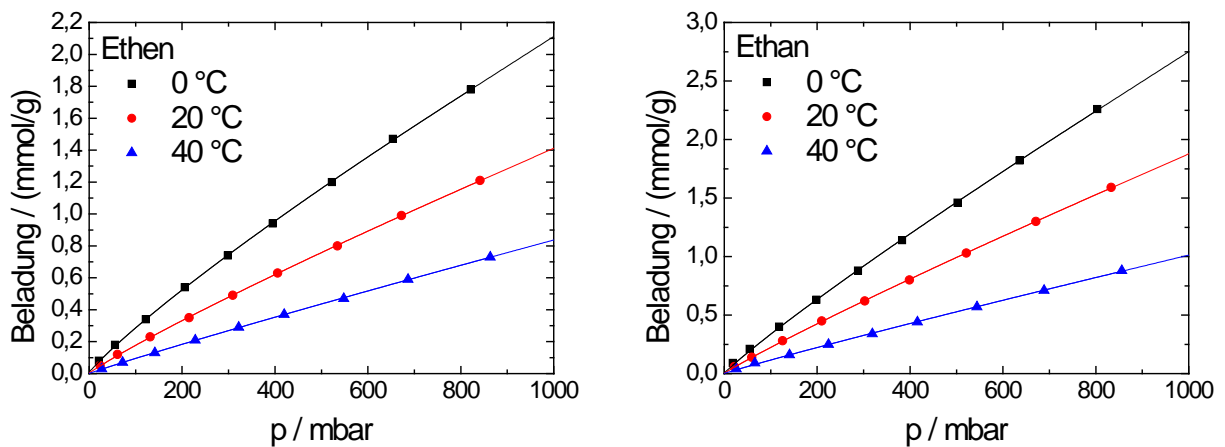


Abb. 186: Adsorptionsisothermen von Ethen (links) und Ethan (rechts) an TUKL-2 [37].

5. Ergebnisse und Diskussion

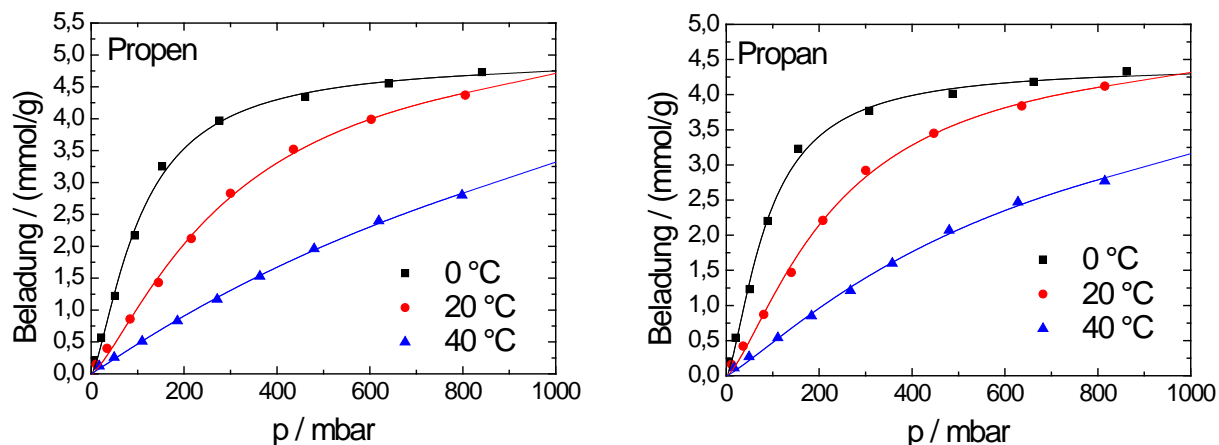


Abb. 187: Adsorptionsisothermen von Propen (links) und Propan (rechts) an TUKL-2.

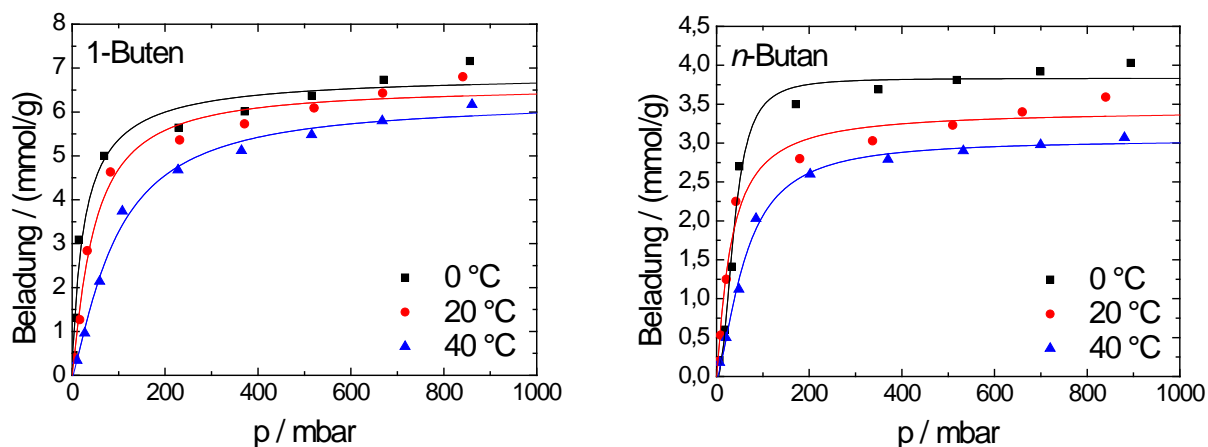


Abb. 188: Adsorptionsisothermen von 1-Buten (links) und *n*-Butan (rechts) an TUKL-2.

Tabelle 17 fasst die Adsorptionskapazitäten bei verschiedenen Temperaturen bezogen auf die aktivierten Adsorbentien in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ und Gew.-% zusammen. Da die Isothermen mit der Sips-Gleichung angepasst wurden, wird auch der Faktor t in Tabelle 17 wiedergegeben.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17: Zusammenfassung der Adsorptionskapazitäten von TUKL-2.

	0 °C			20 °C			40 °C		
	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>
Kohlen- dioxid	2,00	8,80	1,08	1,40	6,16	1,03	0,28	1,23	0,83
Methan	0,55	0,09	0,91	0,46	0,07	0,87	0,29	0,05	0,81
Ethen	2,10	5,88	1,14	1,40	3,92	1,10	0,82	2,30	1,05
Ethan	2,75	8,25	1,09	1,83	5,50	1,07	1,00	3,00	1,06
Propen	4,75	19,95	0,69	4,70	19,74	0,75	3,30	13,86	0,96
Propan	4,75	20,90	0,67	4,75	20,90	0,71	3,20	14,08	0,85
1-Buten	6,60	36,96	1,06	6,40	35,84	0,85	6,00	33,60	0,77
<i>n</i> -Butan	3,80	22,04	0,43	3,30	19,14	0,87	3,00	17,40	0,65

Beim Vergleich der Werte von *t* innerhalb der Messreihe mit TUKL-2 zeigt sich, wie auch bei TUKL-1, dass die Werte für *t* für die C₁- und C₂-Fraktionen noch nahe bei 1 liegen, die C₃- und C₄-Fraktionen weisen wieder deutliche Abweichungen von 1 auf.

In den Abb. 189 bis 192 sind die Adsorptionsisothermen für C₁- bis C₄- Kohlenwasserstoffe sowie von Kohlendioxid an TUKL-3 dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

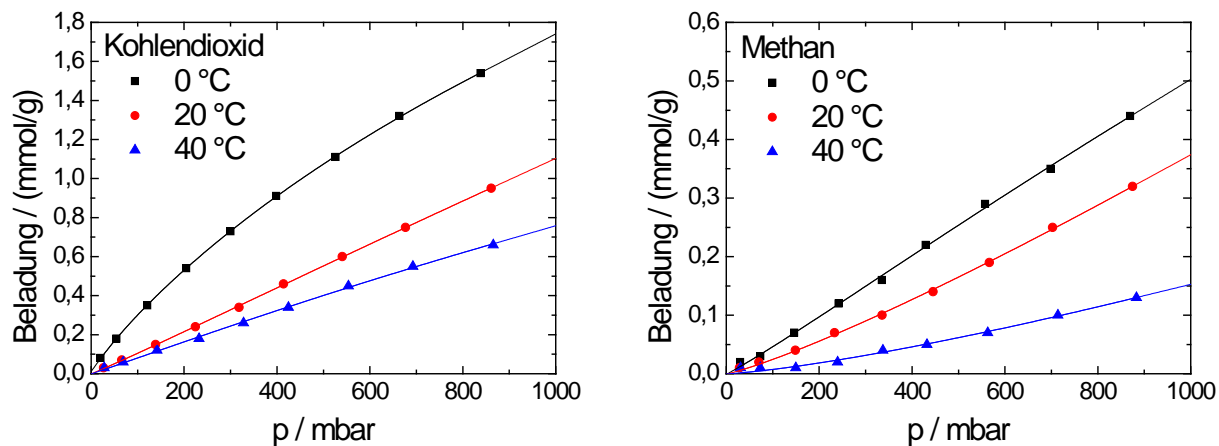


Abb. 189: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (links) und Methan (rechts) an TUKL-3 [37].

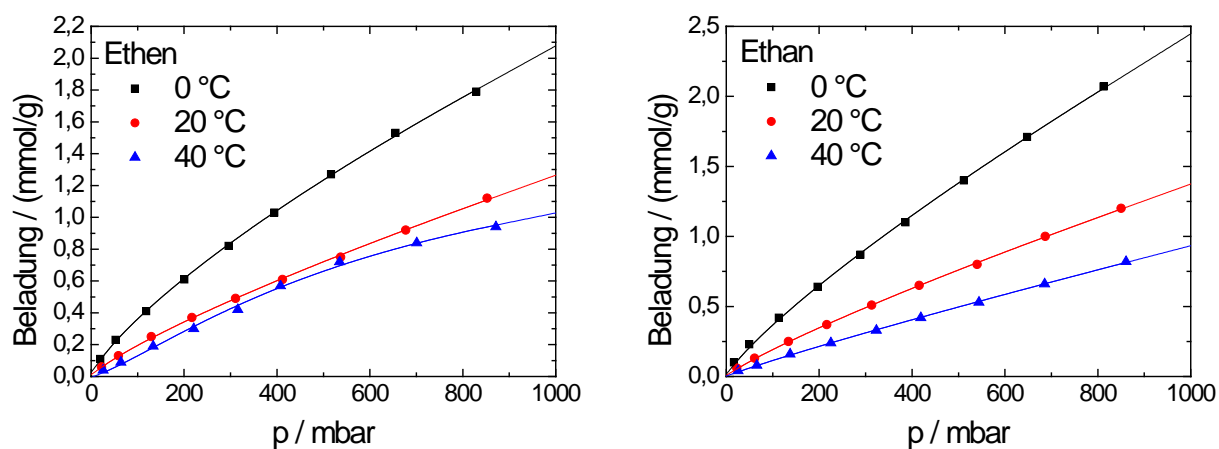


Abb. 190: Adsorptionsisothermen von Ethen (links) und Ethan (rechts) an TUKL-3 [37].

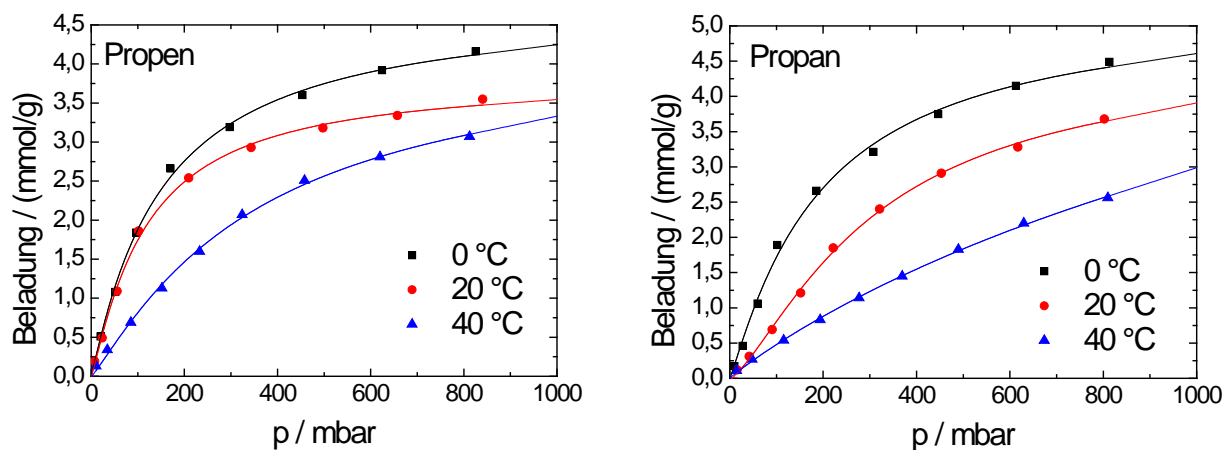


Abb. 191: Adsorptionsisothermen von Propen (links) und Propan (rechts) an TUKL-3.

5. Ergebnisse und Diskussion

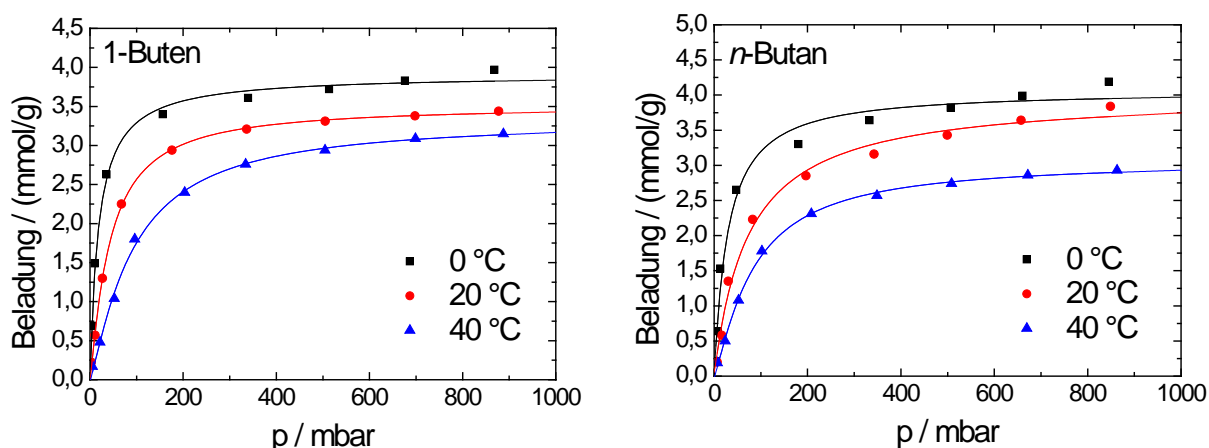


Abb. 192: Adsorptionsisothermen von 1-Buten (links) und n-Butan (rechts) an TUKL-3.

Die Daten für Kohlendioxid sowie für die C₁- bis C₂-Kohlenwasserstoffe wurden aus der Diplomarbeit von S. Foit [37] zum Vergleich mit den anderen TUKL-MOFs übernommen, die C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe wurden entsprechend gemessen. Dabei zeigen die Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid, dass die Amino-Funktion am organischen Linker keinen positiven Einfluss auf die Adsorptionskapazität hat. Bei 0 °C wird Kohlendioxid maximal mit 1,75 mmol·g⁻¹ adsorbiert, was verglichen mit den bisher vermessenen TUKL-MOFs eine Verringerung darstellt. Die adsorbierten Stoffmengen an C₂- bis C₄- Kohlenwasserstoffen ist mit den Werten von TUKL-1 und TUKL-2 vergleichbar. Der Unterschied in der adsorbierten Menge zwischen den Alkenen und Alkanen ist jedoch weniger stark ausgeprägt oder, wie im Fall von Ethen (2,1 mmol·g⁻¹) / Ethan (2,4 mmol·g⁻¹) und Propen (4,25 mmol·g⁻¹) / Propan (4,6 mmol·g⁻¹), umgekehrt. Die adsorbierten Stoffmengen bei 0 °C an 1-Buten (3,8 mmol·g⁻¹) und n-Butan (3,9 mmol·g⁻¹) wiederum sind nahezu gleich. Die Maximalbeladungen sind jeweils bei 1000 mbar angegeben, bis auf 1-Buten und n-Butan haben die Isothermen jedoch noch kein Plateau erreicht, sodass von höheren Beladungen bei höheren Drücken für die C₁- bis C₃- Kohlenwasserstoffe sowie Kohlendioxid ausgegangen werden kann.

Beim Vergleich der Isothermenformen innerhalb der Messreihe des TUKL-3 ist augenscheinlich, dass bis auf Methan alle Gase bei 0 °C einen Typ I – Verlauf zeigen. Im Fall der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe ist dieser Verlauf wenig ausgeprägt, aber immer noch gut erkennbar. Bei Temperaturerhöhung bleibt die Typ – I Form erhalten.

5. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 18 sind die Daten der adsorbierten Stoffmengen der Gase bei verschiedenen Temperaturen sowie dem Faktor t aus der Sips-Gleichung zusammengestellt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Adsorptionskapazitäten von TUKL-3

	0 °C			20 °C			40 °C		
	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	t	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	t	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	t
Kohlen- dioxid	1,75	7,70	1,15	1,10	4,84	0,95	0,75	3,30	0,96
Methan	0,50	0,08	0,91	0,37	0,06	0,84	0,15	0,02	0,76
Ethen	2,10	5,88	1,29	1,30	3,64	1,23	1,05	2,94	0,78
Ethan	2,45	7,35	1,09	1,40	4,20	1,07	0,90	2,70	1,06
Propen	4,25	17,85	0,93	3,50	14,70	0,87	3,30	13,86	0,88
Propan	4,6	20,24	0,90	3,90	17,16	0,72	3,00	13,20	1,06
1-Buten	3,80	21,28	1,01	3,40	19,04	0,86	3,20	17,92	0,82
<i>n</i> -Butan	3,9	22,62	0,96	3,75	21,75	1,01	2,90	16,82	0,81

Aus Tabelle 18 geht hervor, dass die mit der Sips-Gleichung angepassten Isothermen t -Werte von ca. 1 haben und somit nahezu als Langmuir-Isotherme beschrieben werden können.

In den Abb. 193 bis 196 sind die Adsorptionsisothermen für C₁- bis C₄- Kohlenwasserstoffe sowie von Kohlendioxid an TUKL-4 dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

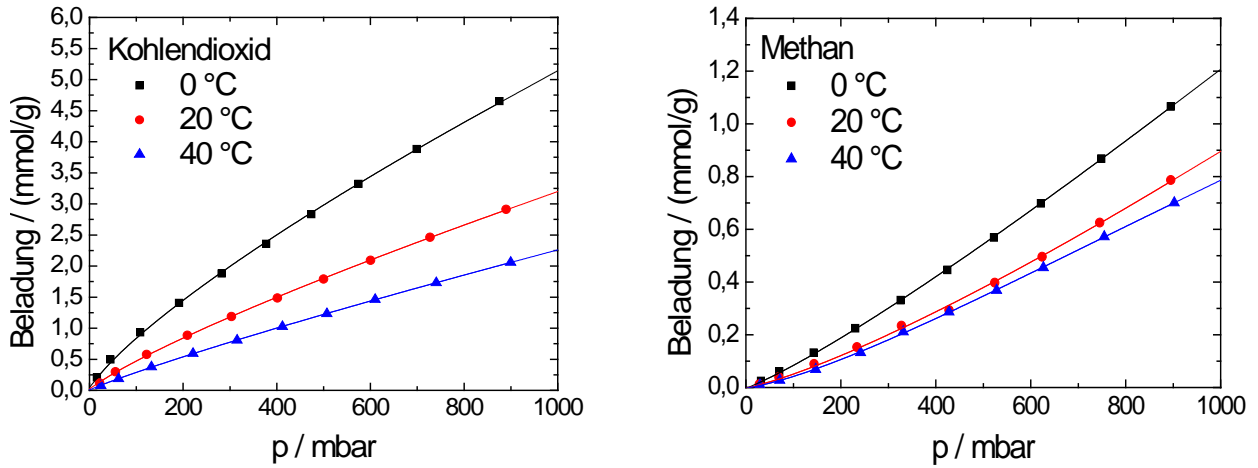


Abb. 193: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (links) und Methan (rechts) an TUKL-4.

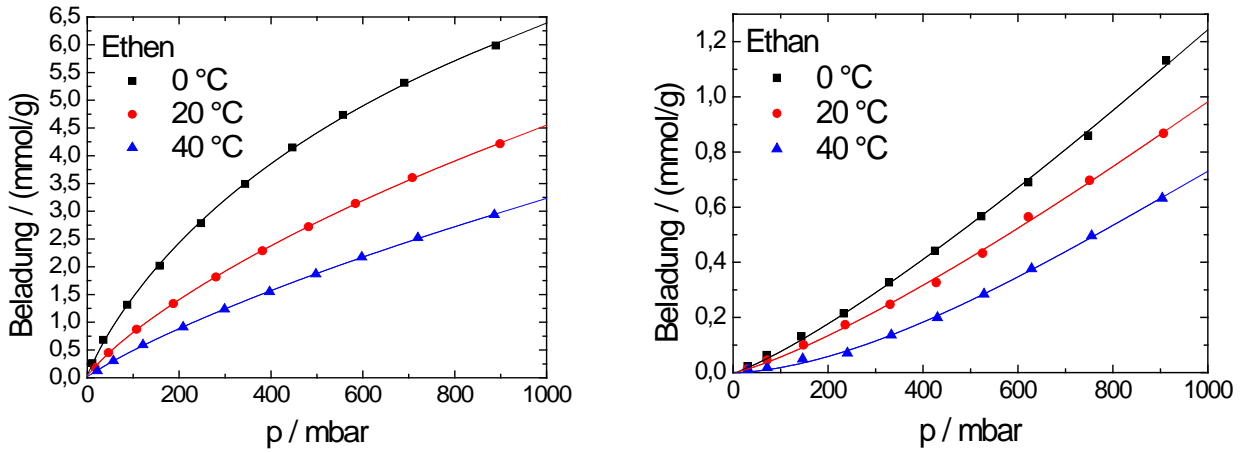


Abb. 194: Adsorptionsisothermen von Ethen (links) und Ethan (rechts) an TUKL-4.

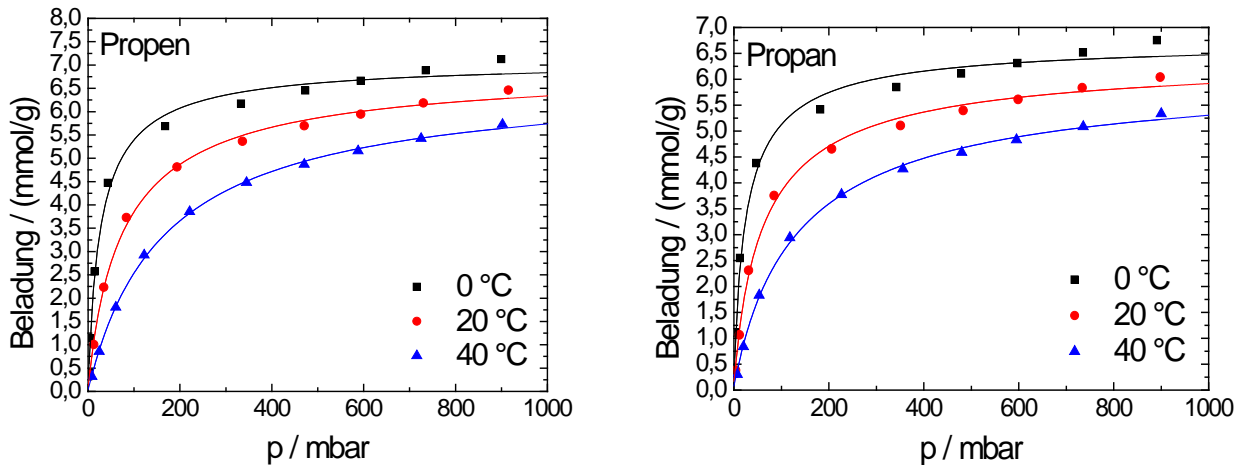


Abb. 195: Adsorptionsisothermen von Propen (links) und Propan (rechts) an TUKL-4.

5. Ergebnisse und Diskussion

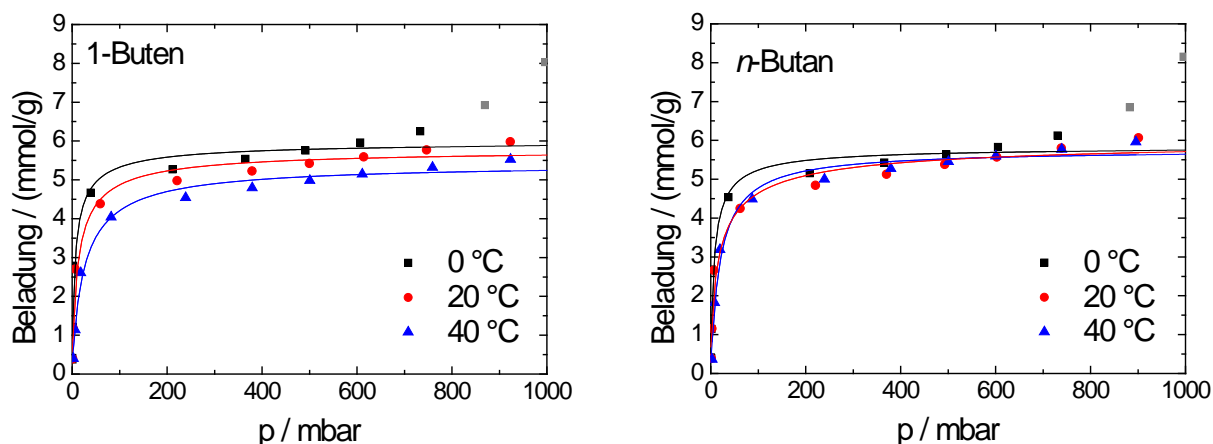


Abb. 196: Adsorptionsisothermen von 1-Buten (links) und *n*-Butan (rechts) an TUKL-4.

Die Adsorptionsisothermen an TUKL-4 weisen, mit Ausnahme von Methan und Ethan, hohe Adsorptionskapazitäten für die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe auf. Dabei ist insbesondere auf das Ergebnis der CO₂-Adsorption hinzuweisen, TUKL-4 adsorbiert bei 0 °C und 1000 mbar über 5 mmol·g⁻¹, was einer Beladung von 22,9 Gew.-% entspricht. Die Isotherme zeigt einen beginnenden Typ – I Verlauf, ohne ein Plateau zu erreichen. Damit wäre bei Druckerhöhung auch eine höhere Adsorptionskapazität für CO₂ zu erwarten. Methan (1,2 mmol·g⁻¹) und Ethan (1,25 mmol·g⁻¹) werden nur in sehr geringen Mengen adsorbiert, Ethen (6,4 mmol·g⁻¹) sowie die C₃- und C₄-Fraktionen, bestehend aus Propen (6,8 mmol·g⁻¹), Propan (6,5 mmol·g⁻¹), 1-Buten (6,0 mmol·g⁻¹) und *n*-Butan (5,8 mmol·g⁻¹) werden hingegen sehr gut adsorbiert. Methan und Ethan weisen Typ – III Isothermen bei allen Temperaturen auf. Die Isothermenform bei Ethen ist bei allen gemessenen Temperaturen eine beginnende Typ – I Isotherme. Für die Isothermen der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe zeigen sich bei allen Temperaturen Typ – I Formen. Während Propen und Propan ein Plateau erreichen, erfolgt bei 1-Buten und *n*-Butan ab einem Druck von jeweils ca. 700 mbar und einer Adsorptionstemperatur von 0 °C bereits Kapillarkondensation. Dies bedeutet, dass bei einer Beladung von jeweils ca. 6 mmol·g⁻¹ die Maximalbeladung für TUKL-4 erreicht ist.

In Tabelle 19 sind die Daten der adsorbierten Stoffmengen der Gase bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf das aktivierte Material, sowie der Faktor *t* aus der Sips-Gleichung für TUKL-4 zusammengestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 19: Zusammenfassung der Adsorptionskapazitäten von TUKL-4.

	0 °C			20 °C			40 °C		
	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol ·g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol ·g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>
Kohlen- dioxid	5,20	22,88	1,26	3,20	14,08	1,19	2,25	9,90	1,12
Methan	1,20	1,92	0,86	0,90	1,44	0,80	0,80	1,28	0,74
Ethen	6,50	18,20	1,18	4,50	12,60	1,22	3,25	9,10	1,15
Ethan	1,25	3,75	0,82	1,00	3,00	0,80	0,72	2,16	0,59
Propen	6,75	28,35	1,11	6,25	26,25	1,10	5,75	24,15	1,03
Propan	6,50	28,60	1,17	6,00	26,40	1,14	5,50	24,20	1,08
1-Buten	5,90	33,04	1,33	5,80	32,48	1,25	5,20	29,12	1,12
<i>n</i> -Butan	5,50	31,90	1,22	5,50	31,90	1,47	5,50	31,90	1,03

Bis auf wenige Ausnahmen ergeben sich durch das Anpassen der Isothermen mit der Sips-Gleichung Werte für *t*, die nahe bei 1 liegen. Die Heterogenität der Oberfläche oder die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen sind daher nur wenig ausgeprägt.

TUKL-5 konnte nicht erfolgreich in der Adsorption der hier verwendeten Spezies eingesetzt werden. Nach Aktivierung des Materials brach die Struktur zusammen.

In den Abb. 197 – 200 sind die Adsorptionsisothermen für C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe sowie von Kohlendioxid an TUKL-6 dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

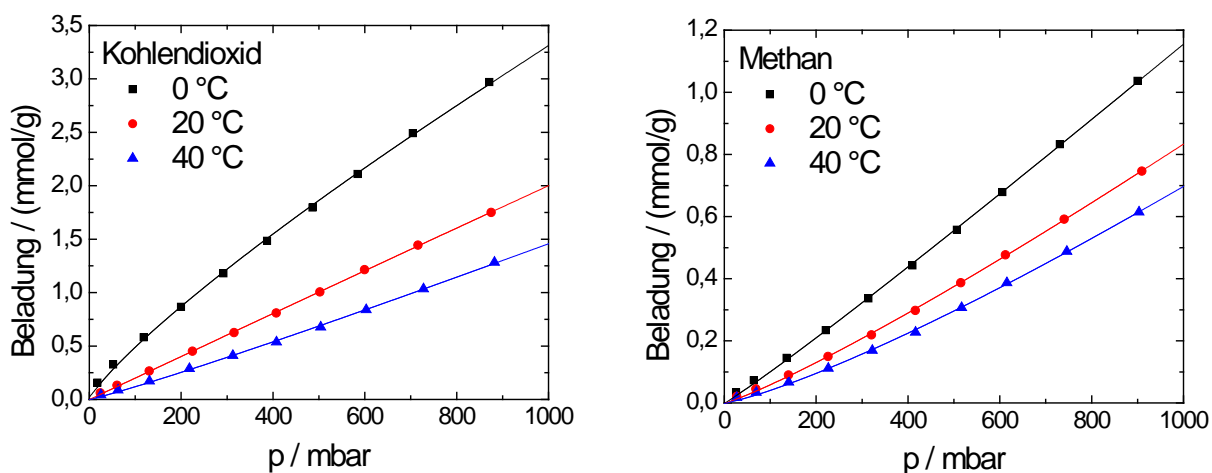


Abb. 197: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (links) und Methan (rechts) an TUKL-6.

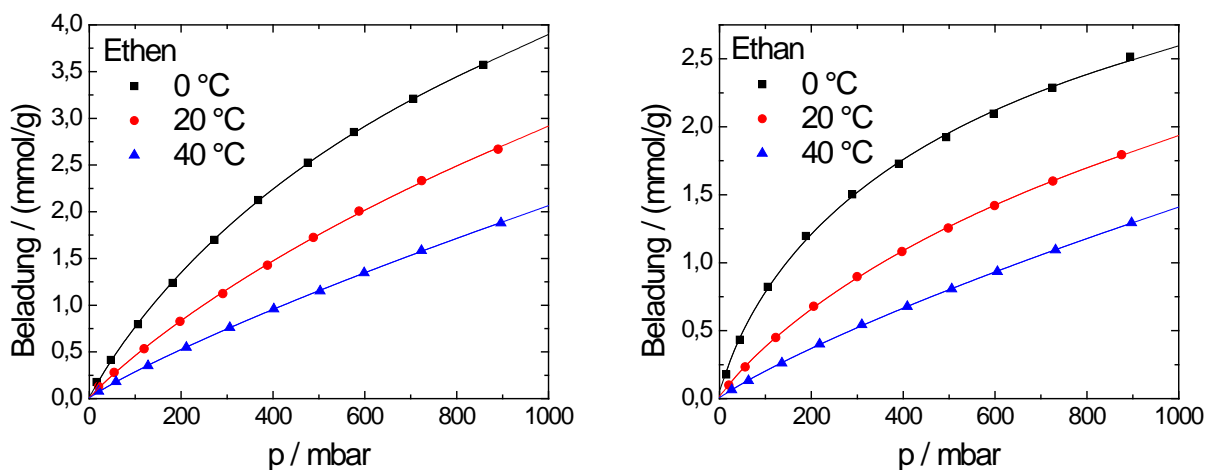


Abb. 198: Adsorptionsisothermen von Ethen (links) und Ethan (rechts) an TUKL-6.

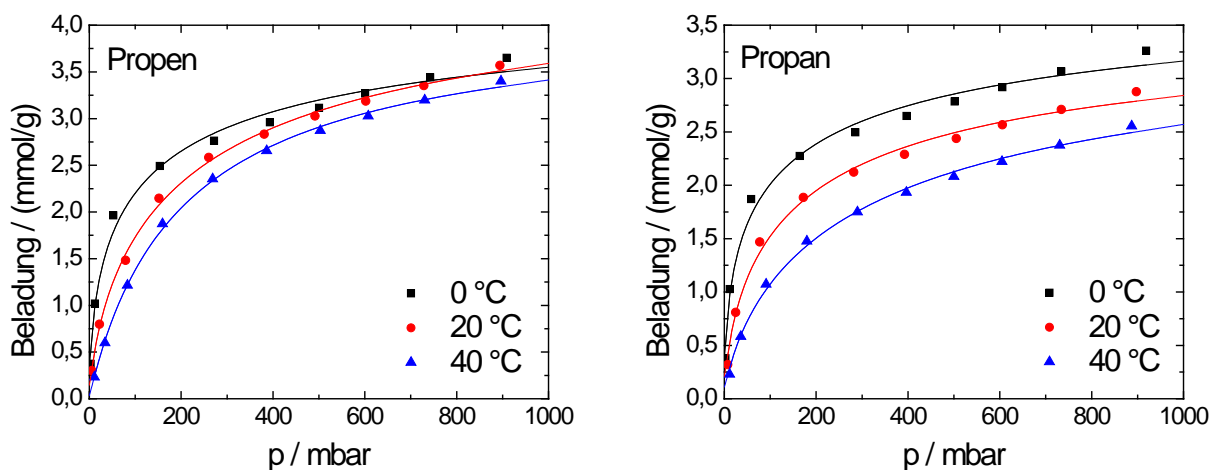


Abb. 199: Adsorptionsisothermen von Propen (links) und Propan (rechts) an TUKL-6.

5. Ergebnisse und Diskussion

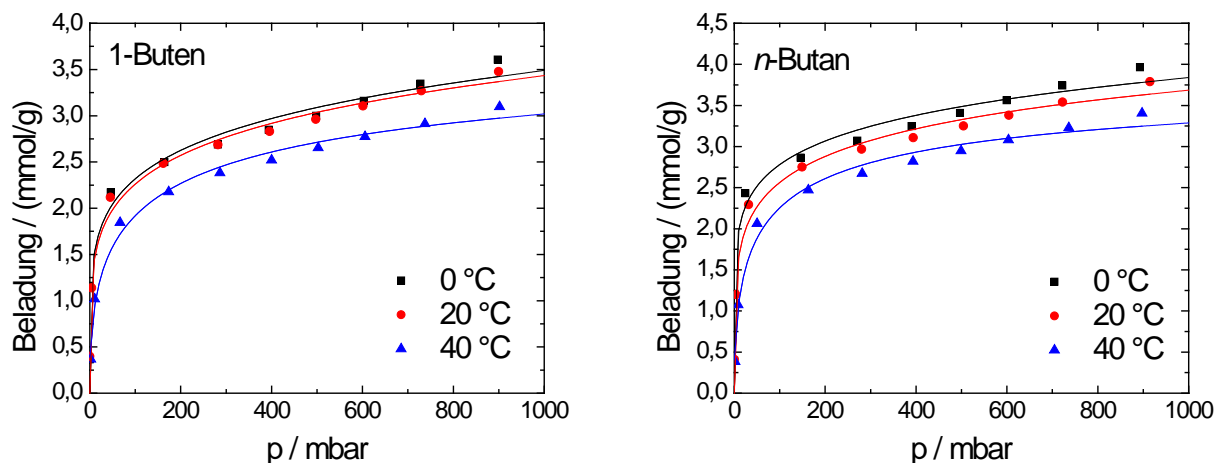


Abb. 200: Adsorptionsisothermen von 1-Buten (links) und *n*-Butan (rechts) an TUKL-6.

TUKL-6 zeigt für die gemessenen Adsorptionsisothermen bei kurzkettingen Kohlenwasserstoffen ähnliche Verläufe wie TUKL-4. Durch Verlängerung der Seitenkette des Linkers um eine Ethylgruppe wird der zur Verfügung stehende Platz in den Poren automatisch verringert, wodurch die geringeren Adsorptionskapazitäten erklärbar sind. Dennoch ergeben sich maximale Kapazitäten bei 0 °C von $3,25 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für Kohlendioxid, $3,8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für Ethen, $2,6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für Ethan, $3,6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für Propen, $3,2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für Propan, $3,8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für 1-Buten und $3,8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für *n*-Butan. Die Isothermen verlaufen wie in den vorangegangenen Messungen, die C_1 - und C_2 - Fraktionen verlaufen nahezu linear. Die Ausnahme bildet Methan, das eine Typ – III Isotherme aufweist. Erwartungsgemäß fallen die Adsorptionskapazitäten mit steigender Temperatur. Die C_3 - und C_4 - Kohlenwasserstoffe zeigen Typ – I ähnliche Verläufe, allerdings wird nie ein Plateau erreicht, nach dem ersten steilen Anstieg bis ca. 100 mbar folgt vielmehr ein linearer Anstieg bis 1000 mbar.

In Tabelle 20 sind die Daten der adsorbierten Stoffmengen der Gase bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf das aktivierte Material, sowie der Faktor t aus der Sips-Gleichung für TUKL-6 zusammengestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20: Zusammenfassung der Adsorptionskapazitäten von TUKL-6.

	0 °C			20 °C			40 °C		
	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>
Kohlen- dioxid	3,25	14,30	1,20	2,00	8,80	1,00	1,50	6,60	0,92
Methan	1,15	1,84	0,94	0,85	1,36	0,87	0,70	1,12	0,81
Ethen	3,80	10,64	1,08	2,90	8,12	1,10	2,10	5,88	1,14
Ethan	2,60	7,80	1,26	1,90	5,70	1,15	1,40	4,20	1,13
Propen	3,60	15,12	1,75	3,60	15,12	1,39	3,40	14,28	1,04
Propan	3,20	14,08	1,92	2,75	12,10	1,50	2,60	11,44	1,34
1-Buten	3,50	19,60	5,15	3,45	19,32	4,99	3,00	16,80	2,10
<i>n</i> -Butan	3,80	22,04	6,44	3,75	21,75	4,14	3,25	18,85	1,91

Die berechneten Werte für *t* aus dem Sips-Fit der gemessenen Adsorptionsisothermen ergeben Werte nahe 1 für die C₁ und C₂ Fraktion. Propen und Propan, insbesondere bei 0 °C erreichen Werte von 1,75 bzw. 1,92, was eine deutliche Abweichung von 1 darstellt. Diese Abweichung ist bei 1-Buten und *n*-Butan noch drastischer, es werden Werte für *t* von 5,15 bzw. 6,44 erreicht.

TUKL-7 konnte synthetisiert werden, jedoch zeigte das Material nach Evakuierung des Lösungsmittels keine nennenswerte Struktur und spezifische Oberfläche mehr, sodass keine Adsorptionsisothermen vermessen werden konnten.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.4. Zr-basierte neuartige metallorganische Gerüstverbindungen

5.6.4.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

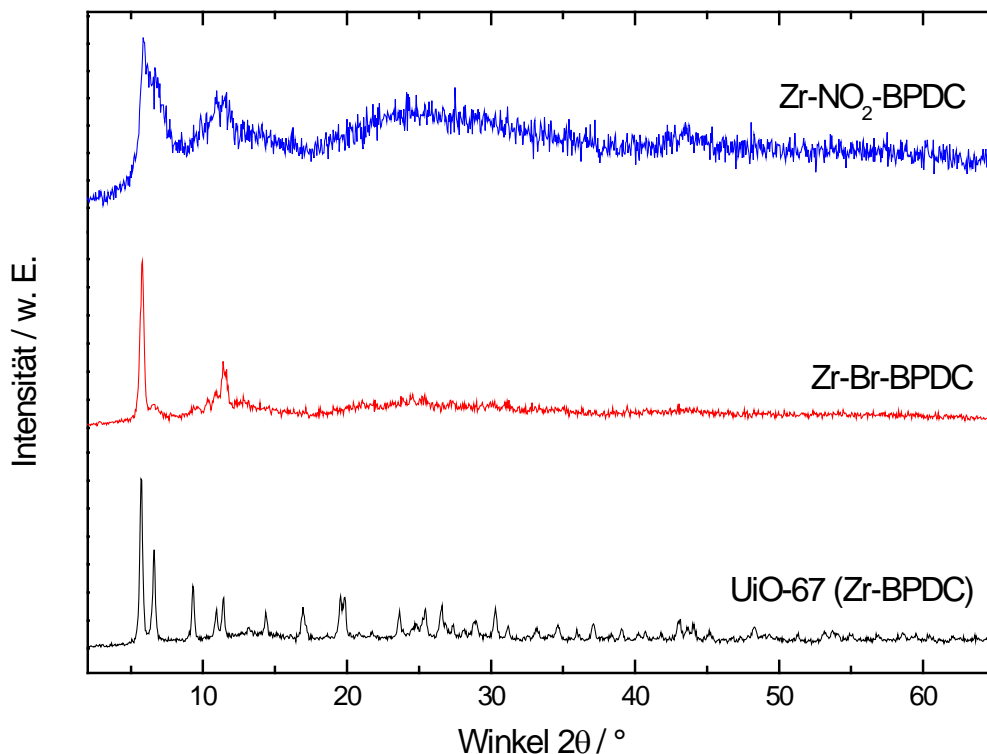


Abb. 201: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von UiO-67 (als Referenz) sowie der beiden neuartigen MOFs Zr-Br-BPDC und Zr-NO₂-BPDC.

Die Abb. 201 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von UiO-67, sowie der analog hergestellten Materialien mit 2,2'-Dibromo-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (Zr-Br-BPDC) und 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (Zr-NO₂-BPDC) als Linker. Die Materialien zeigen unterschiedlich hohe Kristallinität. Während das Diffraktogramm von UiO-67 die literaturbekannten Reflexe und Intensitäten zeigt [131], verringert sich das Maß an Kristallinität zum Zr-Br-BPDC hin deutlich. Einzelne Reflexe sind noch erkennbar; viele andere, speziell ab $2\theta > 15^\circ$, sind jedoch unter dem Rauschen nicht mehr zu detektieren. Daraus lässt sich folgern, dass die Kristallinität beim Ersetzen des Linkers zurückgegangen ist. Das Material Zr-NO₂-BPDC zeigt ein noch schlechteres Verhältnis zwischen Signal und Rauschen, sodass von einem sehr großen Teil amorphen Materials ausgegangen werden muss. In der Originalvorschrift von 2008 [46], in der verschiedene UiO-66 und -67 Strukturen über einen Modulationsansatz synthetisiert wurden, wird davon ausgegangen, dass sich neben der erwünschten UiO-67 Struktur eine schichtartige Phase bildet. Beim Vergleich der

5. Ergebnisse und Diskussion

Diffraktogramme der Schichtstruktur mit den gemessenen Diffraktogrammen liegt die Vermutung nahe, dass sich auch im vorliegenden Fall eben diese schichtartige Struktur ausgebildet hat.

5.6.4.2. Thermogravimetrische Charakterisierung

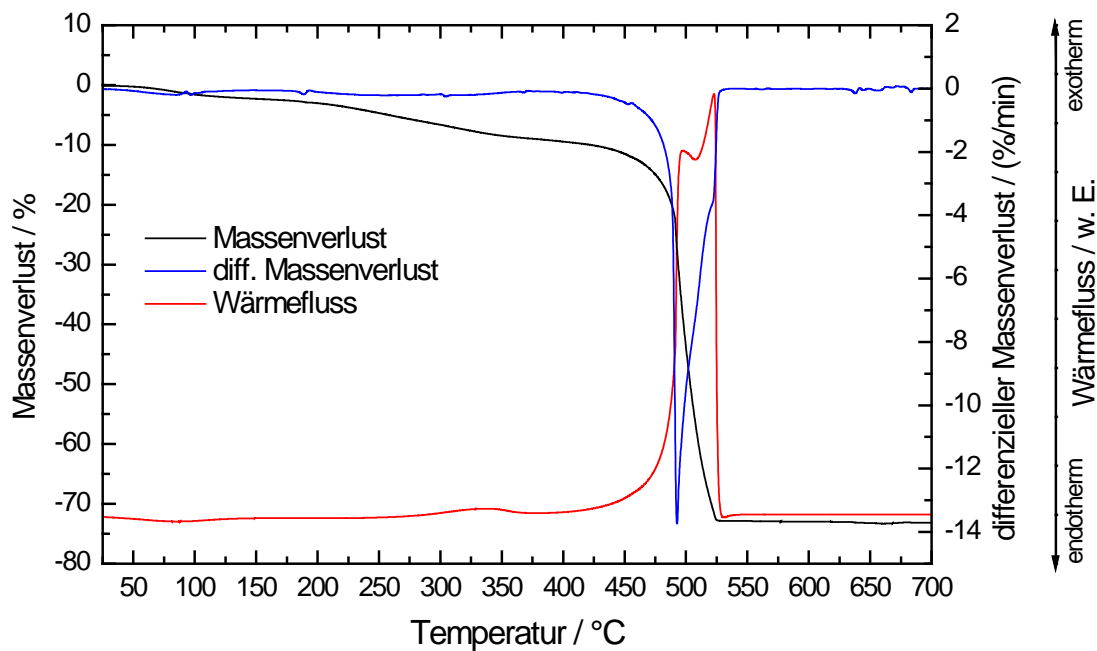


Abb. 202: Thermogravimetrische Charakterisierung von Zr-Br-BPDC in Luft.

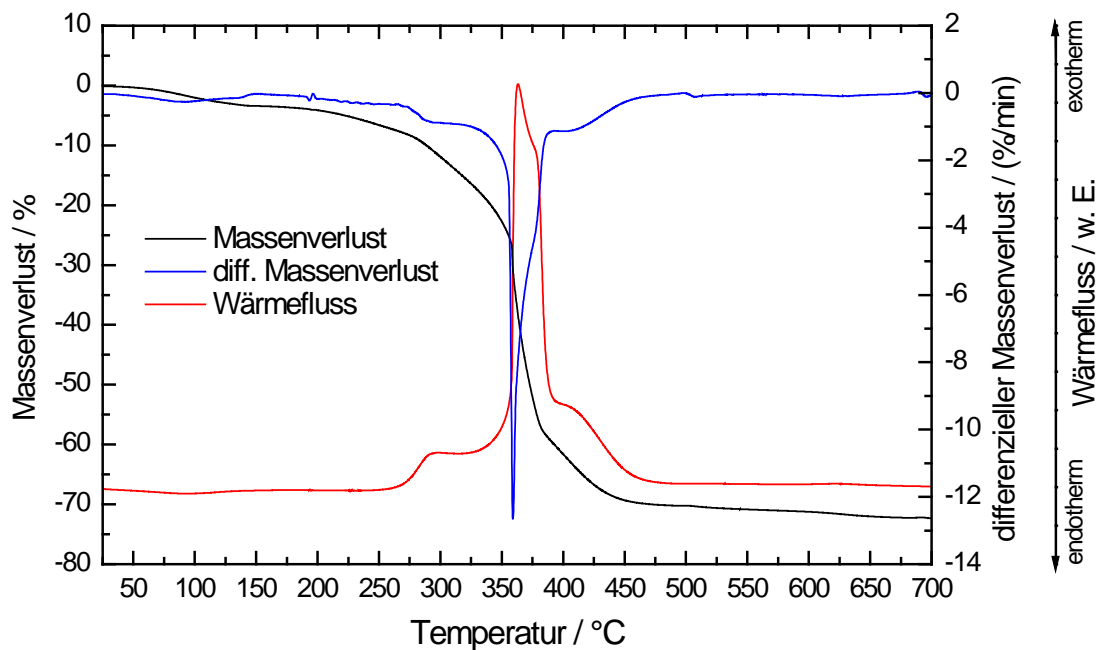


Abb. 203: Thermogravimetrische Charakterisierung von Zr-NO₂-BPDC in Luft.

5. Ergebnisse und Diskussion

Aus den thermogravimetrischen Charakterisierungen von Zr-Br-BPDC (Abb. 202) und Zr-NO₂-BPDC (Abb. 203) geht hervor, dass zumindest ersteres eine hohe thermische Stabilität in Luft aufweist. Ab ca. 150 °C beginnt das Verdampfen von Resten an DMF als Lösungsmittel, die Struktur zersetzt sich ab einer Temperatur von 475 °C. Das Referenzmaterial UiO-67 zersetzt sich bei 500 °C, sodass ein geringfügiger Stabilitätsverlust mit dem Einsatz von Brom als funktionelle Gruppe einhergeht. Dagegen zersetzt sich Zr-NO₂-BPDC bereits ab 325 °C. Da die Diffraktogramme belegen, dass ein hohes Maß an amorphem Material vorhanden ist, kann nicht geklärt werden, ob dieser Zersetzungspunkt für ein phasenreines Zr-NO₂-BPDC ebenfalls Gültigkeit besitzen würde.

5.6.4.3. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Tabelle 21: Spezifische Oberflächen der Zr-MOFs

Probe	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
UiO-66	969 [131]
UiO-67	1877 [131]
Zr-Br-BPDC	985
Zr-NO ₂ -BPDC	760

Wie Tabelle 21 zusammenfasst, zeigen die synthetisierten, neuartigen Zr-MOFs große spezifische Oberflächen, die etwa vergleichbar mit denen des UiO-66 sind. Die Tatsache, dass die spezifischen Oberflächen des eigentlich vergleichbaren UiO-67 nicht erreicht werden, liegt an einer nicht unerheblichen Menge an amorphem Material bzw. der ungewollt synthetisierten Schichtstruktur.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.4.4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

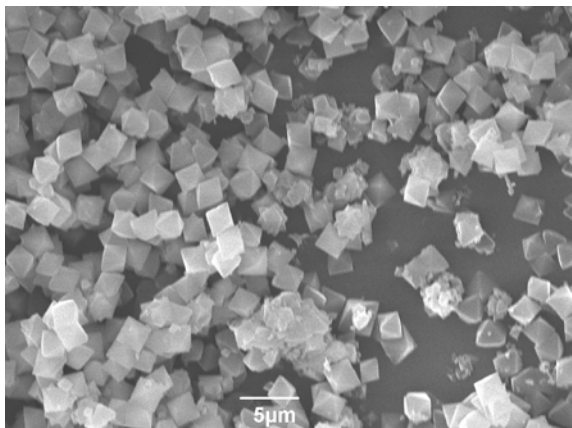


Abb. 204: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-67

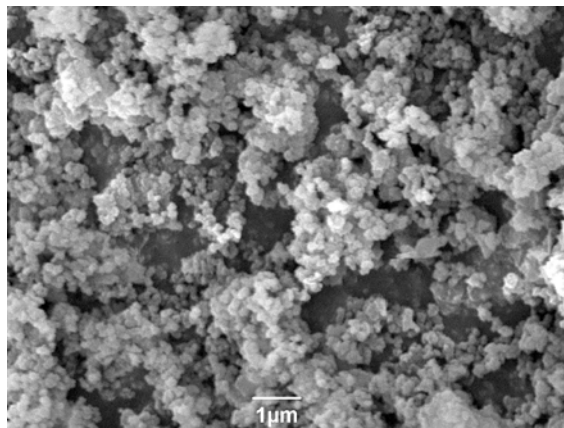


Abb. 205: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zr-Br-BPDC

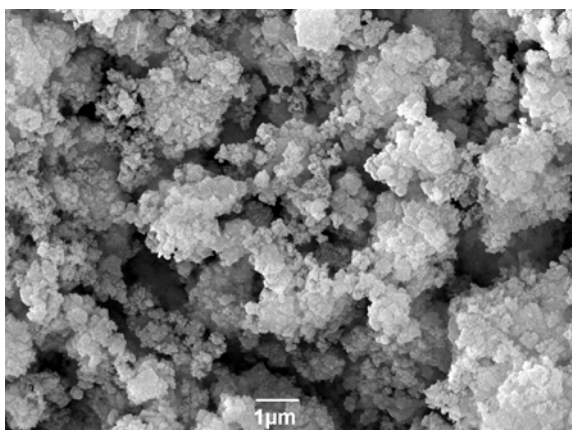


Abb. 206: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zr-NO₂-BPDC

Die Abb. 204 – 206 zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Zr-MOFs. Dabei zeigt UiO-67 die erwartete oktaedrische Struktur. Die Partikelgrößen liegen einheitlich bei bis zu 5 μm. Die Zr-MOFs mit den neuartigen Linkern dagegen zeigen keine einheitliche Struktur, auch bei höherem Vergrößerungsfaktor kann die erwartete oktaedrische Struktur nicht beobachtet werden. Unter Umständen war die Kristallisation (noch) nicht vollständig oder die Partikel zu klein. Bei höherem Vergrößerungsfaktor lässt sich eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 0,5 μm bestimmen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6.4.5. Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sowie von Kohlendioxid

Die Adsorptionsisothermen für Zr-Br-BPDC sowie Zr-NO₂-BPDC sind in den Abb. 207 - 210 dargestellt.

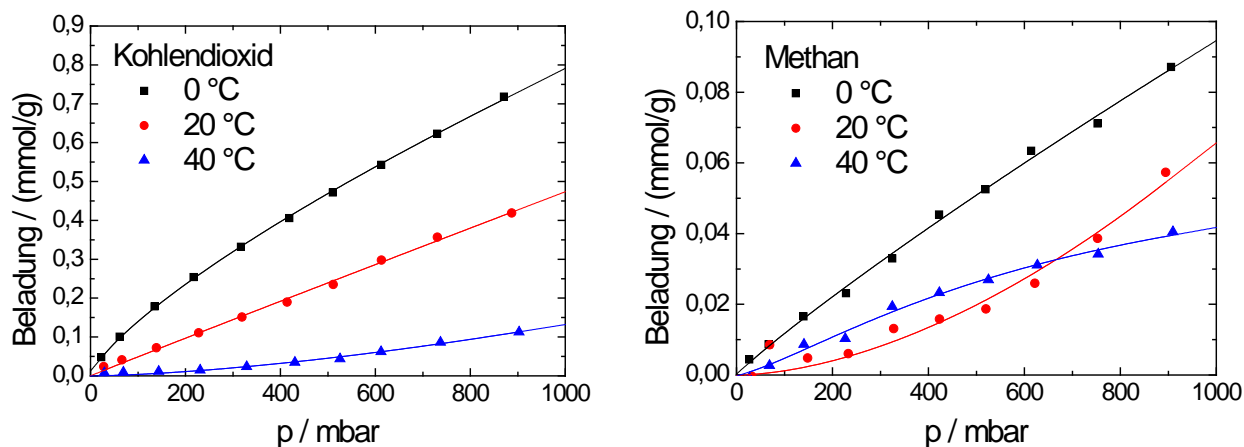


Abb. 207: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (links) und Methan (rechts) an Zr-Br-BPDC.

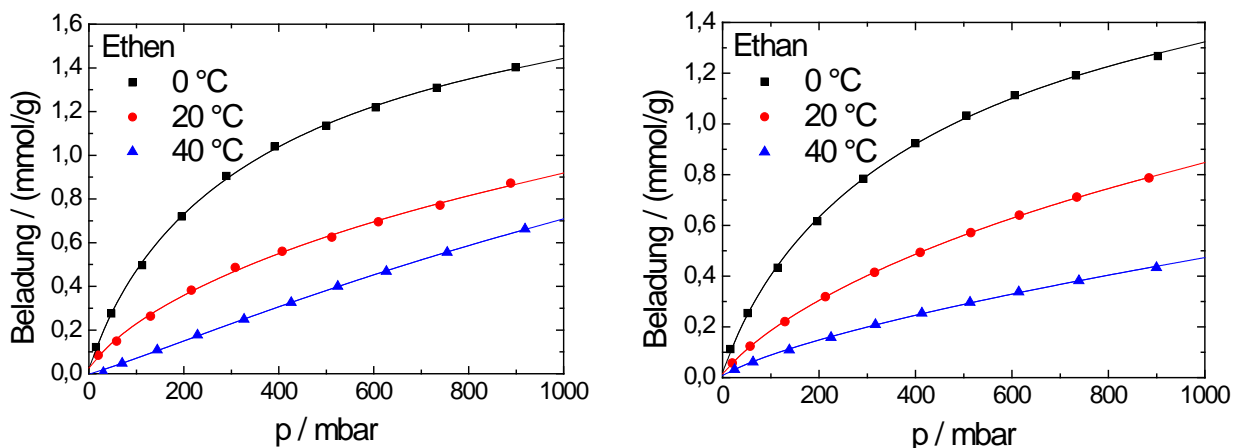


Abb. 208: Adsorptionsisothermen von Ethen (links) und Ethan (rechts) an Zr-Br-BPDC.

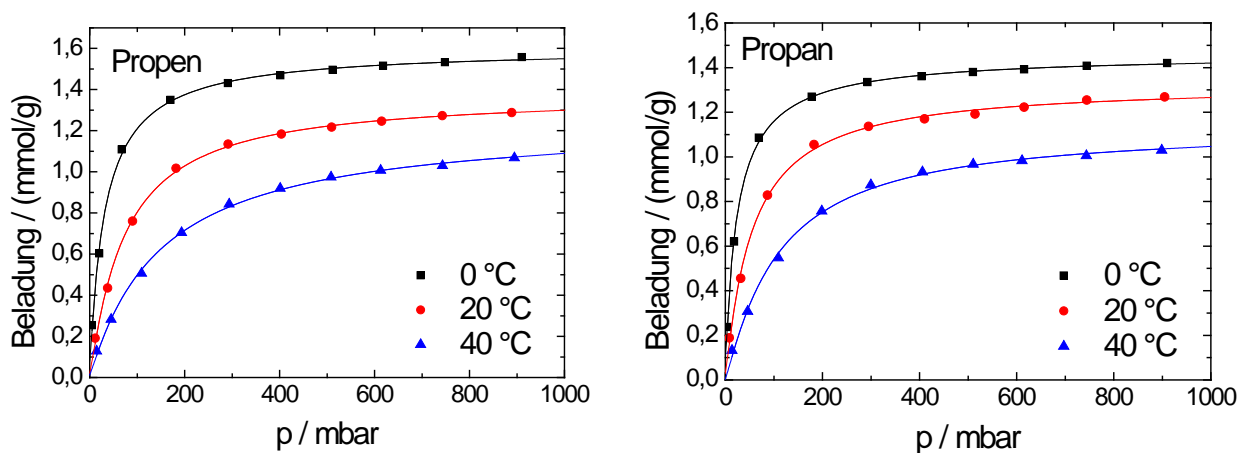


Abb. 209: Adsorptionsisothermen von Propen (links) und Propan (rechts) an Zr-Br-BPDC.

5. Ergebnisse und Diskussion

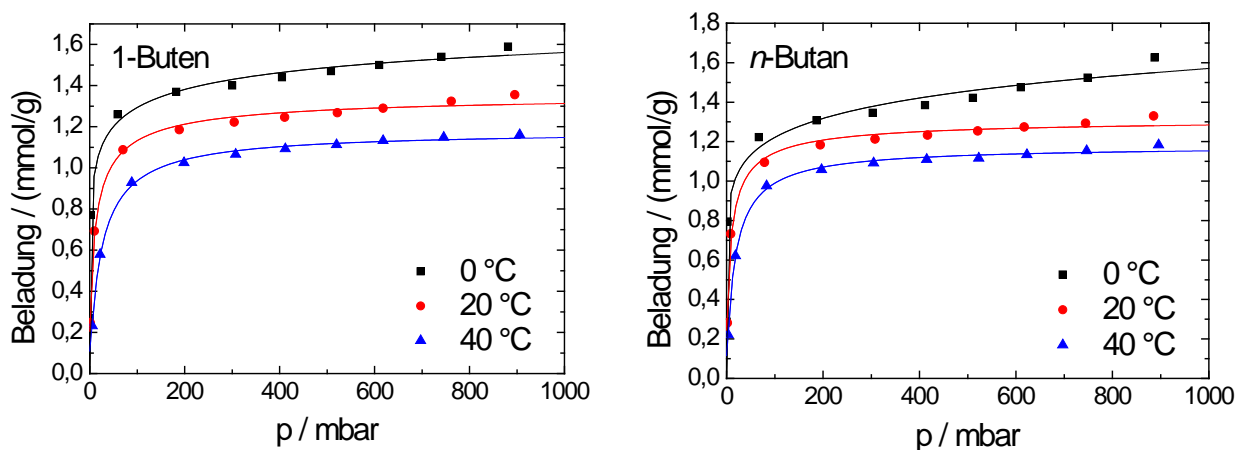


Abb. 210: Adsorptionsisothermen von 1-Buten (links) und *n*-Butan (rechts) an Zr-Br-BPDC.

Die Adsorptionsisothermen für Kohlendioxid an Zr-Br-BPDC zeigen eine maximale Beladung von $0,8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ für $0 \text{ }^\circ\text{C}$ mit fast linearem Verlauf. Bei Temperaturerhöhung über $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ verändert sich die Isotherme zuerst in eine Lineare, danach in eine Typ - III - Form. Methan wird minimal adsorbiert, die Werte schwanken zwischen 0 und $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Die maximalen Adsorptionskapazitäten der C_2 - bis C_4 - Kohlenwasserstoffe betragen bei einer Adsorptionstemperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ einheitlich $1,5 - 1,6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Adsorptionsisothermen zeigen dabei mit zunehmender Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe immer deutlicher einen Typ - I Verlauf. Die geringe Adsorptionskapazität beruht auf dem Vorhandensein von amorphen Bestandteilen in der Probe. Gelänge es, Zr-Br-BPDC phasenrein zu synthetisieren, sollte die Adsorptionskapazität steigen.

Eigene Vergleichsmessungen mit UiO-67 ergaben Adsorptionskapazitäten vergleichbar zu denen derer in Kapitel 5.9.3.5. vorgestellten Zn-MOFs.

In Tabelle 22 sind die Beladungen von Zr-Br-BPDC in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ sowie in Gew.-% angegeben, bezogen auf das aktivierte Material. Des Weiteren wurden die Kurven, wie bei den Zn-MOFs auch, mit der Sips-Gleichung angepasst. Zum Vergleich werden hier deshalb auch die Werte des Faktors t angegeben.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 22 Zusammenfassung der Adsorptionskapazitäten von Zr-Br-BPDC.

	0 °C			20 °C			40 °C		
	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>
Kohlen- dioxid	0,80	3,52	1,33	0,50	2,20	1,01	0,15	0,66	0,65
Methan	0,09	0,15	1,08	0,07	0,11	0,58	0,04	0,06	0,75
Ethen	1,45	4,06	1,14	0,90	2,52	1,41	0,70	1,96	0,89
Ethan	1,30	3,90	1,16	0,85	2,55	1,28	0,50	1,50	1,33
Propen	1,55	6,51	1,03	1,30	5,46	0,93	1,10	4,62	0,98
Propan	1,42	6,25	1,07	1,28	5,63	0,96	1,15	5,06	0,90
1-Buten	1,55	8,68	3,54	1,30	7,28	1,47	1,12	6,27	1,08
<i>n</i> -Butan	1,60	9,28	8,85	1,30	7,54	1,38	1,18	6,84	1,09

Wie Tabelle 22 darstellt, zeigen die *t*-Werte für 1-Buten und *n*-Butan deutliche Abweichungen von 1 bei einer Adsorptionstemperatur von 0 und 20 °C. Für diese beiden Temperaturen liegt somit ein hohes Maß an Heterogenität der Oberfläche vor.

In den Abb. 211 bis 214 sind die Adsorptionsisothermen für die C1- bis C4-Kohlenwasserstoffe sowie von Kohlendioxid an Zr-NO₂-BPDC dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

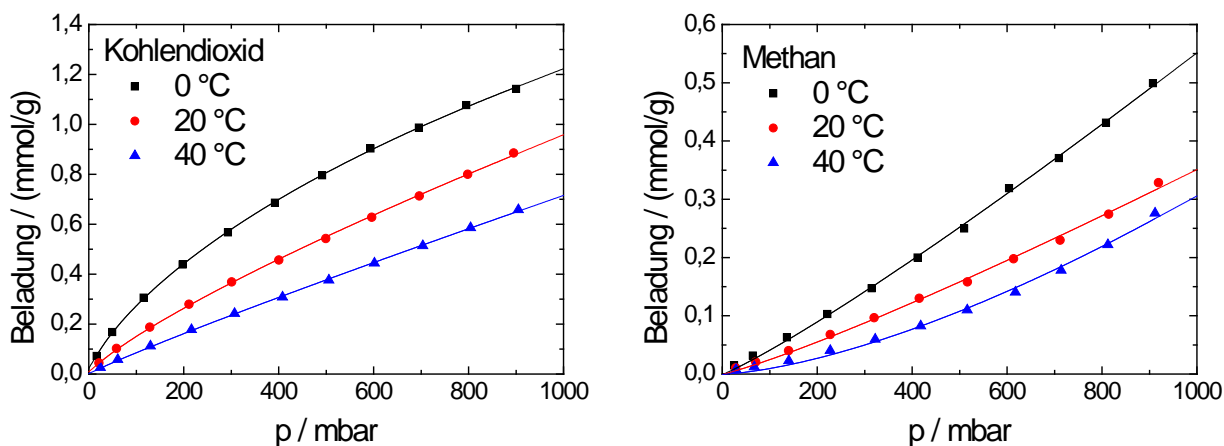


Abb. 211: Adsorptionsisothermen von Kohlendioxid (links) und Methan (rechts) an Zr-NO₂-BPDC.

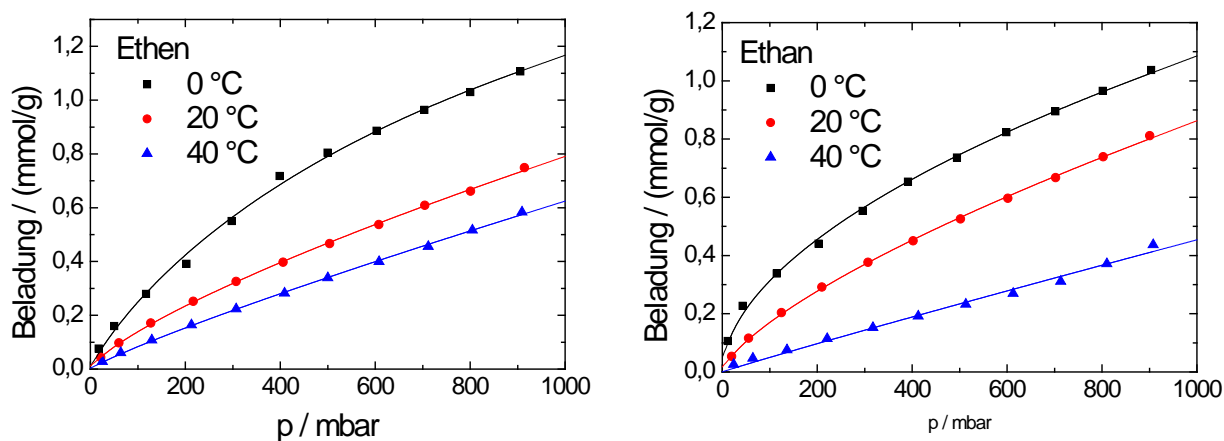


Abb. 212: Adsorptionsisothermen von Ethen (links) und Ethan (rechts) an Zr-NO₂-BPDC.

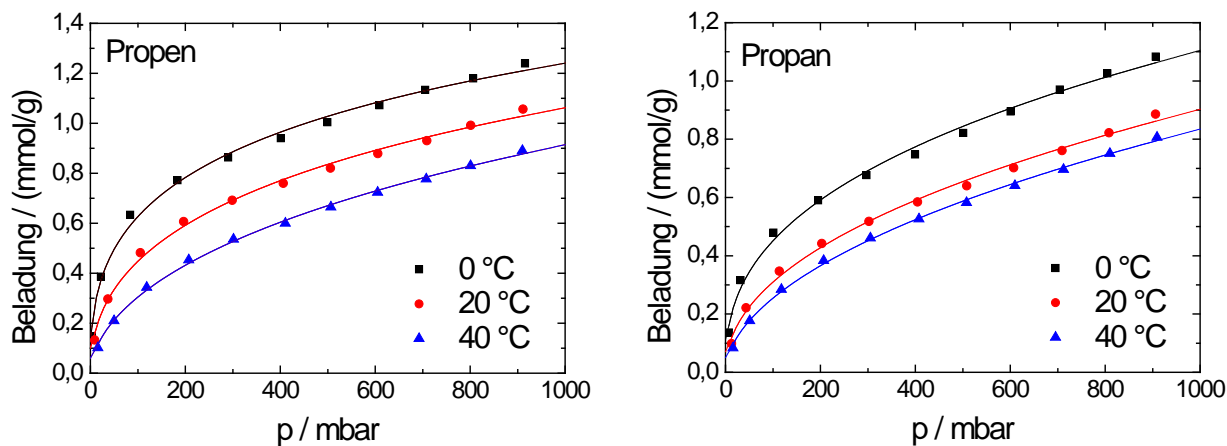


Abb. 213: Adsorptionsisothermen von Propen (links) und Propan (rechts) an Zr-NO₂-BPDC.

5. Ergebnisse und Diskussion

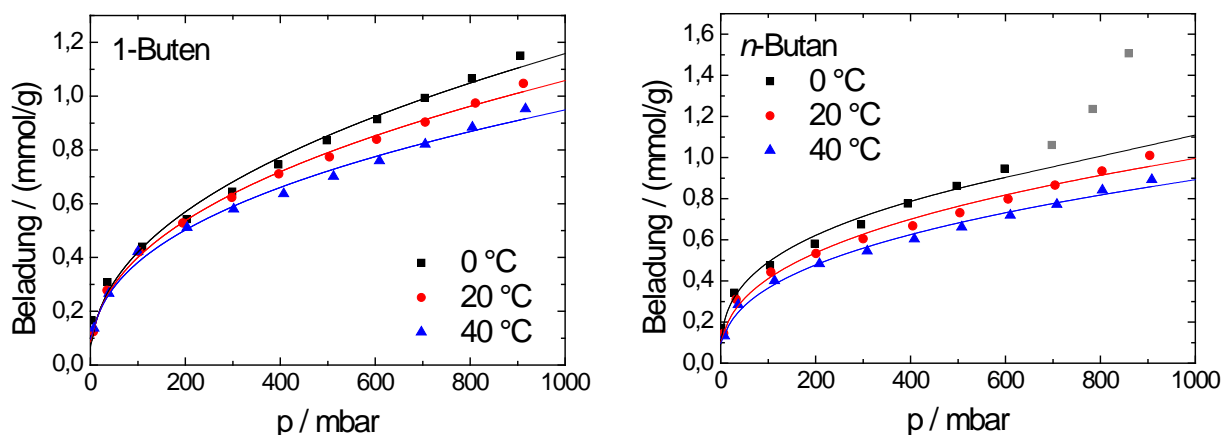


Abb. 214: Adsorptionsisothermen von 1-Buten (links) und n-Butan (rechts) an Zr- NO₂-BPDC.

Wie aus den Abb. 206 – 209 hervorgeht, adsorbiert Zr-NO₂-BPDC die ausgewählten Gase nur in geringen Stoffmengen. Bis auf Methan ist allen anderen Gasen bei 0 °C gemeinsam, dass die Isothermen anfangs eine hohe Steigung aufweisen und danach abflachen, aber nie ein Plateau erreichen. Methan bildet bei allen drei Temperaturen eine Typ – III Isotherme aus; bei der C₁- und C₂- Fraktion zeigt sich bei Temperaturerhöhung ein Übergang zum linearen Verlauf. Die C₃- und C₄- Kohlenwasserstoffe behalten ihre Isothermenform auch bei Temperaturerhöhung von 0 °C auf bis zu 40 °C. Die Maximalbeladungen liegen einheitlich bei bis zu 1,2 mmol·g⁻¹.

In Tabelle 23 sind die Maximalbeladungen die ausgewählten Gase bei einem Druck von 1000 mbar in mmol·g⁻¹ und in Gew.-% angegeben. Die Beladungen sind auf die aktivierte Probe bezogen. Des Weiteren ist der Wert des Faktors t aus der Sips-Gleichung gelistet.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 23 Zusammenfassung der Adsorptionskapazitäten von Zr-NO₂-BPDC.

	0 °C			20 °C			40 °C		
	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>	mmol· g ⁻¹	Gew.- %	<i>t</i>
Kohlen- dioxid	1,20	5,28	1,34	0,95	4,18	1,24	0,70	3,08	1,08
Methan	0,55	0,08	0,88	0,35	0,06	0,87	0,30	0,05	0,66
Ethen	1,18	3,30	1,14	0,80	2,24	1,32	0,60	1,68	1,14
Ethan	1,10	3,30	1,84	0,85	2,55	1,41	0,45	1,35	1,04
Propen	1,25	5,25	2,47	1,05	4,41	2,12	0,90	3,78	1,80
Propan	1,10	4,84	2,53	0,90	3,96	2,13	0,82	3,61	1,86
1-Buten	1,15	6,44	2,26	1,05	5,88	2,36	0,95	5,32	2,51
<i>n</i> -Butan	1,00	5,80	2,93	0,90	5,22	2,59	0,80	4,64	2,57

Tabelle 23 zeigt ausgehend von Methan, dass der Wert für *t* mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül immer weiter ansteigt. Während Methan einen *t*-Wert von unter 1 besitzt, steigt der Wert bereits bei Ethen über 1 und erreicht einen Wert von fast 3 für *n*-Butan.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene Möglichkeiten untersucht werden, Salene in metallorganischen Gerüstverbindungen zu immobilisieren. Dazu wurde auf bekannte Methoden der Immobilisierung in Zeolithen und mesoporösen Materialien zurückgegriffen und gegebenenfalls modifiziert. Zu den ausgewählten metallorganischen Gerüstverbindungen gehörten MOF-5, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ bzw. HKUST-1 und (Cr)MIL-101. Durch verschiedene Charakterisierungsmethoden, wie z. B. Röntgen-Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie, Rasterelektronen-Mikroskopie, Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode und chemischer Analyse sollte die Immobilisierung der Salene innerhalb der MOFs überprüft werden.

Nach der "build-the-bottle-around-the-ship"-Methode konnte Mn-RR-Salen in MOF-5 eingebracht werden. Da MOF-5 allerdings keine Möglichkeit bietet das Salen zu fixieren, war es nicht möglich, das Salen in der Struktur zu halten. Bereits nach 24-stündiger Extraktion mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur waren keinerlei Signale des Salens im IR-Spektrum mehr erkennbar. Das Mn-en-Salen verhinderte die Kristallisation von MOF-5 und konnte auch mithilfe anderer Methoden nicht in MOF-5 eingebracht werden.

In $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sollten ebenfalls nach der "build-the-bottle-around-the-ship"-Methode die beiden Schiffchen Basen Mn-RR-Salen und Mn-en-Salen immobilisiert werden. Dieser Versuch schlug fehl. In keiner der untersuchten Synthesemethoden konnte ein Hinweis auf eine erfolgreiche Immobilisierung der Salene innerhalb des Gerüsts erbracht werden.

Die Versuche, Mn-en-Salen und Mn-RR-Salen innerhalb des Gerüsts von (Cr)MIL-101 zu immobilisieren, schlugen fehl. Dabei wurden in flüssiger Phase sowohl die "build-the-bottle-around-the-ship"-Methode, die "ship-in-a-bottle"-Methode als auch das Einbringen des Salens als Ganzes erprobt. Der Versuch, das Salen durch Erhitzen im Vakuum in die Poren und Hohlräume (Cr)MIL-101 hinein diffundieren zu lassen, scheiterte an der Instabilität des Wirts.

Letztendlich gelang es, verschiedene Salene über eine schrittweise "ship-in-a-bottle"-Methode in (Cr)MIL-101-ED (ED = Ethylendiamin) zu immobilisieren und Palladium darin zu komplexieren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die katalytischen Eigenschaften der immobilisierten Pd-Salene wurden anhand der hydrierenden Umsetzung von sechs Modellsubstanzen untersucht, jeweils bei Raumtemperatur. Als Modellsubstanzen dienten 1-Hexen, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohexanon, Zimtaldehyd und Citral. Zum Vergleich wurden die gleichen Hydrierungen mit Pd/ γ -Al₂O₃ (5 Gew.-% Pd) und Pd/C (10 Gew.-% Pd) und den reinen Salenen Pd-en-Salen und Pd-RR-Salen durchgeführt.

Des Weiteren wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis Thiel (FB Chemie, TU Kaiserslautern) neuartige Linker auf Basis der Biphenyldicarbonsäure synthetisiert, aus denen wiederum zink- und zirkoniumhaltige metallorganische Gerüstverbindungen synthetisiert werden sollten. Die Linker sollten so modifiziert werden, dass eine eventuelle Interpenetration der entstehenden MOFs nahezu vollständig verhindert wird.

Im Fall der zinkhaltigen MOFs konnte die Interpenetration nicht verhindert werden. Die Materialien besaßen jedoch allesamt große spezifische Oberflächen, sodass Adsorptionsisothermen von C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen sowie von Kohlendioxid aufgenommen wurden.

Im Fall der zirkoniumhaltigen MOFs gestaltete sich die Synthese der phasenreinen Substanzen schwierig; auch über einen Modulationsansatz wurde immer ein mit amorphem Material verunreinigtes Pulver erhalten. Trotzdem wurden die gleichen Adsorptionsexperimente wie mit den zinkhaltigen MOFs durchgeführt.

Die Auswertung der Isothermen erfolgte mithilfe verschiedener Modelle (Langmuir, Freundlich, Sips). Dabei zeigte sich, dass die Sips-Gleichung die gemessenen Werte am besten beschreiben kann. Außerdem konnte über den Wert t Aussagen über den Grad der "Heterogenität" der Oberfläche getroffen werden.

Im Bereich der Immobilisierung der Salene in metallorganischen Gerüstverbindungen böte sich noch die Möglichkeit, die Salene über einen Seitenarm postsynthetisch an eine bereits im Gitter vorhandene funktionelle Gruppe zu kondensieren / verbinden. Dadurch wäre das Salen fixiert und das Zentralmetall trotzdem zugänglich. Dazu ist es jedoch erforderlich, eine metallorganische Gerüstverbindung zu wählen, das dem Salen ausreichend Platz bietet und zudem eine ausreichend hohe Stabilität aufweist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Bereich der neuartigen metallorganischen Gerüstverbindungen wäre es von Interesse, ob die zinkhaltigen MOFs in einer nicht-interpenetrierten Struktur synthetisierbar wären und ob die Adsorptionskapazität dadurch steigen würde. Im Fall der zirkoniumhaltigen MOFs müssten die Synthesebedingungen verbessert werden, um ein phasenreines Material zu erhalten. Dadurch würde man ein Material mit großer spezifischer Oberfläche, hoher thermischer Stabilität und ohne Interpenetration gewinnen und es bestünde die Möglichkeit, die funktionellen Gruppen am Linker postsynthetisch zu modifizieren.

Erste weiterführende Arbeiten mit den neuartigen Linkern und anderen Metallen als anorganische Knoten wurden bereits erprobt, daher wäre eine fortführende Untersuchung der Eignung als Träger Katalysatoren oder als Gasspeicher ebenfalls von Interesse.

7. Literaturverzeichnis

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [2] A.F. Cronstedt, *Akad. Handl.*, Stockholm, 17 (1756) 120, übersetzt von J. Schlenker, G.H. Kühl, in: "*Proceedings of the Ninth International Zeolite Conference*", R. von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy, Hrsg., Bd. 1, Butterworth-Heinemann, Boston, Montreal, 1992, S. 3-9
- [3] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, in: "*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 84A, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1994, S. 125-132.
- [4] WO 91/11390, 8. August 1991, Mobil Oil Corp. (Erf.: J.S. Beck, C.T.-W. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth und J.C. Vartuli).
- [5] US Patent 5 057 296, 15. Oktober 1991, Mobil Oil Corp. (Erf.: J.S. Beck).
- [6] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins und J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.
- [7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli und J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [8] A. Vinu, in: "*Advances in Nanoporous Materials, Vol. I*", S. Ernst, Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2009, S. 151-237.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 402 (1999) 276-279.
- [10] L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 73 (2004) 3-14.

- [11] S.L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 32 (2003) 276-288.
- [12] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.R. Fanga, J.-R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuanga, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 253 (2009) 3042-3066.
- [13] J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.B.T. Nguyen, J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1450-1459.
- [14] S.T. Meek, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 249-267.
- [15] R.C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, *Curr. Op. Chem. Biol.*, 14 (2010) 262-268.
- [16] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1284-1293.
- [17] F.A. Almeida Paz, J. Klinowski, S.M.F. Villa, J.P.C. Tomé, J.A.S. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 1088–1110.
- [18] P.W. Roesky, A. Bhunia, Y. Lan, A.K. Powell, S. Kureti, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 2035–2037.
- [19] S.-H. Cho, B. Ma, S.B.T. Nguyen, J.T. Hupp, T.E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, 24, (2006) 2563–2565.
- [20] A.M. Shultz, A.A. Sarjeant, O.K. Farha, J.T. Hupp, and S.B.T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 13252–13255.
- [21] R.W. Larsen, L. Wojtas, J. Perman, R.L. Musselman, M.J. Zaworotko, C.M. Vetromile, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 10356-10359.
- [22] M.H. Alkordi, Y. Liu, R.W. Larsen, J.F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12639–12641.
- [23] K.A. Hofmann, F. Küspert, *Anorg. Chem.*, 15 (1897) 204-207.
- [24] J.H. Rayner, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1 (1952) 319-327.
- [25] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5962-5964.
- [26] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1546-1554.

- [27] S. Subramanian, M.J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34 (1995) 2127-2130.
- [28] O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 10401-10402.
- [29] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 295 (2002) 469-472.
- [30] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, *Chem. Commun.*, 46 (2006) 4780–4795.
- [31] J. Zhang, L. Wojtas, R.W. Larsen, M. Eddaoudi, M.J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 17040–17041.
- [32] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J.A. Fillinger, S. Parkin, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1858–1859.
- [34] L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13834–13835.
- [35] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schupbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Woll, *Nat. Mater.* 8 (2009) 481–484.
- [36] O.K. Farha, J.T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 43 (2010) 1166–1175.
- [37] S. Foit, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern (2011).
- [38] E. Keceli, T. Philippi, S. Ernst, M. Bauer, W.R. Thiel, “*Synthesis and characterization of amide functionalized metallorganischen Gerüstverbindungen (TUKL-4,5,6 and 7)*”, Posterbeitrag zur 24. Deutschen Zeolith-Tagung Magdeburg, 2012.
- [39] O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 6525-6527.
- [40] “*Atlas of Zeolite Framework Types*“, 6th Revised Edition, C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2007, S. 228-229.

- [41] P.L. Llewellyn, S. Bourelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jung, G. Férey, *Langmuir*, 24 (2008) 7245-7250.
- [42] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-C. Chang, S.H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 8227-8231.
- [43] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 10 (2004) 1373-1382.
- [44] I. Senkowska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 122 (2009) 93-98.
- [45] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science*, 283 (1999) 1148-1150.
- [46] J. Hafizovic Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 13850-13851.
- [47] M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6632-6640.
- [48] M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, M. Tilset, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9848-9851.
- [49] S.J. Garibay, S.M. Cohen, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 7700-7702.
- [50] M. Kim, J.F. Cahill, K.A. Pratherab, S.M. Cohen, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 7629-7631.
- [51] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 15 (1894) 705-706.
- [52] E.N. Jacobsen, W. Zhang, A.R. Muci, J.R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7063-7064.
- [53] W. Zhang, E.N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 2296-2299.

- [54] J.J. Li: "*Sharpless asymmetric epoxidation*", in: Name Reactions, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, 533-535.
- [55] M. Palucki, J. McCormick, E.N. Jacobsen, Tetrahedron Lett. 36 (1995) 5457-5461.
- [56] J.D. McGilvra, V.H. Rawal, Synlett, 13 (2004) 2440-2442.
- [57] Takeshi Maeda, Takeshi Takeuchi, Yoshio Furusho and Toshikazu Takata, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 42 (2004) 4693-4703.
- [58] S.S. Kim, G. Rajagopal, Synthesis, 16 (2003) 2461-2463.
- [59] K. Omura, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, Chem. Commun., 18 (2004) 2060-2061.
- [60] S. Cicchi, F. Cardona, A. Brandi, M. Corsi, A. Goti, Tetrahedron Lett., 40 (1999) 1989-1992.
- [61] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem., 15 (1974) 561-562.
- [62] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, J. Molec. Catal., 1 (1975) 121-135.
- [63] J.M. Kerr, C.J. Suckling, J. Chem. Soc.: Perkin Trans. (1990) 887-895.
- [64] D. Kleiner, R.H. Burris, Biochem. Biophys. Acta, 212 (1970) 85-89.
- [65] S. Kowalak, R.C. Weiss, K.J. Balkus, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1991) 57-58.
- [66] S. Ernst, O. Batréau, in: "*Catalysis by Microporous Materials*", H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 94, Elsevier, Amsterdam, 1995, S. 479-486.
- [67] D.E. De Vos, P.A. Jacobs, in: "*Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*", R. von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993, S. 615-622.
- [68] X. Yang, Dissertation, TU Kaiserslautern (1999).
- [69] J.J. Li: "*Heck reaction*", in: Name Reactions, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, S. 277-280.

- [70] J.J. Li: “*Negishi cross-coupling reaction*”, in: Name Reactions, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, S. 389-390.
- [71] T. Laue, A. Plagens, in: “*Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie*“, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, 1998, S. 307-310.
- [72] J.J. Li: “*Buchwald–Hartwig amination*”, in: Name Reactions, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, S. 80-84.
- [73] T. Laue, A. Plagens, in: “*Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie*“, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, 1998, S. 298-302.
- [74] J.J. Li: “*Sonogashira reaction*”, in: Name Reactions, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, S. 519-521.
- [75] J.J. Li: “*Kumada cross-coupling reaction*”, in: Name Reactions, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, S. 325-328.
- [76] J.J. Li: “*Hiyama cross-coupling reaction*”, in: Name Reactions, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, S. 288-290.
- [77] S.R. Borhade, S.B. Waghmode, Tetrahedron Lett., 49 (2008) 3423-3429.
- [78] M. Bakherad, A.H. Amin, A. Keivanloo, B. Bahramian, M. Raessi, Chin. Chem. Lett., 21 (2010) 656-660.
- [79] S.R. Borhade, S.B. Waghmode, Ind. J. Chem., Sec. B, 49B (2010) 565-572.
- [80] L. Ding, Z. Chu, L. Chen, X. Lü, B. Yan, J. Song, D. Fan, F. Bao, Inorg. Chem. Commun., 14 (2011) 573-577.
- [81] F. Averseng, M. Vennat, M. Che, in: “*Grafting and Anchoring of Transition Metal Complexes to Inorganic Oxides*”, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Second Edition, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 524-539.

- [82] G.A.E. Oxford, R.Q. Snurr, L.J. Broadbelt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 10965-10973.
- [83] S. Ernst: “*Zeolite Entrapped Metal Complexes*”, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Second Edition, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 614-631.
- [84] B.-Z. Zhan, X.-Y. Li, *Chem. Commun.*, 3 (1998) 249-250.
- [85] V.Y. Zakharov, B.V. Romanovsky, *Vest. Mosk. Univ. Khim., Ser. 2*, 18 (1977) 143-145.
- [86] R.F. Parton, C.P. Bezoukhanova, F. Thibault-Starzyk, R.A. Reynders, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, in “*Zeolites and Related Microporous Materials; State of the Art 1994*”, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich, *Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84B*, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 813-820.
- [87] S. Ernst, Y. Traa, U. Deeg, in “*Zeolites and Related Microporous Materials; State of the Art 1994*”, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich, *Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84B*, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 925-932.
- [88] N. Herron, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4714-4717.
- [89] K.J. Balkus Jr., S. Kowalak, K.T. Ly, D.C. Hargis, in “*Zeolite Chemistry and Catalysis*”, P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelková, B. Wichterlová, *Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 69*, Elsevier, Amsterdam, S. 93-99.
- [90] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 404 (2000) 982-986.
- [91] A. Hu, H.L. Ngo, W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 6000-6003.
- [92] A. Hu, H.L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 11490-11491.
- [93] L. Ma, J.M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* 2 (2010) 838-846.

- [94] F. Song, C. Wang, J.M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 15390-15398.
- [95] B. Kesanli, W.B. Lin, Coord. Chem. Rev., 246 (2003) 305-326.
- [96] W.B. Lin, J. Solid State Chem., 178 (2005) 2486-2490.
- [97] W.B. Lin, MRS Bull., 32 (2007) 544-548.
- [98] L. Ma, C. Abney, W. Lin, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 1248-1256.
- [99] C. Wang, M. Zheng, W. Lin, J. Phys. Chem. Lett., 2 (2011) 1701-1709.
- [100] Z. Wang, S.M. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 12368-12369.
- [101] S.M. Cohen, Chem. Rev., (2011), im Druck
- [102] Z. Wang, S. M. Cohen, Angew. Chem., 120 (2008) 4777-4780.
- [103] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, Angew. Chem., 121 (2009) 1-5.
- [104] R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, Angew. Chem. Int. Ed., 49 (2010) 4598-4602.
- [105] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 498-519.
- [106] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre, N. Stock, Chem. Commun., 47 (2011) 2838-2840.
- [107] Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S.H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, Angew. Chem. Int. Ed., 47 (2008) 4144-4148.
- [108] M.J. Ingleson, J. Perez Barrio, J.B. Guilbaud, Y.Z. Khimyak, M.J. Rosseinsky, Chem. Commun., (2008) 2680-2682.
- [109] D. Bathen, in: "Adsorptionstechnik", D. Bathen, M. Breitbach, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Mailand, Paris, Tokyo, 2001, S. 1-9.

- [110] F.X. Coudert, “*Thermodynamic Methods for Prediction of Gas Separation in Flexible Frameworks*”, D. Farrusseng, Metal Organic Frameworks, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, S. 49-68.
- [111] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”, B. Scarlett, Particle Technology Series, Springer, Dordrecht, 2006, S. 11-14.
- [112] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361-1403.
- [113] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
- [114] J. Zeldowitsch, Acta Physicochim. URSS, 1 (1934) 961-974.
- [115] A. Ganguli, Kolloidzeitschrift, 60 (1932) 180-184.
- [116] A. Boutaric, J. Chim. Phys., 35 (1938) 158-178.
- [117] R. Sips, J. Chem. Phys., 16 (1948) 490-495.
- [118] J. Tóth, Adv. Colloid Interface Sci., 55 (1995) 1-239.
- [119] L. Gurvich, J. Phys. Chem. Soc. Russ., 47 (1919) 805-809.
- [120] B.C. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal., 4 (1965) 319-323.
- [121] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, J. Coll. Interf. Sci., 21 (1966) 405-414.
- [122] M.M. Harris, R.K. Mitchell, J. Chem. Soc., (1960) 1905-1908.
- [123] K. Schwetlick, “*Organikum, 21. Auflage*”, H.G.O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W.O. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, S. 359-360.
- [124] D.J. Brown, J. Appl. Chem., 1 (Suppl. Issue 2) (1951) 159-160.
- [125] M. Fischer, M. Hartmann, in: “*Amino-functionalized Metallorganischen Gerüstverbindungen as Tuneable Heterogeneous Basic Catalysts*”, S. Ernst, A. Jess,

- F. Nees, U. Peters, M. Ricci, E. Santacesaria, Proceedings 2011-2 of the DGMK-Conference
- "Catalysis - Innovative Applications in Petrochemistry and Refining"*, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas, Kohle, Hamburg, 2011, S. 269-275.
- [126] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1304-1315.
- [127] E. Haque, N.A. Khan, J.E. Lee, S.H. Jhung, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 11730-11736.
- [128] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 6643-6651.
- [129] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 58 (2003) 105-114.
- [130] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng, Spectral Database for Organic Compounds, Hrsg.: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.
- [131] S. Chavan, J.G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M.H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K.P. Lillerud, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 1614–1626.

8. Publikationsliste

Posterpräsentationen:

T. Philippi, S. Foit, W. Thiel, E. Keceli, S. Ernst, “*Synthesis of three novel metal-organic frameworks with the IRMOF-9 topology*”, MOF2010 - Metal Organic Frameworks, Palais du Pharo, Marseille, Frankreich.

T. Philippi, E. Keceli, S. Foit, W. Thiel, S. Ernst, “*Synthesis of three novel metal-organic frameworks with the IRMOF-9 topology*”, 23. Deutsche Zeolith-Tagung, 02. – 04. März 2011, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Deutschland.

T. Philippi, E. Keceli, W. Thiel, S. Ernst, “*Synthesis and Gas Adsorption Properties of Two Novel metal-organic frameworks with the IRMOF-9 Topology*“, 24. Deutsche Zeolith-Tagung, 07. – 09. März 2012, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, Deutschland.

7. Verwendete Chemikalien

9. Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan	Sigma-Aldrich	98 %
(<i>R</i> , <i>R</i>)-(-)- <i>N,N'</i> -Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexanediamin	Sigma-Aldrich	98 %
2-Aminoterephthalsäure	Sigma-Aldrich	99 %
4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-diformylphenol	Sigma-Aldrich	96 %
5- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxybenzaldehyd	Sigma-Aldrich	98 %
Aluminium(III)chlorid-Hexahydrat	Merck	99 %
Ameisensäure	Merck	98-100 %
Benzoessäure	Merck	99 %
Biphenyldicarbonsäure	Sigma-Aldrich	97 %
Brom	Sigma-Aldrich	> 99 %
Chrom(III)nitrat-Nonahydrat	Merck	99 %
Diethylamin	Merck	> 99 %
Dimethyl-biphenyl-dicarboxylat	Sigma-Aldrich	99 %
Ethanol	Carl Roth	> 96 %
Ethylendiamin	Fluka	99 %
Fluorwasserstoffsäure	Riedel de Haen	40 %
Kaliumhydroxid	J.T. Baker	85 %
Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat	Sigma-Aldrich	98 %
Kupfer(II)nitrat-Trihydrat	VWR	98 %
Mangan(II)chlorid-Dihydrat	Merck	99 %
Methanol	Sigma-Aldrich	99,8 %

7. Verwendete Chemikalien

<i>N,N'</i> -Bis-salicyliden-1,2-phenylenediamin	Sigma-Aldrich	98 %
<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	Merck	99,5 %
<i>ortho</i> -Phenylendiamin	Sigma-Aldrich	98 %
Pd/C	Sigma-Aldrich	10 Gew.-% Pd
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Merck	5 Gew.-% Pd
Salicylaldehyd	Merck	99 %
Salpetersäure		100 %
Salzsäure		37 %
Schwefelsäure	J.T. Baker	96 %
Silbersulfat	VWR	98 %
Terephthalsäure	Merck	> 98 %
Toluol	Fisher Scientific	99,99 %
Trimesinsäure	Acros	98 %
Zinknitrat-Hexahydrat	Sigma-Aldrich	98 %
Zinknitrat-Tetrahydrat	Merck	99 %
Zirkonium(IV)chlorid wasserfrei	Acros	98 %

Thomas Philippi

Diplom-Chemiker

aus Steinbach am Donnersberg

Berufliche Erfahrung

- | | |
|-------------------|---|
| 08.2012 – heute | Projekt- und Prüfleiter
CRS Group, 67269 Grünstadt |
| 06.2007 – 07.2012 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Technische Chemie, TU
Kaiserslautern |

Studium und Ausbildung

- | | |
|-------------------|---|
| 10.1999 – 06.2007 | Studium der Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, Erwin-
Schrödinger-Str., 67663 Kaiserslautern, Abschluss Diplom |
| 07.1998 – 08.1999 | Zivildienst beim evangelischen Diakoniewerk ZOAR, Werkstatt für
Behinderte, 67806 Rockenhausen |
| 08.1989 – 06.1998 | Wilhelm-Erb-Gymnasium, 67722 Winnweiler, Abschluss Abitur |

Weiterbildungen

- Erwerb der eingeschränkten Sachkunde im Umgang mit Gefahrstoffen nach §5
ChemVerbotsV
- Erwerb der Fachkunde im Strahlenschutz gemäß StrSchV

Zusätzliches

- | | |
|----------|---|
| Sprachen | Englisch: fließend in Wort und Schrift
Französisch: Schulkenntnisse
Spanisch: Grundkenntnisse |
| EDV | Sehr gute Kenntnisse in MS Office
Sehr gute Kenntnisse in Lotus Notes
Kenntnisse im LIMS- und Datenbanksoftware |

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen meiner Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken und Quellen, einschließlich Quellen aus dem Internet, entnommen sind, habe ich in jedem Fall unter Angabe der Quelle deutlich als Entlehnung kenntlich gemacht.

Ich habe zuvor noch kein Promotionsverfahren bei einer anderen Hochschule beantragt.

Kaiserslautern, den 28. Mai 2014

Thomas Philippi