

Modifikation von metallorganischen  
Gerüstverbindungen – vom nanopartikulären  
Katalysator zum multimetallischen  
Photoredoxsystem

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Fakultät für Biologie, Chemie und  
Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Martin Peter Friedrich, M.Sc.  
geboren in Erlangen

Bayreuth, 2017



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2013 bis August 2017 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganische Chemie II unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 04.10.2017

Zulassung durch die Promotionskommission: 11.10.2017

Wissenschaftliches Kolloquium: 15.12.2017

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stefan Peiffer

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Rhett Kempe

(Gutachter)

Prof. Dr. Jürgen Senker

(Gutachter)

Prof. Dr. Andreas Greiner

(Vorsitz)

Prof. Dr. Anna Schenk



*„Das Geheimnis aller Erfinder ist,  
nichts für unmöglich anzusehen...“*

*Justus Freiherr von Liebig*



**INHALTSVERZEICHNIS**

Abkürzungsverzeichnis.....	III
Verzeichnis der Abbildungen, Schemata & Tabellen.....	V
1. Einleitung .....	1
2. Zielsetzung .....	7
3. Ergebnisse und Diskussion .....	9
3.1. MOCVD-basierte Iridiumbeladung.....	9
3.1.1. Stand der Forschung .....	11
3.1.2. Synthese und Charakterisierung .....	13
3.1.3. Katalytische Anwendung von Ir@MIL-101 .....	23
3.2. Funktionalisierung von MIL-101 durch SBU-Grafting .....	27
3.2.1. Stand der Forschung .....	30
3.2.2. Generierung freier Koordinationsstellen in MIL-101 .....	34
3.2.3. Grafting eines Modellsubstrates und dessen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften des Trägermaterials .....	40
3.2.4. Verwendung von hydrophobisiertem MIL-101 als Füllstoff in Polyethylen.....	47
3.3. (Photo)katalytische Funktionalisierung von MIL-101 .....	59
3.3.1. Stand der Forschung .....	60
3.3.2. Einführen der Ankergruppen in den Liganden des Photokatalysators.....	63
3.3.3. Grafting des Photokatalysators .....	68
3.3.4. Katalytische Anwendung in der organischen Synthese .....	71
3.3.5. Multimetallische Photoredoxkatalyse .....	75
4. Zusammenfassung.....	83
5. Conclusion .....	87
6. Experimenteller Teil .....	91
6.1. Material und Methoden .....	91
6.2. Synthesevorschriften .....	94
6.2.1. MIL-101 nach TMAOH-Methode .....	94

6.2.2. ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium(II) .....	94
6.2.3. (1,5-Cyclooctadiene)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)iridium(I) .....	95
6.2.4. (1,5-Cyclooctadiene)(acetylacetonato)iridium(I) .....	95
6.2.5. (1,5-Cyclooctadiene)(hexafluoroacetylacetonato) iridium(I) .....	96
6.2.6. Dimethyl[2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylate .....	96
6.2.7. [2,2'-Bipyridine]-4,4'-diyldimethanol .....	97
6.2.8. [ $\mu$ -Chloro](Diphenylpyridin)Iridium(III)Dimer .....	97
6.2.9. 4,4'-(Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin)bis (2-phenylpyridin) iridium(III)hexafluorophosphat .....	98
6.2.10. (2,2'-Bipyridine-4,4'-diyldimethanol) bis (2-phenylpyridin) Iridium(III) Hexafluorophosphat .....	99
6.2.11. Generierung von freien Koordinationsstellen in MIL-101 .....	100
6.2.12. Koordination von aliphatischen Alkoholen .....	100
6.2.13. Synthese von (2,2'-Bipyridine-4,4'-diyldimethanol) bis(2-phenylpyridin) @MIL-101 .....	101
6.2.14. Synthese von (2,2'-Bipyridine-4,4'-diyldimethanol) bis(2-phenylpyridin) Iridium(III) Hexafluorophosphat@MIL-101 .....	102
6.2.15. MOCVD-basierte Beladung von MIL-101 .....	102
6.2.16. N-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivate .....	102
6.2.17. Akzeptorfremde Dehydrierung von Alkoholen .....	103
6.2.18. Hydrierung von Alkenen, alkin und Ketonen .....	103
6.2.19. aza-Henry-Reaktion .....	104
6.2.20. Wasserreduktionskatalyse .....	104
7. Literatur .....	105
8. Liste eigener Publikationen .....	110
9. Danksagung .....	111
(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen .....	113

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

acac	Acetylacetonat
ak	Kerbschlagzähigkeit
APS	Aminpropyltrialkoxysilan
as	unbehandelt (as synthesized)
BET	Methode zur Analyse der Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
bpy	2,2'-Bipyridin
CMOF	chirales MOF
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadien
CUS	freie Koordinationsstellen (coordinative unsaturated sites)
CV	Cyclovoltametrie
DETA	Diethylentriamin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
DMF	Dimethylformamid
dmOHbpy	[2,2'-Bipyridin]-4,4'-diyldimethanol
dtbbpy	4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin
dV(d)	Ableitung des spezifischen Volumens nach dem Porendurchmesser
E	E-Modul
ED	Ethylendiamin
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive x-ray spectroscopy)
EtOH	Ethanol
FFT	schnelle Fourier-Transformation (fast fourier transformation)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
HAADF	high-angle annular dark field
hfacac	1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat
HKUST	Material der <i>Hong Kong Univeristy of Science and Technology</i>
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
IR	Infrarot
IRMOF	isorecticular aufgebautes MOF
kat.	katalytisch

---

LED	Leuchtdiode (light emitting diode)
M@MOF	Metallnanopartikel in den Poren eines MOFs
MeCp	Methylcyclopentadien
MeOH	Methanol
MIL	Material des <i>Lavoisier-Instituts (Matériaux de l'Institut Lavoisier)</i>
MOCVD	metall-organische Gasphasenepitharxie (metal organic chemical vapor deposition)
MOF	metall-organische Gerüstverbindung (metal organic framework)
mol.-%	Molprozent
NTU	Material der <i>Nanyang Technological University</i>
p	Druck (pressure)
PCP	poröses Koordinationspolymer (porous coordination polymer)
PE	Polyethylen
POST	Material der <i>Pohang University of Science and Technology</i>
ppm	Anzahl pro Million (parts per million)
ppy	2-Phenylpyridin
PXRD	Pulverdiffraktogramm (Powder X-Ray diffraction)
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rpm	Umdrehungen pro Minute (rounds per minute)
$\sigma_Y$	Streckgrenze
SBA-15	Material der <i>University of California, Santa Barbara</i>
SBU	strukturdirigierende Baueinheit (structural building unit)
SET	Ein-Elektronen-Übergang (single electron transfer)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (scanning transmission electron microscope)
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA-IR	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarot-Spektroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
UiO	Material der <i>University of Oslo (Universitetet i Oslo)</i>
UV	ultraviolett
UV/Vis	Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Bereich
Vol.-%	Volumenprozent
wt.-%	Gewichtsprozent (weight percent)
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

**VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN, SCHEMATA & TABELLEN**

Abbildung 1:	Die Serie von IRMOFs zeigt anschaulich die Flexibilität in der Synthese von MOFs durch Variation der Linker. <sup>[5]</sup> .....	1
Abbildung 2:	Am Beispiel von MOF-5, MIL-101 und MIL-53 ist die Auswirkung der SBU auf die Koordinationsgeometrie gut zu erkennen. <sup>[5,7]</sup> .....	2
Abbildung 3:	Abhängigkeit der Dispersion von der Kantenlänge $n$ eines Nanopartikels <sup>[9]</sup> .....	3
Abbildung 4:	Ursprünglich verwendeter Linker (links), der mit BINOL-modifizierte Linker (mitte) und Molekülstruktur des resultierenden MOFs (rechts). <sup>[15]</sup> .....	5
Abbildung 5:	Kristallstrukturen von Ir(Cp)(COD) (A), Ir(COD)(acac) (B) und Ir(COD)(hfacac) (C). Alle Wasserstoffatome wurden auf Grund der Übersichtlichkeit entfernt, aber zur Berechnung der geometrischen Verhältnisse berücksichtigt. ....	14
Abbildung 6:	TEM-Bilder der mit Ir(Cp)(COD) beladenen und anschließend reduzierten MIL-101-Kristallite in Übersicht (links) und im Detail (rechts). ....	15
Abbildung 7:	TEM-Bilder der mit Ir(Cp)(COD) beladenen MIL-101-Kristallite nach einem zweiten Reduktionsschritt (links) und nach hoher Elektronenbelastung im Elektronenmikroskop (rechts). ....	16
Abbildung 8:	TEM-Bilder des mit Ir(COD)(acac) beladenen und anschließend reduzierten MIL-101 in der Übersicht (links) und im Detail (rechts). ....	17
Abbildung 9:	HAADF-STEM-Aufnahme von Ir@MIL-101, welches unter Verwendung des Präkursors Ir(COD)(hfacac) dargestellt wurde in der Übersicht (links) und im Detail mit zugehöriger Partikelgrößenverteilung (rechts). ....	19
Abbildung 10:	HRTEM-Bilder einzelner Partikel mit der entsprechenden Auswertung des FFTs (links) und der Gitternetzebenen (rechts). ....	19
Abbildung 11:	Pulverdiffraktogramm von Ir@MIL-101 (schwarz) und von reinem MIL-101 (rot). Die Literaturwerte für Iridium sind in blau eingezeichnet. ....	20
Abbildung 12:	Stickstoffadsorptionsisotherme für reines MIL-101 (rot) und mit Iridium beladenes MIL-101 (schwarz). ....	21
Abbildung 13:	Porengrößenverteilung aus den Stickstoffadsorptionsisothermen (Abbildung 11) für MIL-101 und Ir@MIL-101. ....	22

Abbildung 14:	links: Die SBU von MIL-101 besteht aus drei sauerstoffverbrückten Chromatomen (blau), welche von Terephthalsäure (nur die Carbonsäuregruppe in rot bzw. grau gezeichnet) und Hilfsliganden Wasser (grün) bzw. Hydroxid (gelb) umgeben sind. Durch thermische Behandlung im Vakuum können die beiden Wassermoleküle ohne Kollaps der Porenstruktur entfernt werden (Mitte). Anschließend können geeignete <i>Grafting Reagents</i> an die freien Koordinationsstellen ge-graftet werden (rechts).....	34
Abbildung 15:	TGA-IR-Untersuchung von reinem, getrocknetem MIL-101 (schwarz) mit zugehörigem Gram-Schmidt-Diagramm (rot). An den Stellen mit blauer Markierung wurden IR-Spektren aufgenommen. ....	35
Abbildung 16:	IR-Spektren an den in Abbildung 14 blau gekennzeichneten Stellen.....	36
Abbildung 17:	TEM-Aufnahme von reinem MIL-101 nach der Synthese (links) und nach einer thermischen Behandlung (rechts). In der Mitte ist das FFT der rechten Aufnahme zu sehen. ....	37
Abbildung 18:	TEM-Aufnahme von unbehandeltem MIL-101 (links) und MIL-101 nach der Erzeugung der freien Koordinationsstellen (rechts). ....	38
Abbildung 19:	MIL-101 (links) und CUS@MIL-101 im UV-Vis-Probenhalter. ....	39
Abbildung 20:	Festkörper-UV/Vis-Spektren von reinem MIL-101 (schwarz), CUS@MIL-101 (rot), rehydratisiertem MIL-101 (blau), sowie 1-Octanol@MIL-101 (grün). ....	40
Abbildung 21:	Pulverdiffraktogramme von reinem MIL-101 (schwarz), von CUS@MIL-101 (rot), von rehydratisiertem CUS@MIL-101 (blau) und von 1-Octanol@MIL-101 (grün). ....	41
Abbildung 22:	TGA-Messungen für reines 1-Octanol (grün), MIL-101 (lila), CUS@MIL-101 (blau), 1-Octanol@MIL-101 (schwarz) und 1-Octanol&MIL-101 (rot) .....	42
Abbildung 23:	Berechnung des Wärmestroms aus den TGA-Daten für 1-Octanol (schwarz), 1-Octanol&MIL-101 (blau) und 1-Octanol@MIL-101 (rot).....	43
Abbildung 24:	Kontaktwinkel- und Oberflächenmessung von MIL-101 welches im Bereich 0,1 - 6 mmol/g mit 1-Octanol modifiziert wurde. ....	45
Abbildung 25	a-c: Kontaktwinkelmessungen für unterschiedliche Konzentrationen an 1-Octanol@MIL-101. Bild d zeigt die gleiche Messung für eine Probe von 6 mmol/g 1-Dodecanol@MIL-101 .....	46

Abbildung 26:	TEM-Bilder der beiden MOF/PE-Komposite. Im linken Bild ist 1-Octanol-modifiziertes MIL-101 in Polyethylen, im rechten Bild unmodifiziertes MIL-101 in Polyethylen zu sehen.....	48
Abbildung 27:	Schematisches Zug-Dehnungs-Diagramm für Polymer- (rot) und Metallprobekörper (schwarz).....	50
Abbildung 28:	Kraft-Dehnungs-Kurven für unterschiedliche Füllstoffkonzentrationen an 1-Octanol@MIL-101 in Polyethylen.....	50
Abbildung 29:	Aufbau des Kerbschlagbiegeversuchs nach Charpy. ....	51
Abbildung 30:	DMA-Analysen für reines PE und MOF/PE-Komposite unterschiedlicher Füllstoffgehalte.....	53
Abbildung 31:	REM-Aufnahmen des reinen Polyethylenschaum-Probekörpers in der Übersicht. ....	55
Abbildung 32:	REM-Aufnahme des MIL-101/PE-Compound-Schaumes in der Übersicht. ....	56
Abbildung 33:	REM-Aufnahmen der Polyethylenschaum-Probekörper aus reinem Polyethylen (links) und mit 1-Octanol@MIL-101 als Füllstoff versehenem Polyethylen (rechts). ....	56
Abbildung 34:	Unterschiedliche Synthesestrategien für UiO-67-Ru(bpy) <sub>3</sub> nach Cohen. Abbildung aus <sup>[53]</sup> .....	62
Abbildung 35:	Synthese von Wu zur Darstellung des photokatalytisch-aktiven MOFs UiO-68-BP. Abbildung aus <sup>[54]</sup> .....	63
Abbildung 36:	Molekülstruktur von Ir(dmOHbpy)(ppy) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> . ....	65
Abbildung 37:	UV-Vis-Messungen der beiden in Schema 9 gezeigten Photokatalysatoren Ir(dtbbpy)(ppy) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> (schwarz) und Ir(dmOHbpy)(ppy) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> (rot).....	65
Abbildung 38:	Cyclovoltagramm der beiden Photokatalysatoren Ir(dtbbpy)(ppy) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> (schwarz) und Ir(dmOHbpy)(ppy) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> (rot).....	66
Abbildung 39:	Zeit-Umsatz-Kurve für die aza-Henry-Kupplung von N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin mit Nitromethan. ....	67
Abbildung 40:	Syntheseroute des heterogenisierten Photokatalysators [Ir]@MIL-101. ....	69
Abbildung 41:	Nachweis der Bildung des Photokatalysators in den Poren von MIL-101 durch IR-Spektroskopie. ....	70
Abbildung 42:	Stickstoffadsorptionsisothermen für reines MIL-101 (schwarz) und [Ir]@MIL-101 (rot).....	71

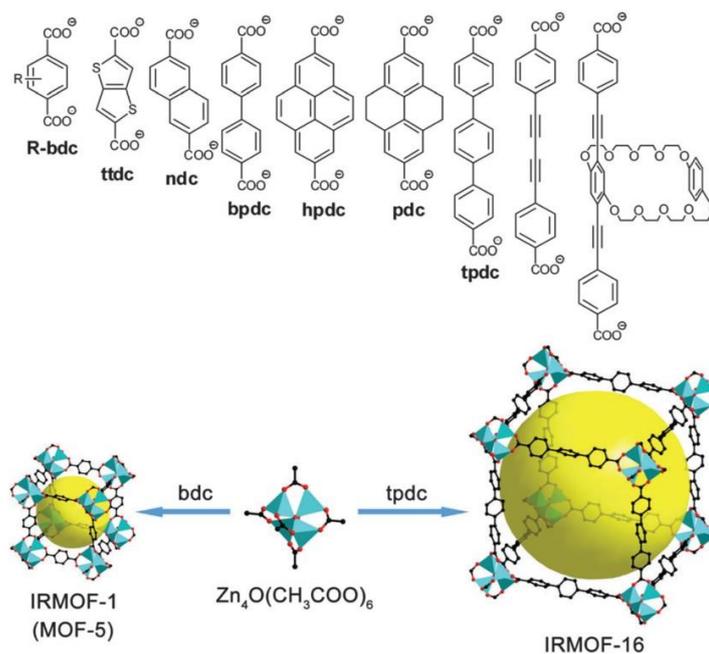
Abbildung 43: Ergebnisse eines Licht-an-aus-Experimentes durchgeführt an der aza-Henry-Kupplung von N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin mit Nitromethan. ....	72
Abbildung 44: Wiederverwendbarkeitstest für [Ir]@MIL-101.....	73
Abbildung 45: Katalysezyklus für die Reduktion von Ketonen mit elementarem Wasserstoff an einem Übergangsmetallkatalysator. ....	75
Abbildung 46: Katalysezyklus einer typischen Photokatalysereaktion am Beispiel der aza-Henry-Reaktion. Nach Condie <i>et al.</i> <sup>[58]</sup> .....	76
Abbildung 47: Wasserstoffentwicklungsraten für die photokatalytische Wasserreduktion mit M/[Ir]@MIL-101-Hybridkatalysatoren für M = Pd, Ir, Pt und Ni. ....	78
Abbildung 48: Pulverdiffraktogramm von reinem MIL-101 (blau), [Ir]@MIL-101 (schwarz) und Ni/[Ir]@MIL-101 (rot). ....	79
Abbildung 49: STEM-Bilder des untersuchten Probenausschnittes (a), sowie EDX-Elementverteilungskarten für die Elemente Chrom (b), Iridium (c) und Nickel (d). ....	80
Abbildung 50: Wasserstoffentwicklungsraten der Wasserreduktion für unterschiedliche Nickelquellen: Ni(Cp) <sub>2</sub> , Ni(COD) <sub>2</sub> und Nickelpulver. Als Vergleich [Ir]@MIL-101 und der Hybridkatalysator Ni/[Ir]@MIL-101. ....	81
Abbildung 51: Foto und Schematische Darstellung der zur Gasphasenbeladung verwendeten Apparatur. ....	101
Schema 1: Synthese des ersten chiralen MOFs POST-1. <sup>[13]</sup> .....	4
Schema 2: stereoselektive Umesterung von 2,4-Dinitrophenylacetat mit 1-Phenyl-2-propanol durch POST-1. Nach <sup>[13]</sup> .....	4
Schema 3: Linker von IRMOF-10 (links), der mit Bipyridin substituierte Linker (Mitte) und der daraus in der Arbeit von Lin dargestellte Komplex (rechts). <sup>[16]</sup> .....	5
Schema 4: Synthese von Ir(COD)(acac) und Ir(COD)(hfacac) mittels Salzmetathese. ....	18
Schema 5: Reduktion von Cyclohexen zu Cyclohexan mittels elementarem Wasserstoff. ....	23
Schema 6: Reduktion von Phenylacetylen mittels Ir@MIL-101 und die möglichen Reduktionsprodukte. ....	24

Schema 7:	Hydrier- und Dehydrierreaktionen unterschiedlicher Alkohole mit Ir@MIL-101 .....	25
Schema 8:	Synthesestrategie zur Einführung von metall-organischen Komplexverbindungen in UiO-basierte MOFs aus der Arbeitsgruppe um Lin. Abbildung aus <sup>[18]</sup> . .....	61
Schema 9:	Molekülstruktur des bekannten Ir(dtbbpy)(ppy) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> -Photokatalysators (links) und des ist der in dieser Arbeit vorgestellten Ir(dmOHbpy)(ppy) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> -Photokatalysators (rechts). .....	64
Schema 10:	Synthese des dmOHbpy-Liganden ausgehend von 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin .....	64
Schema 11:	Benchmarkreaktion: aza-Henry-Reaktion zwischen N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin und Nitromethan. ....	67
Schema 12:	Schematische Darstellung der Photokatalytische Protonenreduktion mit Triethylamin als Opfermolekül. ....	77
Tabelle 1:	Produktzusammensetzungen bei der Hydrierung von Phenylacetylen in Abhängigkeit von Zeit bzw. Umsatz. ....	24
Tabelle 2:	Umsätze bei der Hydrierung von Acetophenon, 2-Octanon und Cyclohexanon mit unterschiedlichen Katalysatorbeladungen. ....	25
Tabelle 3:	Ergebnisse des Zugversuchs für unterschiedliche Füllstoffkonzentrationen in Polyethylen. ....	51
Tabelle 4:	Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuchs nach Charpy für Proben mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt. ....	52
Tabelle 5:	Ergebnisse des Substratscreenings für die aza-Henry-Reaktion mit [Ir]@MIL-101. ....	74



## 1. EINLEITUNG

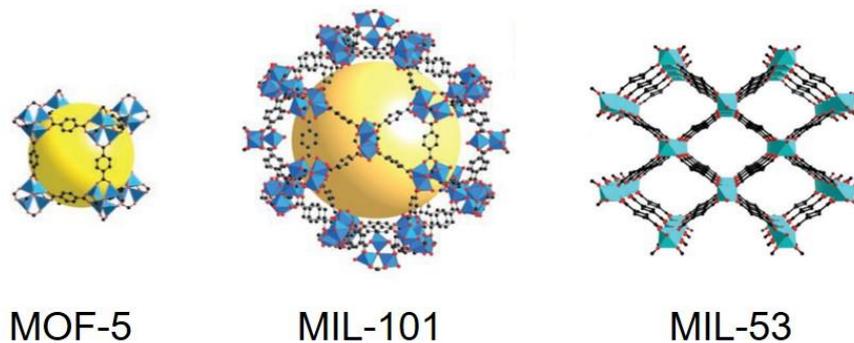
Seit der Entdeckung *Poröser Koordinationspolymere* (porous coordination polymers – PCPs) durch die Arbeitsgruppe um Robson <sup>[1]</sup> bzw. *Metall-Organischer Gerüstverbindungen* (*metal-organic frameworks – MOFs*) durch die Arbeitsgruppe Yaghi <sup>[2]</sup>, stellt diese Verbindungsklasse ein in den letzten Jahren viel untersuchtes Forschungsgebiet dar. Es handelt sich bei diesen Materialien um eine Klasse kristalliner, mikro- und mesoporöser Materialien, mit hohen inneren Oberflächen. Durch den flexiblen Aufbau aus anorganischen, multidimensionalen Verknüpfungspunkten (*structural building unit – SBU*) und organischen Abstandshaltern (*linker*) können viele Eigenschaften des Systems im Baukastenprinzip eingestellt werden.<sup>[3]</sup> So kann beispielsweise nur durch Variation der Flexibilität und Länge der Linker die Größe der Poren eingestellt werden, wie dies in der Serie der IRMOFs (isorecticular MOF) von Yaghi realisiert wurde (Abbildung 2).<sup>[4,5]</sup>



**Abbildung 1:** Die Serie von IRMOFs zeigt anschaulich die Flexibilität in der Synthese von MOFs durch Variation der Linker.<sup>[5]</sup>

Andererseits führt die Variation der SBUs zu einer Strukturänderung in der Koordinationsgeometrie eines MOF-Kristallits. Die drei MOFs MIL-101, MIL-53 und MOF-5 basieren zwar alle auf Terephthalsäure als Linker, weisen aber durch die unterschiedlichen SBUs verschiedene Strukturen auf (Abbildung 2). Durch diese

einfachen Variationsmöglichkeiten ist das Anwendungsgebiet von MOFs vielfältig - potentielle Anwendungen aus den Bereichen der Sensorik, Gasspeicherung, Stofftrennung, aber auch der gezielten biomedizinischen Wirkstoffabgabe sind in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt.<sup>[6]</sup>

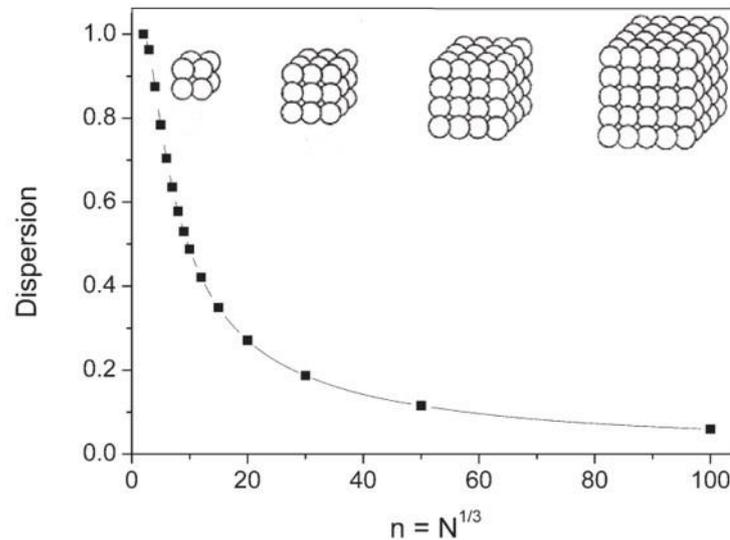


**Abbildung 2:** Am Beispiel von MOF-5, MIL-101 und MIL-53 ist die Auswirkung der SBU auf die Koordinationsgeometrie gut zu erkennen.<sup>[5,7]</sup>

Ein weiteres intensiv untersuchtes Anwendungsfeld der MOFs ist die heterogene Katalyse. Die ersten Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von MOFs befassten sich überwiegend mit der synthetisch bedingten Anwesenheit von Säurezentren im MOF, welche in Analogie zu Zeolithen für einfache Katalysen verwendet werden konnten. In einer Arbeit aus der Arbeitsgruppe Thompson gelang der Austausch von strukturell bedingt im MOF vorhandenen Gegenionen durch entsprechend geladene Edelmetallkomplexe. Die anschließende Reduktion führte zu feinverteilten Metallnanopartikeln in den Poren. Bei der Verwendung von Palladium- und Platinkomplexen ergaben sich Reduktions- und Oxidationskatalysatoren, welche unter anderem in der Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen eingesetzt wurde.<sup>[8]</sup>

Mit sinkender Größe der Metallnanopartikel steigt die Dispersion, also der Anteil an Atomen mit Oberflächenbeteiligung eines Metallpartikels (Abbildung 3). Atome mit Oberflächenbeteiligung weisen eine niedrigere Koordinationszahl und somit eine ungesättigte Koordinationssphäre auf, was katalytische Prozesse an der Oberfläche der Metallpartikel ermöglicht. Mit steigender Anzahl an Oberflächenatomen steigt somit auch die katalytisch-aktive Metalloberfläche und die katalytische Aktivität. Allerdings steigt aus energetischen Gründen gleichzeitig die Tendenz zur Agglomeration und Reifung der Partikel, was wiederum zu einer Reduktion der Anzahl an

oberflächenbeteiligten Partikeln führt. Durch die Lokalisation der Metallnanopartikel in den Poren des MOFs kann deren Agglomeration und Reifung effektiv verhindert werden, so dass die Partikel auch während oder nach ihrer Anwendung nicht anwachsen.

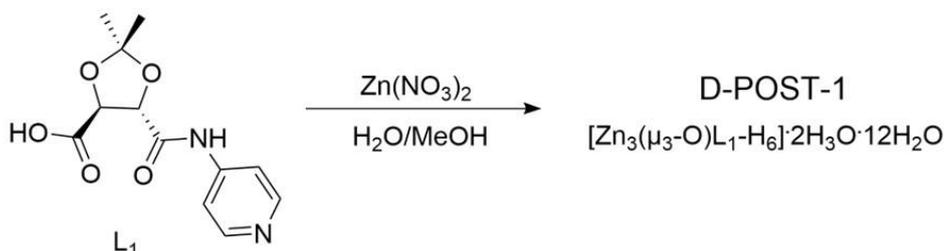


**Abbildung 3:** Abhängigkeit der Dispersion von der Kantenlänge  $n$  eines Nanopartikels<sup>[9]</sup>

Durch die Entwicklung unterschiedlicher Beladungsverfahren und Präkursoren für diverse Metalle hat sich die Anzahl an katalytischen Anwendungsbeispielen deutlich vergrößert. So konnten in den darauffolgenden Jahren neben immer komplexeren Hydrier- und Oxidationskatalysen auch Kreuzkupplungsreaktionen und Gasphasenreaktionen durchgeführt werden.<sup>[10–12]</sup>

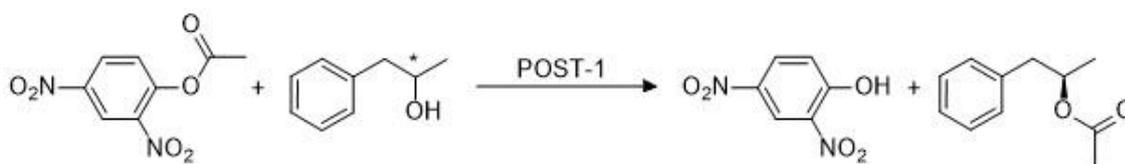
Die reine Beladung von MOFs mit Metallnanopartikeln erlaubt allerdings kein effizientes Design des Katalysators, also keine gute Anpassbarkeit des Katalysators an die geforderte Anwendung. Neben der Variation des Metalls und der Größe der Metallnanopartikel ist die stöchiometrische Zusammensetzung multimetallischer Partikel in den Poren des MOFs ein Gestaltungsparameter. Ansprüche wie Größen-, Gestalts- oder Stereoselektivität können aber durch reine, MOF-basierte Metallpartikelkatalysatoren nur über Umwege erreicht werden. Ein möglicher Ansatz zur Adressierung dieses Problems ist der einfache Einsatz von wohl definierten Baueinheiten für MOFs. So kann beispielsweise durch die Verwendung eines chiralen Linkers ein chirales MOF (CMOF) erzeugt werden. Das erste Beispiel für CMOFs wurde mit der Synthese von D- und L-POST-1 (abgeleitet von der *Pohang University of Science and Technology*, an welcher die entsprechenden

Arbeiten durchgeführt wurden) von der Arbeitsgruppe um Kimoon publiziert.<sup>[13]</sup> Der verwendete Linker und die entsprechende Synthese sind in Schema 1 dargestellt. Bei der SBU handelt es sich um einen sauerstoffverbrückten Cluster aus drei Zinkatomen.



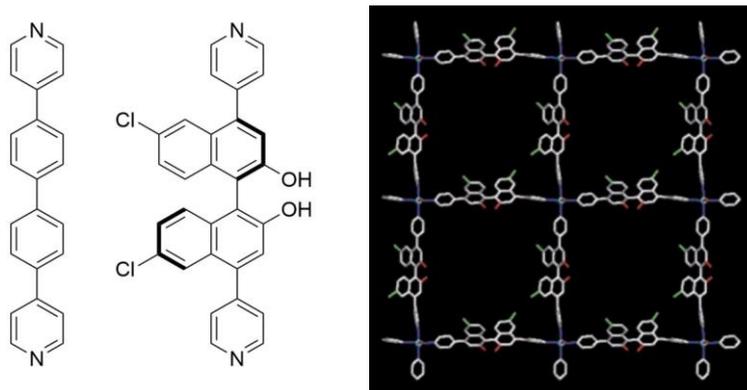
**Schema 1: Synthese des ersten chiralen MOFs POST-1.**<sup>[13]</sup>

Das System wurde unter anderem in der enantioselektiven Absorption eingesetzt - in einer racemischen Lösung aus  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  wurde selektiv mit einem Enantiomerenüberschuss von etwa 66 % überwiegend die  $\Delta$ -Form absorbiert. Zusätzlich wurde mit POST-1 die erste stereoselektive Katalyse mit einem chiralen MOF beschrieben. Hierbei handelte es sich um die stereoselektiv verlaufende Umesterung von 2,4-Dinitrophenylacetat mit 1-Phenyl-2-propanol, wie in Schema 2 dargestellt.



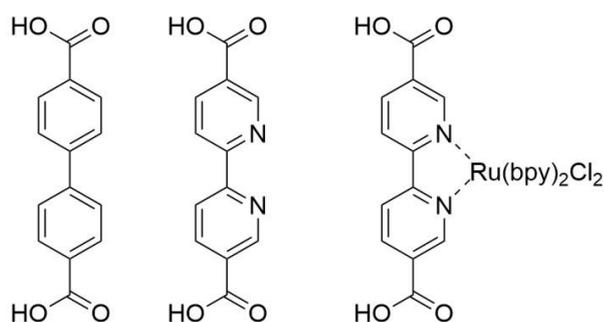
**Schema 2: stereoselektive Umesterung von 2,4-Dinitrophenylacetat mit 1-Phenyl-2-propanol durch POST-1.** Nach<sup>[13]</sup>

Die nächste Generation von CMOFs basierte u.a. auf Linkern mit dem BINOL-Motiv. Zur Einbindung in das MOF wurde das Biphenylmotiv aus dem Linker durch BINOL substituiert und anschließend das entsprechende MOF mit cadmium- und titanbasierten SBUs hergestellt.<sup>[14,15]</sup> In der katalytischen Anwendung dieser Systeme wurde an unterschiedliche Aldehyde Diethylzink addiert. Durch die Verwendung von BINOL-basierten MOFs konnten Enantiomerenüberschüsse von deutlich über 90 % erreicht werden.



**Abbildung 4:** Ursprünglich verwendeter Linker (links), der mit BINOL-modifizierte Linker (mitte) und Molekülstruktur des resultierenden MOFs (rechts).<sup>[15]</sup>

In einer ähnlichen Art und Weise erfolgte anschließend ebenfalls in der Arbeitsgruppe um Lin die Modifikation eines MOFs mit einem Photokatalysator. Als Grundlage für die Arbeiten diente IRMOF-10, welches auf 4,4'-Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure als Linker basiert (Abbildung 2).<sup>[16]</sup> Die Substitution des Biphenylmotivs durch einen 2,2'-Bipyridinbaustein führt eine freie Koordinationsstelle in den Linker ein. Diese ermöglicht die Synthese eines Analogons zu  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ , bei welchem ein Ligand durch den entsprechend carboxylsubstituierten Liganden ausgetauscht ist (Schema 3). Durch den Einsatz von Linkern mit weiteren Koordinationsstellen konnten mehrere photokatalytisch-aktive MOFs erzeugt werden.<sup>[17,18]</sup>



**Schema 3:** Linker von IRMOF-10 (links), der mit Bipyridin substituierte Linker (Mitte) und der daraus in der Arbeit von Lin dargestellte Komplex (rechts).<sup>[16]</sup>



## 2. ZIELSETZUNG

Die bereits vorhandenen Möglichkeiten zur Funktionalisierung von MOFs erfordern jeweils ein hohes Maß an Modifikation –seitens der MOFs müssen beispielsweise Linker mit freien Koordinationsstellen oder Ankergruppen eingesetzt werden, seitens der Gastmoleküle müssen Liganden in Bezug auf Sterik oder Flüchtigkeit gewählt werden. Die vielen Vorteile, die die MOCVD-Beladung mit sich bringt (Abschnitt 3.1) können bisher nur partiell ausgenutzt werden, da entsprechende Präkursoren nicht ausreichend flüchtig oder sterisch zu anspruchsvoll sind, um in die Poren der MOFs zu gelangen. Ein Beispiel hierfür ist die Iridiumbeladung, welche bisher lediglich über die Flüssigphase durchgeführt werden konnte. Hierbei kann keine hohe Beladung, welche für eine optimale Katalysatoreffizienz notwendig ist, erreicht werden. Alle bekannten MOCVD-Präkursoren können aber lediglich auf den äußeren Oberflächen der meisten MOFs abgeschieden werden, wodurch die stabilisierende Wirkung der Poren des MOFs verloren geht. Dauerhaft kommt es hierdurch zum Herauslösen des katalytisch aktiven Metalls aus dem Katalysator und zu einer Agglomeration bzw. zu einem Wachstum der Partikel, was zu einem Einbruch der katalytischen Aktivität führt.

Die Funktionalisierung von MOFs durch Komplexkatalysatoren erfordert die Modifikation des MOFs, entweder durch Verwendung eines Linkers mit Koordinationsstellen oder durch Einführen einer funktionellen Gruppe, über welche eine kovalente Bindung zum entsprechenden Komplex aufgebaut werden kann. Beide Varianten erfordern die Abwandlung des Linkers vor der Synthese des MOFs. Dies kann zu weiteren Komplikation bei der MOF-Synthese führen, beispielsweise durch das Vorhandensein zusätzlicher Koordinationsstellen im Linker, an welchen das SBU-Metall unbeabsichtigt koordinieren kann.

In dieser Arbeit wird eine Möglichkeit gefunden, weitere katalytisch relevante Metallnanopartikel (vorrangig Iridium) mittels MOCVD in den Poren von MOFs abzuscheiden. Hierzu sollen entsprechend stabile aber auch leicht reduzierbare und ausreichend flüchtige Metallpräkursoren entwickelt werden. Die Eignung dieser Metallpräkursoren soll am Beispiel der Beladung in die Poren des Trägermaterials MIL-101 gezeigt werden. Entsprechend geeignete Reduktionsparameter zur Erzeugung von kavitätenkonformen Metallnanopartikeln sollen im Anschluss gefunden werden. In

einfachen Testreaktionen soll ein Überblick über die katalytische Performance des Materials gewonnen werden.

Um ein multifunktionales Katalysatorsystem zu erhalten, soll weiterhin eine Möglichkeit zur einfachen und postsynthetischen Funktionalisierung von MOFs gefunden werden. Sie soll keine Änderungen in der MOF-Synthese erfordern, aber dennoch Einfluss des grafted Substrates auf die makroskopischen Eigenschaften des MOFs zulassen. Mit Hilfe eines Testsubstrates werden die Synthesebedingungen gescreent, qualitative sowie quantitative Nachweise des Graftings erbracht und ein erstes Anwendungsbeispiel realisiert.

Im dritten Teil dieser Arbeit soll das Konzept des SBU-Graftings vom einfachen Modellsubstrat 1-Octanol auf einen Komplexkatalysator übertragen werden. Hierzu wird eine Ankergruppe in den Liganden eingeführt und deren Einfluss auf das katalytische Verhalten ebenso wie auf die Synthese des Photokatalysators untersucht. In einem mehrstufigen Prozess erfolgt anschließend die Koordination des Liganden an das MOF, sowie die Synthese des Photokatalysators in den Poren des MOFs. Die, nach der Modifikation mittels Photokomplex, in den Poren des MOFs verbleibende, innere Oberfläche soll anschließend genutzt werden, um additiv Metallnanopartikel abzuscheiden, ohne die Integrität des Photokatalysators zu gefährden. Hierdurch können nicht nur bifunktionelle Katalysatoren entwickelt werden, sondern auch die erzwungene räumliche Nähe zwischen den beiden Katalysatoren kann ausgenutzt werden. Zur Testung der katalytischen Aktivität sollen sowohl Reaktionen aus dem Bereich der organischen Synthese als auch aus der Energieforschung angewendet werden.

### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1. MOCVD-BASIERTE IRIDIUMBELADUNG

Auf Grund ihrer großen spezifischen Oberfläche und der guten Porenzugänglichkeit eignen sich MOFs hervorragend für eine Anwendung in der Wirt/Gast-Chemie. Die Beladung von MOFs mit Metallpartikeln wurde bereits anhand vieler Beispiele intensiv untersucht. Hierbei wurden zahlreiche MOFs wie MOF-5, MIL-101 oder auch ZIF-8 mit unterschiedlichen Metallpräkursoren beladen und diese anschließend zu Metallpartikeln umgewandelt. Durch geeignete Wahl der Präkursoren, sowie der Beladungs- und Reduktionsbedingungen ist es in vielen Fällen möglich, Metallpartikel in den Poren des MOFs zu erzeugen, ohne hierbei die Integrität der Porenstruktur zu zerstören. Befinden sich die Metallnanopartikel in den Poren des MOFs, werden diese Systeme meist nach der von Fischer 2005 vorgeschlagenen Nomenklatur als M@MOF bezeichnet, wobei M für das entsprechende Metall steht. Materialien mit nicht porenkonformen Partikeln oder Partikeln auf der Oberfläche der MOF-Kristallite werden hingegen als M/MOF bezeichnet.<sup>[11]</sup>

Die katalytische Aktivität eines M@MOF-Systems wird nicht ausschließlich durch das verwendete Metall bestimmt (typisch sind Metalle wie Palladium, Platin, Kupfer, Nickel oder auch Gold), sondern zusätzlich durch Größe und Geometrie der entsprechenden Metallpartikel. Durch die Poren als struktur- und größendirektierendes Agens wird eine Synthese von Metallpartikeln im unteren Nanometerbereich möglich. Die feste und regelmäßige Struktur des MOFs verhindert eine energetisch begünstigte Agglomeration und Reifung hin zu größeren Metallpartikeln. Dadurch bleibt die hohe, katalytisch relevante Oberfläche der Metallpartikel erhalten.

Die Größe der Metallpartikel wird aber nicht ausschließlich durch die Größe der Pore bestimmt, zusätzlich beeinflussen die verwendeten Synthesebedingungen diese maßgeblich. Neben Reaktionsparametern wie Druck und Temperatur spielt auch die gewählte Methode der Beladung eine tragende Rolle.

Zum aktuellen Stand der Forschung sind hauptsächlich drei unterschiedliche Methoden zur Beladung von MOFs mit Metallpräkursoren zu unterscheiden: *solution-infiltration*, *solid grinding* und die *metall-organische Gasphasenepitharxie*. Beim Verfahren der

*solution infiltration* wird ein Metallpräcursor in einem geeigneten Lösemittel gelöst und zu dem vorab getrockneten MOF gegeben. Nachdem das Lösemittel langsam entfernt wurde, bleiben die Präcursor-Moleküle in den Poren des MOFs zurück. Anschließend können diese auf geeignete Weise (bspw. Reduktion oder thermische Zersetzung) in die entsprechenden metallischen Nanopartikel umgewandelt werden. Ein Problem dieser Methode ist die sterische Konkurrenz zwischen Präcursor- und Lösemittelmolekülen in den Poren des MOFs, wodurch die für katalytische Anwendungen interessanten, hohen Metallbeladungen nicht realisierbar sind. Die Methode des *solid-grindings* beschreibt die Vermischung eines flüchtigen Feststoff-Präcursors mit dem MOF. Eine anschließende Heizphase bringt den Präcursor zur Sublimation. Die räumliche Nähe und die Kapillarkondensation in den nanometergroßen Poren führt zu einer Abscheidung des Präcursors in den Poren. Bei diesem Prozess wird auf Lösemittel verzichtet, wodurch sich hohe Beladungen realisieren lassen - jedoch muss der Präcursor für diese Methode eine ausreichende Flüchtigkeit aufweisen. Der Präcursor verdampft nicht restlos, durch die anschließende Reduktion kommt auch außerhalb der Poren und auf den MOF-Kristalliten zu großen Agglomeraten und Partikeln. Dies führt zu einer sehr inhomogenen Partikelgrößenverteilung. Die Methode der *metall-organischen Gasphasenepithaxie* (metal-organic chemical vapor deposition – kurz MOCVD) verbindet die Vorteile der beiden genannten Methoden. Hierzu werden der leichtflüchtige Präcursor und das MOF in separate Kammern gefüllt. Anschließend wird der Präcursor unter Erhöhung der Temperatur und / oder Erniedrigung des Drucks verdampft und durch das MOF geleitet. Die Präcursor-Moleküle kondensieren in den Poren des MOFs, nichtflüchtige Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte des Präcursors werden nicht verdampft, so dass lediglich der Präcursor in den Poren eingelagert wird. Durch die Abwesenheit von Lösemittelmolekülen werden ausschließlich Präcursor-Moleküle in den Poren eingelagert, was nach einer entsprechenden Umwandlung zu einer homogenen und hohen Beladung an Metallnanopartikeln in der Pore führt. Auf diese Weise konnten bereits unterschiedliche Metallpartikel und Metalllegierungen in den Poren eines MOFs erzeugt werden. Für die Beladung von Iridium wurde dies in der Literatur aber bisher nicht beschrieben.

Durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Iridium in der Katalyse, stellt die Beladung von metall-organischen Gerüstverbindungen mit Iridium jedoch eine interessante und attraktive Herausforderung dar. So wurden homogene Iridiumkomplexe

bereits im Arbeitskreis Kempe zur asymmetrischen Hydrierung von Ketonen<sup>[19]</sup>, zur Alkylierung diverser Substrate<sup>[20]</sup> als auch zur akzeptorfreen, dehydrierenden Kondensation und einer daraus resultierenden Synthese unterschiedlicher *N*-Heterozyklen verwendet<sup>[21]</sup>. Auch die Verwendung von heterogenen, iridiumbasierten Katalysatoren ist im Arbeitskreis Kempe etabliert. Mit iridiumhaltigen Siliciumcarbonitrid-Keramiken konnten hochaktive, wiederverwendbare Katalysatoren erhalten werden, mit welchen ebenfalls durch akzeptorfrem, dehydrierende Kondensation *N*-Heterozyklen (beispielsweise Pyrrol- und Phenazinderivate) synthetisiert werden konnten. Die entsprechenden Phenazinderivate wurden anschließend durch Hydrier- und Dehydrierreaktionen zur Speicherung von Wasserstoff in hohen Speicherdichten verwendet.<sup>[22]</sup> Dieses intensiv erforschte Anwendungsfeld zeigt die Bedeutung von Iridiumkatalysatoren und macht die Erforschung eines MOCVD-Präcursors zur Synthese von Iridiumnanopartikeln in den Poren von MOFs sehr attraktiv.

### 3.1.1. STAND DER FORSCHUNG

Die ersten Bestrebungen zur Verwendung von MOFs in der Gasspeicherung und –trennung reichen zurück in die 90er Jahre. Aufgrund ihrer hohen Oberfläche und der zylinderförmigen, meist subnanometergroßen Poren sind für dieses Gebiet gut geeignet. Andere Anwendungen, wie beispielsweise die Einlagerung von Metallpräcursors zur Herstellung metallischer Nanopartikel in den Poren und der anschließende Einsatz in der heterogenen Katalyse, erforderten MOFs mit höherer chemischer und thermischer Stabilität sowie größeren Poren. Weiterhin mussten auch die Zugänge zu den Poren entsprechend groß sein, um Metallpräcursors in die Poren einlagern zu können. Verglichen mit zylinderförmigen Poren erleichtert ein dreidimensionales Porennetzwerk deutlich die Immobilisierung und Stabilisierung von Metallnanopartikeln.

Mit der Entwicklung von MOF-5 durch Yaghi<sup>[2]</sup> lag ein entsprechend stabiles MOF mit ausreichend großen Poren vor, um erste Einlagerungsversuche über die Gasphase durchführen zu können. Dies wurde im Jahr 2005 von der Arbeitsgruppe um Fischer vorgenommen, als ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -allyl)palladium(II) über die Gasphase in die Poren von MOF-5 eingelagert wurde. Eine anschließende Reduktion (photokatalytisch oder mittels elementarem Wasserstoff) erbrachte das erste metallnanopartikelbeladene

MOF, welches als Pd@MOF-5 bezeichnet wurde. Eine alternative Beladung mit Präkursoren für eine Kupfer- oder eine Goldbeladung wurden ebenfalls in diesem Artikel beschrieben. Die anschließend mit Au@MOF-5 durchgeführte Gasphasenoxidation von Kohlenstoffmonoxid und die mit Cu@MOF-5 durchgeführte Methanolsynthese sind die ersten Anwendungen von metall-beladenen MOFs in der Katalyse.<sup>[11]</sup>

In einer Arbeit aus der Arbeitsgruppe um Kimoon wurde im darauffolgenden Jahr ebenfalls durch MOCVD Ferrocen in die Poren von MOF-5 geladen. Mittels Röntgenbeugung konnte die Lokalisierung der Ferrocen-Moleküle in den Poren sowie eine hohe strukturelle Ordnung der Gastmoleküle in den Poren des MOFs gezeigt werden.<sup>[23]</sup>

Auf der Grundlage der Arbeit von Fischer aus dem Jahr 2005 wurden anschließend viele edle und unedle Metalle über die Gasphase in die Poren von MOFs geladen. Die wichtigsten Beispiele hierbei waren Nickel über die Vorstufe Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel(II), Ruthenium über die Vorstufe ( $\eta^6$ -1,3,5-Cyclooctatrienyl) ( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadienyl)ruthenium(0), sowie Platin über den Präcursor Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platin(IV).<sup>[10,24,25]</sup>

Die Arbeitsgruppe um Kempe erweiterte die Vielfalt der gasphasenepitharxiebasierten Beladungen von metall-organischen Gerüstverbindungen durch die Beladung von MOF-177 mit Platin. In der anschließenden katalytischen Anwendung zeigt Proch et al. die Oxidation unterschiedlicher Alkoholderivate.<sup>[24]</sup> 2011 wurden die Beladungs- und Reduktionsparameter so angepasst, dass die Nanopartikel in den Poren von MIL-101 größenselektiv synthetisiert werden können.<sup>[26]</sup> Hierdurch konnten zusätzlich Partikel erzeugt werden, welche die Poren nicht komplett ausfüllen und somit Platz für eine weitere katalytisch aktive Spezies lassen. In einer Arbeit aus dem Jahr 2012 wurde dann gezeigt, dass sich dieser Platz nutzen lässt, um bimetallische Partikel aus Palladium und Nickel zu erzeugen. Die Palladium-Nickel-Mischpartikel konnten ebenfalls porengrößenkonform erzeugt werden und zeigten einen synergistischen Effekt in der Hydrierung aliphatischer Ketone.<sup>[27,28]</sup> Der Einfluss von Partikelgröße und Kristallitgröße des MOFs wurden in einer Arbeit aus dem Jahr 2013 untersucht, in welcher gezeigt werden konnte, dass kleinere MOF-Kristallite eine größere Aktivität in der Hydrierung von Ketonen haben. Unter bestimmten Umständen konnte gezeigt werden, dass während der Katalyse Partikel aus den MOF-Kristalliten gelöst werden, welche dann jedoch

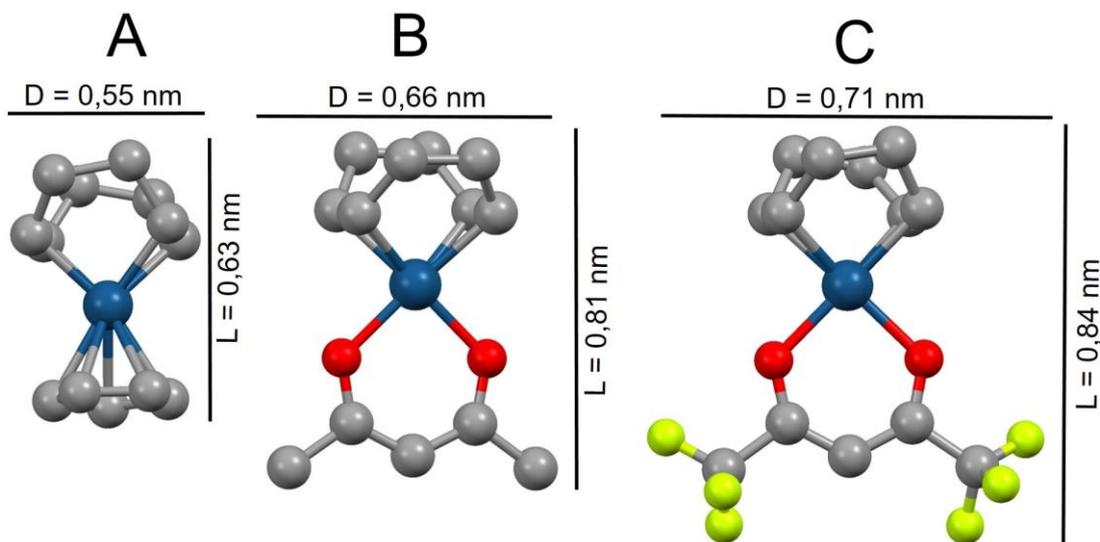
(zumindest teilweise) wieder in die Poren des MOFs zurückmigrieren.<sup>[29]</sup> Auch die Beladung von Metalloxiden über die Gasphase wurde in der Arbeitsgruppe um Kempe untersucht. Neben einer photokatalytischen Aktivität, zeigte die Beladung von MIL-101 mit Titandioxid zusätzlich eine Stabilisierung gegenüber thermischer Belastung während der katalytischen Anwendung.<sup>[30]</sup>

Die Beladung von MOFs mit Iridiumnanopartikeln mittels MOCVD-Methode wurde unter der Verwendung von Ir(MeCp)(COD) im Jahr 2012 von Zahmakiran durchgeführt. Bei dem verwendeten MOF handelt es sich um ZIF-8, was dazu führte, dass der Präcursor auf Grund seiner Größe nicht in die Poren des MOFs infiltriert werden konnte, sondern lediglich Partikel auf der Oberfläche des ZIF-8-Kristallites bilden kann. Dies führt auf Grund nicht ausreichender Stabilisierung der Nanopartikel zur Agglomeration und einer erhöhten Leachingrate während der Katalyse.<sup>[31]</sup> Eine selektive Gasphasenbeladung von MIL-101 zur Erzeugung porenkonformer Iridiumnanopartikel wurde bisher nicht realisiert.

### 3.1.2. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

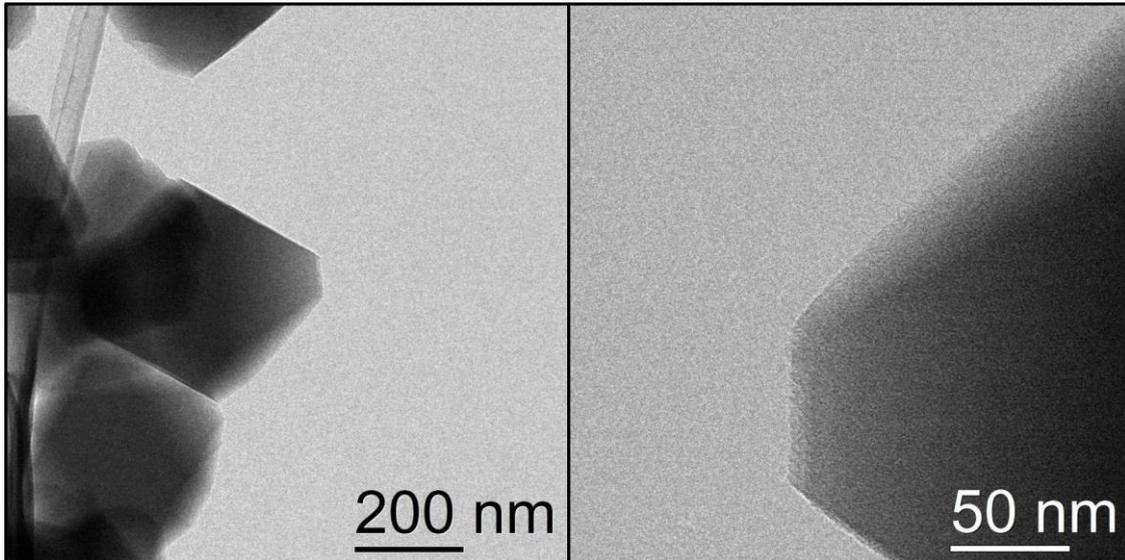
Die Synthese von metallischen Nanopartikeln in den Poren eines MOFs stellt mehrere synthetische Herausforderungen dar. Beispielsweise muss der Präcursor unter Bedingungen, unter welchen sich das MOF nicht zersetzt, einen ausreichenden Dampfdruck aufweisen, um in die Poren des MOFs zu sublimieren. Der Präcursor darf sich während der Sublimation nicht zersetzen, muss aber ausreichend labil sein, um unter milden Bedingungen reduziert werden zu können, ohne dabei das MOF zu zersetzen. Die dritte Anforderung richtet sich an Geometrie und Größe des verwendeten Komplexes. Die Zugänge zu den Poren des MOFs (sogenannte Porenfenster) sind meist deutlich kleiner als die entsprechende Pore. Zwei auf Grund ihrer hohen Stabilität oft in der Katalyse verwendete MOFs sind ZIF8 und MIL-101. Ersteres weist einen Porendurchmesser von 1,16 nm auf, die zugehörigen Porenöffnungen einen Durchmesser von 0,34 nm.<sup>[32]</sup> MIL-101 weist zwei unterschiedliche Porentypen mit einem Durchmesser von 2,9 nm und 3,4 nm auf, die entsprechenden Öffnungen einen Durchmesser von 1,2 bzw. 1,6 nm.<sup>[33]</sup> Obwohl ZIF-8 mit einer Zersetzungstemperatur von 550 °C unter N<sub>2</sub> eine deutlich höhere thermische Stabilität aufweist als MIL-101 mit

275 °C, wurde für unsere Experimente auf MIL-101 als Wirtsstruktur zurückgegriffen. Durch die deutlich größeren Porenfenster wird ein wesentlich besserer Zugang ermöglicht, wodurch deutlich mehr und größere Präkursoren zur Beladung in Frage kommen.



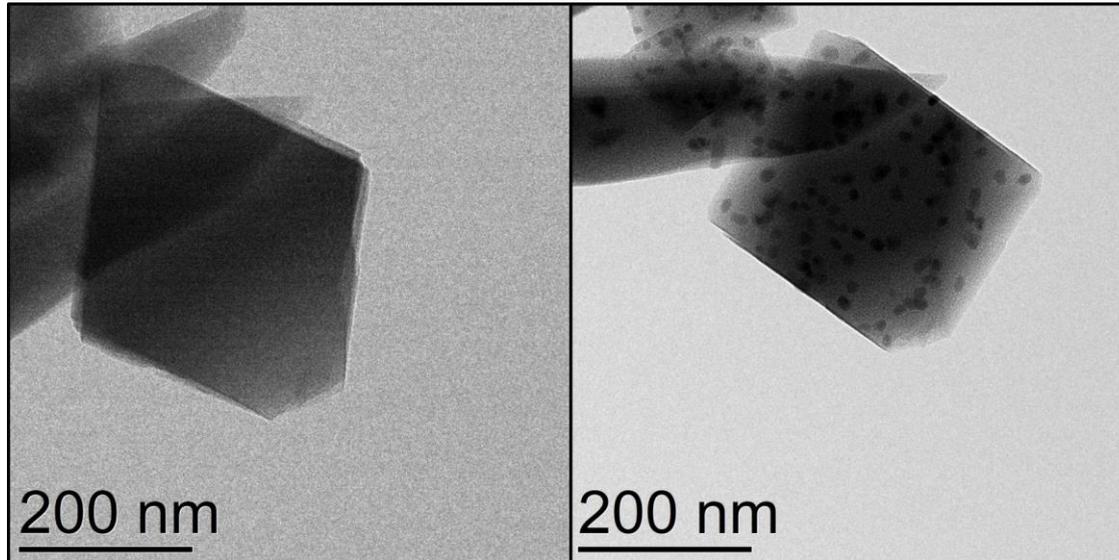
**Abbildung 5:** Kristallstrukturen von Ir(Cp)(COD) (A), Ir(COD)(acac) (B) und Ir(COD)(hfacac) (C). Alle Wasserstoffatome wurden auf Grund der Übersichtlichkeit entfernt, aber zur Berechnung der geometrischen Verhältnisse berücksichtigt.

Der erste getestete Iridiumpräcursor ( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) iridium(I) zeigt in der Röntgeneinkristallstruktur (Abbildung 5, A) eine Länge von ca. 0,63 nm und einen Durchmesser von ca. 0,55 nm. Während mit diesen Maßen eine Beladung in die Poren von ZIF-8 ausgeschlossen ist, sollte der Zugang zu den Poren von MIL-101 ungehindert möglich sein. Eine Sublimation ist bereits bei 70 °C und einem Vakuum von  $10^{-4}$  mbar möglich, was ebenfalls deutlich unter der Zersetzungstemperatur von MIL-101 liegt. Eine entsprechende Beladung erfolgt analog zu den bereits im Arbeitskreis durchgeführten Arbeiten in der in Abbildung 51 (Abschnitt 6.2.15, Seite 101) gezeigten Apparatur. Eine deutliche Gewichtszunahme des vorgelegten MIL-101 nach der Beladung zeigt die erfolgreiche Infiltration des Präursors. Das entsprechend beladene MIL-101 wurde anschließend zur Zersetzung des Präursors zu metallischem Iridium bei 70 °C und 50 bar Wasserstoffdruck für 20 Stunden reduziert. Anschließend erfolgte eine Analyse mittels TEM (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** TEM-Bilder der mit Ir(Cp)(COD) beladenen und anschließend reduzierten MIL-101-Kristallite in Übersicht (links) und im Detail (rechts).

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind weder in der Übersicht noch in der Detailaufnahme Agglomerate oder metallische Nanopartikel in den Poren der MIL-101-Kristallite zu erkennen. Auf Grund der Massenzunahme während der Beladung ist davon auszugehen, dass der Präcursor zwar erfolgreich in die Poren des MOFs geladen wurde, jedoch nicht reduziert werden konnte. Ein weiterer Reduktionsschritt bei 120 °C und 100 bar Wasserstoffdruck für 100 Stunden zeigte ebenfalls keine Partikel in den Poren des MOFs (Abbildung 7, links). Unter diesen Bedingungen zeigten sich bereits erste Anzeichen der Zersetzung der Porenstruktur des MOFs, so dass eine weitere Erhöhung der Reduktionparameter ohne Zerstörung der Wirtsmatrix ausgeschlossen war.



**Abbildung 7:** TEM-Bilder der mit Ir(Cp)(COD) beladenen MIL-101-Kristallite nach einem zweiten Reduktionsschritt (links) und nach hoher Elektronenbelastung im Elektronenmikroskop (rechts).

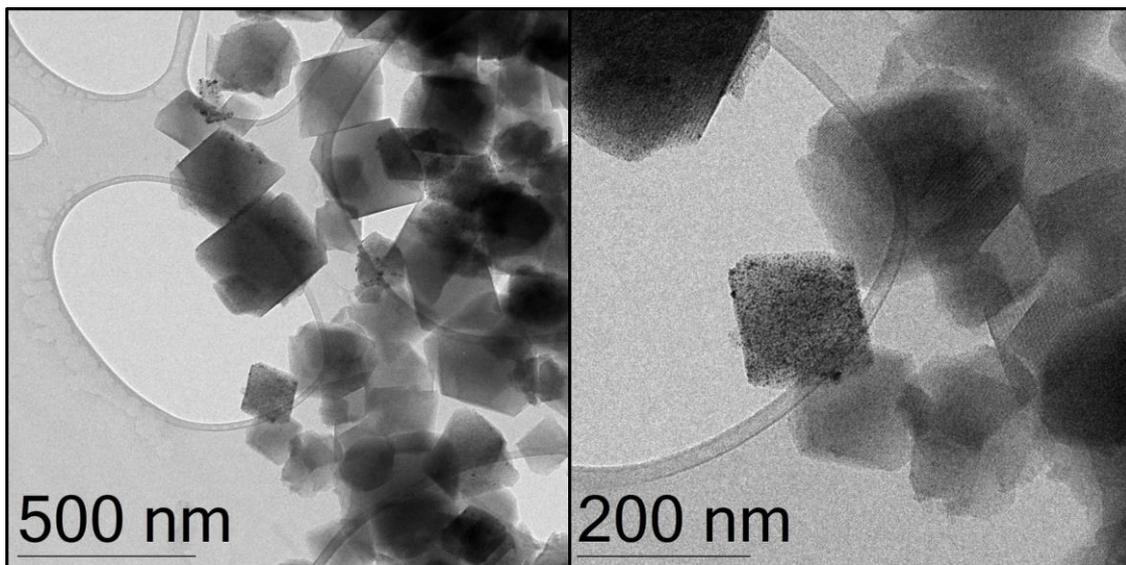
Im Laufe der Betrachtung der beladenen MOF-Kristallite im Elektronenmikroskop war unter erhöhter Elektronenintensität eine spontane Reduktion des Präcursors zu Nanopartikeln beobachtbar (Abbildung 7, rechts). Dies zeigt, dass eine Beladung erfolgreich war, die Reduktion unter Bedingungen, unter welchen das MOF stabil bleibt, aber nicht möglich ist.

Nachdem Ir(Cp)(COD) in den Poren von MIL-101 nicht erfolgreich reduziert werden konnte, wurde im nächsten Schritt der Cyclopentadienyl-Ligand durch einen Acetylacetonato-Liganden ersetzt, um so einen leichter zersetzbaren Präcursor zu erhalten. Obwohl die Größe des Komplexes durch den Einsatz eines Acetylacetonato-Liganden deutlich steigt, passt der Komplex aber mit einer Länge von 0,81 nm und einem Durchmesser von 0,64 nm sowohl in die Poren als auch durch die Öffnungen der Poren (Abbildung 5, B).

Der Präcursor wurde in analogen Beladungsexperimenten zur Infiltration in MIL-101-Kristallite verwendet, zeigte aber bei 70 °C und einem Vakuum von  $10^{-5}$  mbar keinerlei Sublimation. Bei der schrittweisen Steigerung der Beladungstemperatur auf 150 °C in 10 °C-Schritten wurde ab ca. 110 °C eine erste Sublimation des Präcursors festgestellt. Durch eine Steigerung der Beladungstemperatur bis 150 °C konnte kein vollständiges

Verdampfen des Präcursors erreicht werden. Eine weitere Steigerung der Beladungstemperatur ist ohne Zersetzung des MOFs nicht möglich.

Auch wenn die Beladung nicht quantitativ erfolgte, wurde eine Gewichtszunahme während der Beladung festgestellt. Das mit Ir(COD)(acac) beladene MIL-101 wurde unter ebenfalls unter 50 bar H<sub>2</sub> und bei einer Temperatur von 70 °C für 20 Stunden reduziert. Anschließend wurde die Partikelgrößenverteilung mittels TEM untersucht (Abbildung 8).

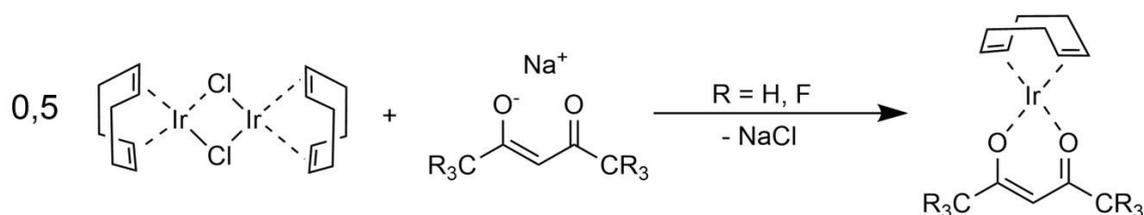


**Abbildung 8:** TEM-Bilder des mit Ir(COD)(acac) beladenen und anschließend reduzierten MIL-101 in der Übersicht (links) und im Detail (rechts).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass die MOF-Kristallite noch intakt sind - die Geometrie der Kristallite bleibt erhalten, die Kanten der Kristallite weisen keine Beschädigungen auf, auch die Poren sind weiterhin zu erkennen. Es sind unbeladene, mit einzelnen Partikeln beladene und stark überladene MOF-Kristallite zu sehen. Die Verteilung der Partikel in den MOF-Kristalliten ist ebenso inhomogen wie die Partikelgrößenverteilung. Es zeigen sich Partikelgrößen im Bereich von 2 nm bis zu ca. 25 nm.

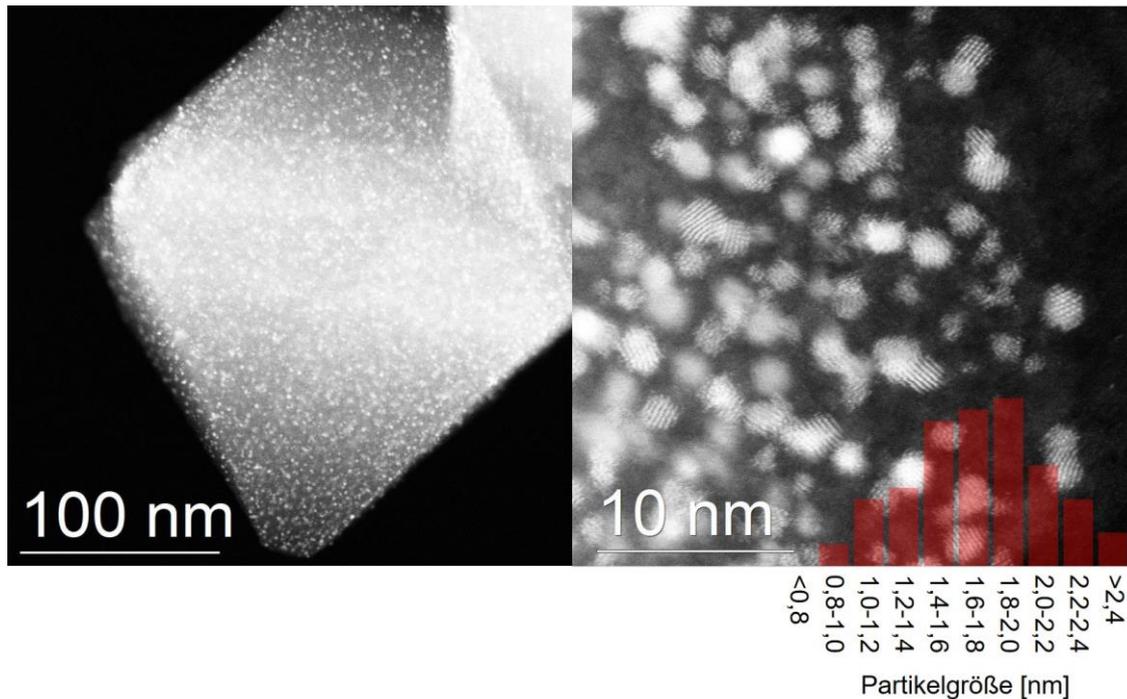
Die Versuche zeigen, dass Ir(COD)(acac) grundsätzlich für die MOCVD-Beladung von MIL-101 geeignet ist, der Präcursor passt gut in die Poren und durch die entsprechenden Öffnungen. Eine Reduktion in den Poren des MOFs ist durch elementaren Wasserstoff möglich, ohne dabei das MOF zu zersetzen. Lediglich die Beladungstemperatur, die nötig ist um eine homogene und quantitative Beladung zu erreichen, liegt über der

Zersetzungstemperatur von MIL-101. Um den Sublimationspunkt herunterzusetzen bzw. damit einhergehend den Dampfdruck zu erhöhen, wurde im nächsten Schritt der Acetylacetonato-Ligand durch 1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylaceton ersetzt. Durch die Substitution von Wasserstoffatomen durch Fluoratome im Liganden wird der Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen deutlich herabgesetzt, wodurch es zu einer Erniedrigung des Sublimationspunktes kommt. Die Größe des Komplexes bleibt mit einer Länge von 0,84 nm und einem Durchmesser von 0,71 nm klein genug, um in allen Dimensionen in beiden Porentypen sowie durch deren Zugänge zu passen (Abbildung 5, C). Die Synthese des Präcursors erfolgt analog zu Ir(COD)(acac) mittels Salzmetathese (Schema 4).



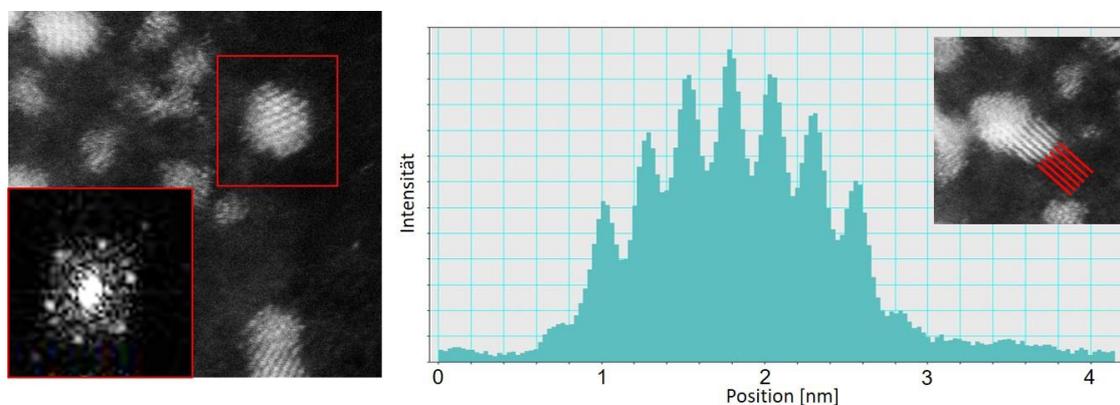
**Schema 4: Synthese von Ir(COD)(acac) und Ir(COD)(hfacac) mittels Salzmetathese.**

Bei einer Beladungstemperatur von 70 °C und einem Vakuum von  $10^{-4}$  mbar konnte der Präcursor in 12 Stunden nahezu rückstandsfrei im MOF verteilt werden. Die Gewichtszunahme des MOFs während des Beladungsprozesses entsprach in etwa der Masse des Präcursors. Dies weist nicht nur auf eine vollständige Sublimation, sondern auch auf eine Absorption im MOF hin. Die Reduktion des mit Ir(COD)(hfacac) beladenen MIL-101 wurde unter erneut unter 70 °C und 50 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Während der Reduktion kam es zu einer Farbänderung von dunkelgrün zu grau-schwarz, wie dies aus anderen Metallbeladungen von MOFs bereits bekannt ist. Zur genaueren Analyse der Partikelgrößen und deren Verteilung wurde das MOF zusätzlich im HAADF-STEM betrachtet (Abbildung 9).



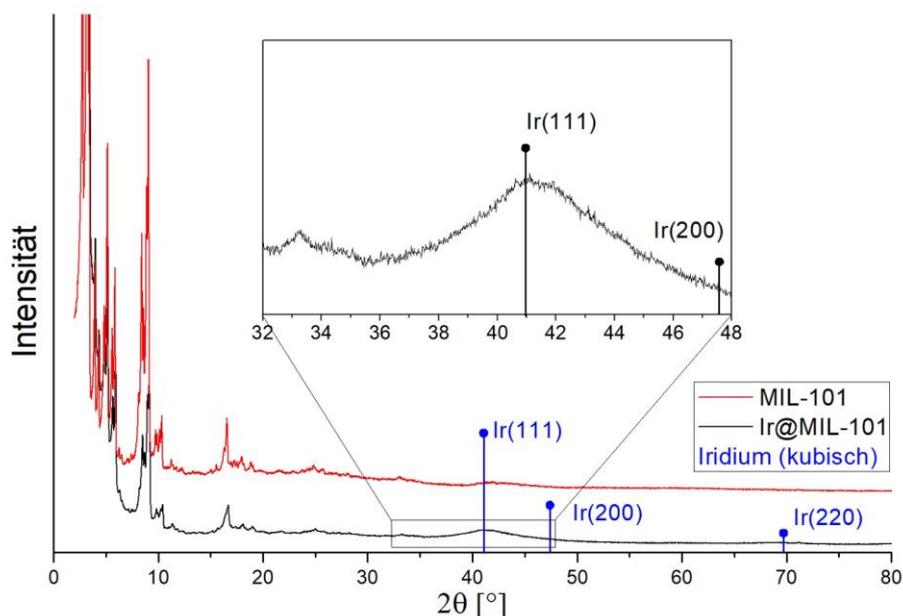
**Abbildung 9:** HAADF-STEM-Aufnahme von Ir@MIL-101, welches unter Verwendung des Präkursors Ir(COD)(hfacac) dargestellt wurde in der Übersicht (links) und im Detail mit zugehöriger Partikelgrößenverteilung (rechts).

In der Übersichtsaufnahme ist ein wohldefinierter MIL-101-Kristallit in oktaedrischer Form zu erkennen. Die Kanten sind nicht beschädigt, die Porenstruktur scheint während der Beladung erhalten geblieben zu sein. Es sind in der Übersicht (Abbildung 9, links) keine großen Partikel oder Agglomerate von Partikeln erkennbar, lediglich kleine, fein verteilte Partikel, was auch in der Detailaufnahme (Abbildung 9, rechts) bestätigt wird. Die Partikel weisen eine Größenverteilung von 0,6 – 2,5 nm mit einem Mittelwert von 1,7 nm auf.



**Abbildung 10:** HRTEM-Bilder einzelner Partikel mit der entsprechenden Auswertung des FFTs (links) und der Gitternetzebenen (rechts).

Der Abstand der Gitternetzebenen beträgt nach Auswertung der FFT eines atomar aufgelösten Partikels 222,0 pm, nach Auswertung der Gitternetzebenen eines anderen Partikels 221,2 pm, was mit dem Literaturwert von 221,7 pm<sup>[34]</sup> für den (111)-Reflex sehr gut übereinstimmt (Abbildung 10). Dieser Wert wurde ebenfalls mittels Pulverdiffraktogramm ermittelt (Abbildung 11). Der Reflex bei einem Wert von  $2\Theta = 40,68^\circ$  zeigt einen Gitternetzebenenabstand von 220,8 pm. Durch Anwendung der Debye-Scherrer-Gleichung konnte die Partikelgröße auf etwa 1,9 nm bestimmt werden, was in etwa mit der Auswertung der TEM-Aufnahmen übereinstimmt. Auf Grund der starken Verbreiterung der Reflexe ist eine Identifikation der weiteren Iridiumreflexe, welche eine sehr niedrige Intensität aufweisen, nicht möglich. Es sind außer den für MIL-101 bekannten, scharfen Reflexen keine weiteren Reflexe zu erkennen, woraus sich auf eine vollständige Reduktion des Präkursors zu Metallnanopartikeln schließen lässt.



**Abbildung 11: Pulverdiffraktogramm von Ir@MIL-101 (schwarz) und von reinem MIL-101 (rot). Die Literaturwerte für Iridium sind in blau eingezeichnet.**

Zur genauen Bestimmung des Beladungsgrades wurde der Iridiumgehalt der Proben mittels ICP-OES-Methode bestimmt. Bei der Beladung mit Ir(Cp)(COD) wurde ein Wert von 8,7 wt.-% ermittelt. Dieser Wert liegt unter den eingestellten 10 wt.-%, was auf nicht reduzierten Präcursor zurückzuführen ist. Die Beladung mit Ir(COD)(acac) weist bei einem theoretischen Gehalt von 10 wt.-% Iridium einen Wert von lediglich 2,7 wt.-% auf,

was auch mit den bisherigen Beobachtungen einer nicht quantitativen Beladung übereinstimmt. Die Beladung mit Ir(COD)(hfacac) besteht nach der Reduktion zu 10,2 wt.-% aus Iridium, was im Rahmen der Messgenauigkeit mit den eingestellten 10 wt.-% übereinstimmt. Die Ergebnisse der ICP-OES-Untersuchungen stimmen vollumfänglich mit den bisherigen Beobachtungen überein.

Um die Zugänglichkeit zu den Poren und somit zu den darin eingelagerten Metallnanopartikeln zu gewährleisten, wurden Untersuchungen zur verbleibenden Porosität von Ir@MIL-101 angestellt (Abbildung 12 & Abbildung 13).

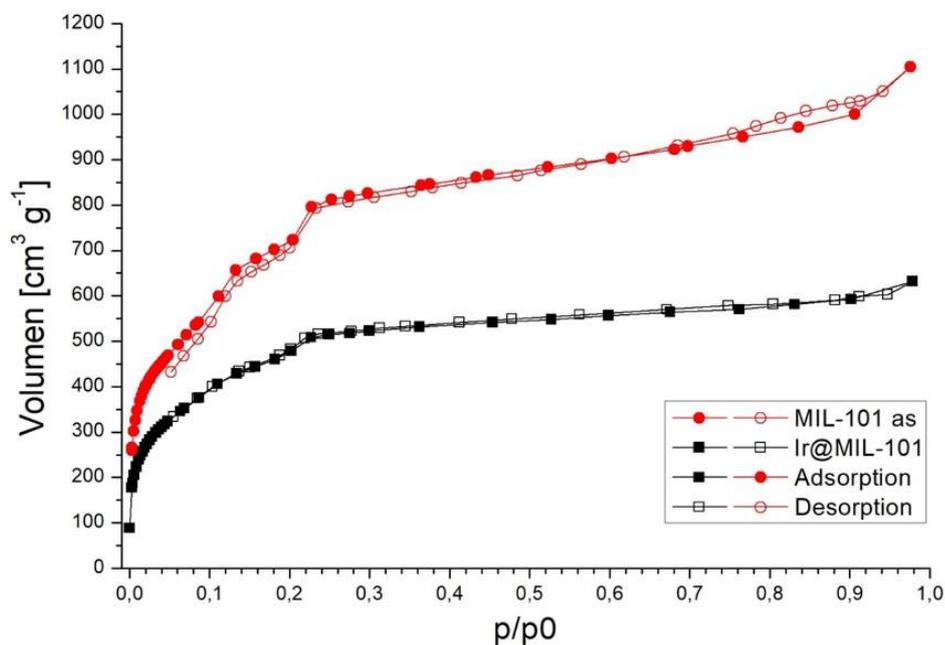
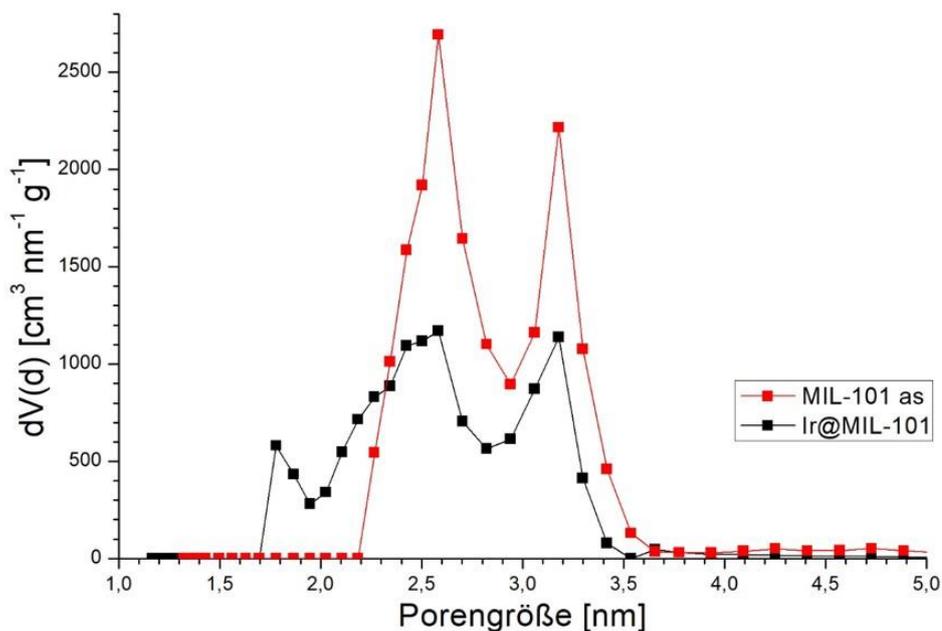


Abbildung 12: Stickstoffadsorptionsisotherme für reines MIL-101 (rot) und mit Iridium beladenes MIL-101 (schwarz).

Die Messung von Stickstoffadsorptionsisothermen an reinem, unbeladenem MIL-101 ergaben eine Oberfläche von ca.  $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$  (Abbildung 12). Die mittels DFT bestimmte Porengrößenverteilung (Abbildung 13) ergab zwei Maxima, im Bereich von 2,6 und 3,2 nm, wie dies aus der literaturbekannten Struktur von MIL-101 zu erwarten ist<sup>[33]</sup>. Nach Beladung mit Ir(COD)(hfacac) und anschließender Reduktion wurde eine Oberfläche von  $1.750 \text{ m}^2/\text{g}$  gemessen. Zu den Maxima bei 2,6 und 3,2 nm ergeben sich noch kleinere Kavitäten im Bereich 1,7 – 2,2 nm, welche auf unvollständig gefüllte Poren hindeuten. Die Anzahl der Poren mit einer Größe von 2,6 und 3,2 nm nimmt deutlich ab, was durch eine Lokalisation der Metallnanopartikel in den Poren erklärt werden kann.



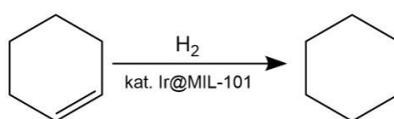
**Abbildung 13: Porengrößenverteilung aus den Stickstoffadsorptionsisothermen (Abbildung 12) für MIL-101 und Ir@MIL-101.**

Die weiterhin vorhandene, relativ große Oberfläche erlaubt in Verbindung mit der Porosität im mikro- und mesoporösen Bereich eine gute Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Nanopartikel für entsprechende Substrate. Es konnte gezeigt werden, dass die Iridiumbeladung von MIL-101 mittels MOCVD-Methode möglich ist. Durch ein effizientes Design der Liganden können Größe, Sublimationspunkt und Reduktionsparameter des entsprechenden Präkursors gut eingestellt werden. Die Verwendung von Ir(COD)(hfacac) erlaubt die Synthese porenkonformer Iridiumnanopartikel, ohne die Integrität der Porenstruktur des MOFs zu gefährden. Mittels HAADF-STEM, PXRD, ICP-OES und Stickstoffadsorptionsisothermen konnte die Existenz der Iridiumnanopartikel in den Poren nachgewiesen werden.

### 3.1.3. KATALYTISCHE ANWENDUNG VON Ir@MIL-101

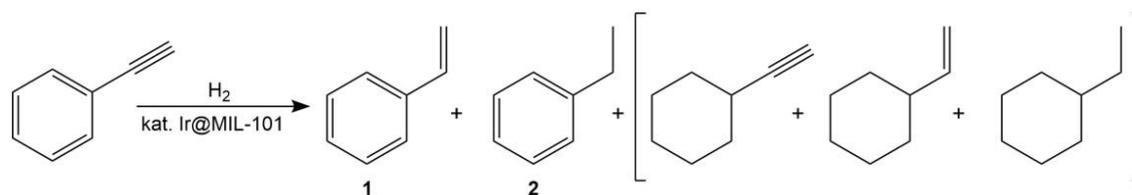
Erste katalytische Tests mit Ir@MIL-101 wurden im Bereich der Olefinhydrierung durchgeführt, welche einen wichtigen katalytischen Prozess im Bereich der heterogenen Katalyse darstellt. So werden beispielsweise bei der industriellen Fetthärtung ungesättigte Fettsäuren in Ölen an den Oberflächen heterogener Katalysatoren in der Gegenwart von Wasserstoff hydriert, um so Fette mit höherem Schmelzpunkt zu erhalten.

Erste Untersuchungen zur Hydrieraktivität des synthetisierten Ir@MIL-101-Katalysators wurden an Cyclohexen durchgeführt (Schema 5). Mit einer Katalysatorbeladung von lediglich 500 ppm konnte bereits bei Raumtemperatur innerhalb von nur 2 Stunden vollständiger Umsatz zu Cyclohexan erreicht werden. Eine Erniedrigung der Katalysatorbeladung auf 50 ppm erbrachte immer noch vollständigen Umsatz, allerdings war hierzu eine Reaktionsdauer von 10 Stunden notwendig. Da der sinnvolle Einsatz von heterogenen Katalysatoren im Bereich weniger ppm außerordentlich selten ist und üblicherweise nur durch homogene Katalysatoren erreicht werden kann, wurde eine weitere Reduktion der Katalysatorbeladung angestrebt. Mit einer Iridiumkonzentration von nur noch 10 ppm wurde nach 48 Stunden ein Umsatz von 75 % erreicht, eine Steigerung der Reaktionsdauer auf 100 Stunden erbrachte vollständigen Umsatz. Die enorm hohe Aktivität bei einer Katalysatorbeladung von nur wenigen ppm Iridium macht den Katalysator für weitere Untersuchungen interessant.



**Schema 5: Reduktion von Cyclohexen zu Cyclohexan mittels elementarem Wasserstoff.**

Nicht nur die Aktivität eines Katalysators ist von großem Interesse, sondern auch die Generierung von Selektivitätsprofilen. In einer weiteren Untersuchung sollte geklärt werden, ob es bei der Hydrierung von Dreifachbindungen zur bevorzugten Hydrierung von Doppel- oder Dreifachbindungen kommt und sich hieraus ein Selektivitätsprofil ableiten lässt. Als Substrat wurde Phenylacetylen gewählt, welches unter gleichen Bedingungen wie Cyclohexen hydriert wurde (Schema 6). Anschließend wurden die Mengen an einfach-, zweifach- und ringhydrierten Produkten in Abhängigkeit vom Umsatz ausgewertet (Tabelle 1).



**Schema 6: Reduktion von Phenylacetylen mittels Ir@MIL-101 und die möglichen Reduktionsprodukte.**

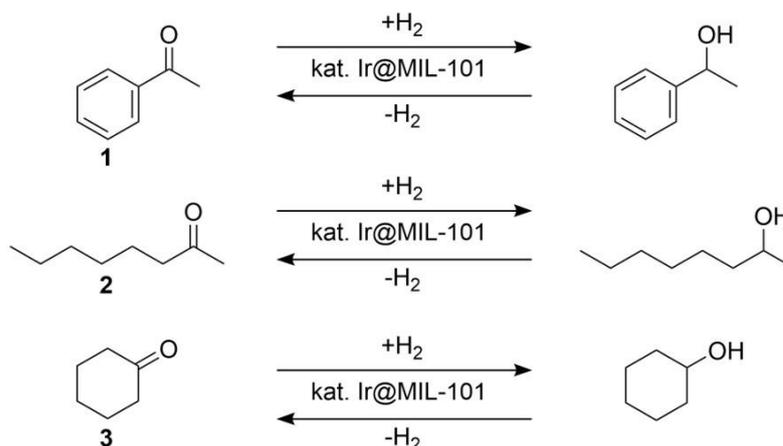
So lange Phenylacetylen nicht vollständig verbraucht ist, werden die beiden Produkte Styrol und Ethylbenzol mit einer Styrol-Selektivität von ca. 40 % gebildet. Bei vollständigem Umsatz des Phenylacetylen erfolgt die Folgehydrierung des erzeugten Styrols hin zu Ethylbenzol. Ringhydrierte Produkte konnten zu keinem Zeitpunkt beobachtet werden. Die Hydrierung von Dreifachbindungen mit Ir@MIL-101 unterliegt also keinem besonderen Selektivitätsprofil.

**Tabelle 1: Produktzusammensetzungen bei der Hydrierung von Phenylacetylen in Abhängigkeit von Zeit bzw. Umsatz.**

Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute Styrol (1) [%]	Ausbeute Ethylbenzol (2) [%]	Selektivität Styrol (1) [%]
2	20	7,7	10,7	41,8
10	60	24,0	36,0	40,0
20	100	20,8	79,2	20,8

Bedingungen: 3 mmol Phenylacetylen, 0,05 mol.-% Ir, 20 bar Wasserstoff, 30 °C

Eine weitere, bekannte Reaktion zur Testung der katalytischen Aktivität ist die Hydrierung von Ketonen hin zu sekundären Alkoholen und die dazugehörige Rückreaktion unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff. Hierzu wurden als phenylsubstituiertes Beispiel Acetophenon, als aliphatisches Beispiel 2-Octanon und als alicyclisches Beispiel Cyclohexanon als sekundäre Ketone gewählt (Schema 7).



**Schema 7: Hydrier- und Dehydrierreaktionen unterschiedlicher Alkohole mit Ir@MIL-101**

Bei einer Katalysatorbeladung von 0,05 mol.-% Iridium, einem Druck von 20 bar Wasserstoff und einer Temperatur von 30 °C konnten nach 20 Stunden Umsätze von 20 % für Acetophenon, 38 % für 2-Octanon und 44 % für Cyclohexanon erreicht werden. Durch Anpassung der Katalysatorbeladung auf 0,5 mol.-% konnte für Cyclohexanon ein Umsatz von 95 % und für 2-Octanon ein Umsatz von 84 % erreicht werden (Tabelle 2). Der Umsatz bei der Hydrierung von Acetophenon konnte auch mit erhöhter Katalysatorbeladung auf 44 % gesteigert werden. Die Selektivitäten bezüglich der korrespondierenden Alkohole lagen für alle Substrate bei Werten von >99 %.

**Tabelle 2: Umsätze bei der Hydrierung von Acetophenon, 2-Octanon und Cyclohexanon mit unterschiedlichen Katalysatorbeladungen.**

Substrat	Umsatz [%] bei 0,05 mol.-% Ir	Umsatz [%] bei 0,5 mol.-% Ir
Acetophenon (1)	20	44
2-Octanon (2)	38	84
Cyclohexanon (3)	44	95

Bedingungen: 3 mmol Keton, 20 bar Wasserstoff, 30 °C, 20 Stunden.

Katalysatoren, welche Ketone mit guten Aktivitäten zu den korrespondierenden Alkoholen hydrieren sind oftmals auch für die Rückreaktion, also die Dehydrierung von Alkoholen zu Ketonen bzw. Aldehyden unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff, geeignet. Aus diesem Grund wurden die korrespondierenden Alkohole aus der Hydrierreaktion in einer Dehydrierreaktion getestet. Hierzu wurden 1-Phenylethanol, 2-Octanol und Cyclohexanol mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol.-% Iridium bei

130 °C gerührt. Dabei konnte für die Dehydrierung von 1-Phenylethanol nach 20 Stunden ein Umsatz von 22 %, für 2-Octanol ein Umsatz von 30 % und für Cyclohexanol ein Umsatz von 43 % festgestellt werden. Die Steigerung der Reaktionsdauer auf 40 Stunden erbrachte für Cyclohexanol eine Steigerung auf 68 % Umsatz, für 2-Octanol und 1-Phenylethanol konnten die Umsätze nur marginal gesteigert werden. Vermutlich wird der während des Katalysezyklus am Iridium gebildete Wasserstoff nicht ausreichend schnell als elementarer Wasserstoff eliminiert und wird anschließend direkt zur Rückreaktion herangezogen.

### Zusammenfassung

Durch entsprechende Entwicklung eines Präkursors konnte erstmalig die MOCVD-basierte Beladung von MIL-101 mit kavitätsgerechten Iridiumnanopartikeln realisiert und mittels Stickstoffadsorptionsmessungen, PXRD, TEM und ICP-OES charakterisiert werden. Die anschließende Reduktion des Metallpräkursors erfolgt ohne Zerstörung der Struktur des MOFs, eine ausreichende Oberfläche für katalytische Anwendungen blieb vorhanden. In der Hydrierung von Alkylmehrfachbindungen konnten sehr hohe Aktivitäten beobachtet werden, welche auf die hohe Oberfläche der Nanopartikel zurückgeführt werden kann. In der Hydrierkatalyse von Ketonen können ebenfalls interessante Aktivitäten beobachtet werden, lediglich die Hydrierung von phenylsubstituierten Ketonen lief mit moderaten Ausbeuten ab. In der Dehydrierung von Alkoholen konnte eine Aktivität beobachtet werden, jedoch war diese deutlich niedriger als in der Hydrierung von Ketonen.

### 3.2. FUNKTIONALISIERUNG VON MIL-101 DURCH SBU-GRAFTING

Die Beladung von MOFs mit Metallnanopartikeln stellt eine sehr effiziente Variante zur Stabilisierung kleinster Nanopartikel dar. Die hierdurch generierten, extrem hohen Metalloberflächen erzeugen in Kombination mit den hohen Oberflächen des MOFs hochaktive Katalysatorsysteme, welche durch Variation des Metalls an unterschiedliche Anwendungen angepasst werden können. Diese heterogenen Katalysatoren haben zwar hohe Aktivitäten bei guter Abtrennbarkeit vom Reaktionsgemisch und einer daraus resultierenden Wiederverwendbarkeit, weisen aber gegenüber homogenen Katalysatorsystemen die Schwäche der sehr geringeren Modifizierbarkeit auf. Im homogenen Katalysatorsystem kann durch geschicktes Ligandendesign eine Vielzahl an Eigenschaften angepasst werden, was im heterogenen Katalysatorsystem nur schwer möglich ist.

Durch die Verankerung homogener Katalysatoren in den Poren eines MOFs können die Vorteile beider Systeme vereint werden. Hierzu ist einerseits die Einführung von Ankergruppen in den Katalysator, andererseits die Bereitstellung von entsprechenden Ankerpunkten im Trägermaterial nötig. Während in diesem Kapitel die Bereitstellung von entsprechenden Ankerpunkten in MIL-101 diskutiert wird, soll sich im folgenden Kapitel 3.3 der entsprechenden Modifikation des Katalysators gewidmet werden. An einem einfachen Modellsubstrat soll gezeigt werden, dass die Modifikation von MIL-101 möglich ist und zur gezielten Änderung der makroskopischen Eigenschaften beiträgt. Dies kann auf unterschiedliche Weisen realisiert werden, welche im Folgenden kurz erläutert werden sollen:

#### Präsynthetische Modifikationsmöglichkeiten

Durch den Einsatz modifizierter Linker oder anderer Metallcluster kann bereits vor der Synthese Einfluss auf die Funktionalitäten eines MOFs genommen werden. So kann beispielsweise ein Metallkomplex verwendet werden, welcher im Liganden das Strukturmotiv des Linkers aufweist. Der Linker wird komplett oder partiell durch den entsprechenden Metallkomplex ersetzt, so dass dieser anschließend im gebildeten MOF integriert ist. Analog kann versucht werden, das Metall in den SBUs durch katalytisch aktive Metalle auszutauschen. Bei solchen präsynthetischen Modifikationen ist allerdings die Gefahr sehr hoch, dass weder das gewünschte MOF, noch überhaupt eine poröse

Verbindung entsteht, da die Synthesen der meisten MOFs überwiegend nicht sehr tolerant gegenüber einer Änderung der Reaktionsparameter sind.

#### Postsynthetische Modifikation der Linker

Bei der postsynthetischen Modifikationsroute wird das entsprechende MOF auf dem bekannten Weg hergestellt und nach der Synthese modifiziert. Hierbei müssen die Reaktionsbedingungen möglichst mild sein, um das eingesetzte MOF bei der Modifikation nicht wieder zu zerstören. Beispielsweise kann der Linker eines fertigen MOFs schrittweise durch einen anderen Linker ausgetauscht werden. Hierzu muss der neue Linker in großem Überschuss vorliegen und wird anschließend in der Flüssigphase (meist unter hydrothermalen Bedingungen) ausgetauscht. Ein vollständiger Austausch des Linkers wird oft nicht erreicht, gleichzeitig ist die Gefahr der Zersetzung des MOFs während der Modifikation relativ hoch.

Eine weitere Möglichkeit der Modifikation ist die Koordination an einen Linker.<sup>[35]</sup> Viele der eingesetzten Linker weisen einen Elektronenüberschuss auf, sei es durch einen Aromaten wie bei der Trimesin- und der Terephthalsäure oder durch freie Elektronenpaare an Heteroatomen, wie beispielsweise im Methylimidazollinker des ZIF-8. Elektronenmangelkomplexe bzw. entsprechende Vorstufen können an diese Stellen des MOFs koordiniert werden, um so heterogenisiert zu werden. Ein großer Nachteil dieser Methode ist die starke Einschränkung bzgl. der Wahl des Liganden und des Komplexes bzw. der Komplexvorstufe.

Die dritte Methode der Modifikation ist eine kovalente Addition an den Linker. So kann an eine präsynthetisch eingeführte Ankergruppe die Addition eines im Liganden befindlichen Gegenstückes erfolgen. Oft werden für diese Art der Modifikation sogenannte Click-Reaktionen benutzt, da diese meist unter milden Bedingungen ablaufen und so die Integrität des MOFs während der Modifikation nicht gefährden. Oftmals wird azidsubstituierte Terephthalsäure zur Synthese eines MOFs eingesetzt und postsynthetisch eine Azid-Alkin-Cycloaddition mit einer im Liganden des Komplexes eingeführten Alkin-Gruppe durchgeführt. Der katalytisch aktive Komplex ist dann über ein 1,2,3-Triazol kovalent an das MOF gebunden. In den meisten Fällen läuft die Cycloaddition katalysiert ab, weswegen weitere Metalle und Liganden während der Modifikation zugegen sind. Bei der Verwendung des Materials als Katalysator muss

streng auf eine gründliche Entfernung dieser Katalysator- und Ligandenreste geachtet werden. Weiterhin sollte die Integrität des eingeführten Metallkomplexes nach der Modifikation überprüft werden, um katalytische Fehlinterpretationen, welche auf eine Veränderung des heterogenisierten Komplexes oder auf Katalysatorreste aus der Synthese zurückzuführen sind, zu vermeiden.

#### Postsynthetische Modifikation der SBUs

Neben der Modifikation des Linkers ist auch eine postsynthetische Modifikation der SBU möglich. Beispielsweise kann analog zum Linkeraustausch das Metallzentrum oder der gesamte Metallcluster der SBU ausgetauscht werden. Da dies meist zur partiellen Zersetzung des MOFs führt und der Austausch nur unter harschen Reaktionsbedingungen erfolgt, sind die hierzu angefertigten Literaturarbeiten meist theoretisch.<sup>[36]</sup>

Die letzte in diesem Abschnitt vorgestellte Variante ist die direkte Koordination eines Moleküls an die SBU. Die Linker sättigen die Koordinationssphäre der SBUs meist nicht komplett ab, weswegen Hilfsliganden an die SBU koordinieren. Diese Hilfsliganden sind meist Lösemittelmoleküle aus der Synthese des MOFs. Bei manchen MOFs sind diese Liganden strukturessentiell und eine Entfernung führt zu einem vollständigen Porenkollaps, welcher mit einem Strukturverlust einhergeht. Andere MOFs werden durch die Entfernung von Hilfsliganden in eine andere (meist weniger poröse) Modifikation überführt. Bei bestimmten MOFs ist aber die Entfernung der Hilfsliganden möglich, ohne dabei die Struktur des MOFs zu verändern oder zu zerstören. Bei diesen MOFs kann anschließend die Koordination eines funktionellen, elektronenreichen Moleküls erfolgen. So wurde auf diese Weise Diethylamin in MIL-101 koordiniert und anschließend mit dem erhaltenen Material eine basenkatalysierte Knoevenagel-Kondensation durchgeführt.<sup>[12]</sup>

### 3.2.1. STAND DER FORSCHUNG

Während der Durchführung erster Versuche zur Gasadsorption in MOFs wurde festgestellt, dass evtl. vorhandene Hilfsliganden von den adsorbierten Molekülen verdrängt werden.<sup>[35]</sup> Auf diesem Weg konnte bereits früh eine Separationswirkung erzielt werden. Adsorbate mit hoher Elektronendichte koordinieren während des Durchflusses an die Koordinationsstellen, während Gastmoleküle ohne Wechselwirkung eine entsprechende Membran direkt passieren können. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde 2011 in der Arbeitsgruppe um Jeffrey Long ein effizientes, MOF-basiertes System zur Trennung von Kohlenwasserstoffen beschrieben.<sup>[37]</sup> Hierbei wurde ein äquimolarer Gasstrom aus Ethan und Ethen bzw. aus Propan und Propen durch ein Festbett, bestehend aus dem MOF Fe<sub>2</sub>(dobdc) (dobdc = 2,5-Dioxido-1,4-benzoldicarbonsäure), geleitet und die Gaszusammensetzung nach dem Durchtritt durch das MOF gemessen. Über einen gewissen Zeitraum wurde nur Ethan bzw. Propan gemessen, da sich die elektronenreicheren Olefine an den Koordinationsstellen im MOF anlagern. Nach einer Absättigung der Koordinationsstellen konnte keine Trennwirkung mehr beobachtet werden. Durch einen anschließend angelegten Stickstoffstrom konnten die Kohlenwasserstoffe von den entsprechenden Koordinationsstellen entfernt werden. Ein erneuter Ansatz in der oben beschriebenen Separationsanwendung zeigte ähnliche Ergebnisse, was eine reversible Koordination bestätigte.

Intensive Forschungen zu den Koordinationsstellen in den beiden chrombasierten MOFs MIL-100 und MIL-101 wurden in der Gruppe von Férey geleistet. In ersten Arbeiten bestätigten die Forscher das Vorhandensein von Wasser, Hydroxid- und Fluoridionen als Hilfsliganden durch Infrarotspektroskopie.<sup>[38]</sup> Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es unterschiedliche Spezies von Wasser in den Poren gibt. Einerseits existiert koordiniertes, als Hilfsligand agierendes Wasser und andererseits gibt es in den Poren absorbiertes Wasser, welches mit dem koordinierten Wasser wechselwirkt. In Abhängigkeit von der Temperatur kann erst freies Wasser und anschließend koordiniertes Wasser aus den Poren entfernt werden, was zu freien Koordinationsstellen (kurz CUS – *coordinatively unsaturated sites*) in MIL-100 führt. Durch eine Titration mit Kohlenstoffmonoxid und *in situ*-IR-Analyse konnte neben der Anzahl an freien Koordinationsstellen im MOF auch der Anteil an Koordinationsstellen, welche noch mit Wasser abgesättigt sind bestimmt werden. In einer auf diesen Ergebnissen aufgebauten Publikation wurde untersucht,

welchen Einfluss eine Rekoordination von unterschiedlichen, polaren Substanzen wie beispielsweise Trifluorethanol, Methanol und Wasser auf die Brønsted-Azidität von MIL-100 hat.<sup>[39]</sup>

Im gleichen Jahr wurde in einer Arbeit aus dem Arbeitskreis um Kitagawa ein Pyridylamid an die freien Koordinationsstellen eines cadmiumbasierten MOFs koordiniert. Hierbei diente der Pyridinring zur Koordination an das MOF, die Amidfunktion diente der Interaktion mit Gastmolekülen. Das so erzeugte Material wurde anschließend in der Kondensation von Benzaldehyd mit unterschiedlichen Nitrilen eingesetzt, wobei eine Größenselektivität bzgl. der Substrate beobachtet wurde. Während Malonitril nahezu quantitativ umgesetzt werden konnte, wurde der sterisch anspruchsvollere Cyanoessigsäure-*tert*-butylester nicht umgesetzt. Diese Beobachtung deutet ebenfalls darauf hin, dass die katalytische Reaktion nur in den Poren des MOFs abläuft und es nicht zu einem Leaching der entsprechenden, funktionellen Pyridylamide kommt.<sup>[40]</sup>

In einer 2008 erschienen Publikation zeigte erneut die Gruppe um Férey eine katalytische Anwendung von einem mit unterschiedlichen Aminen funktionalisiertem MOF. In der Arbeit wurde in einem zweistufigen Prozess der Hilfsligand Wasser in MIL-101 durch Ethylendiamin (ED), Diethylentriamin (DETA) oder 3-Aminopropyltrialkoxysilan (APS) ersetzt und das Material anschließend in der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat eingesetzt. Es zeigten sich nahezu quantitative Umsätze, wobei die Aktivität von ED über DETA hinzu APS leicht abnimmt. Vergleichsweise wurden reines MIL-101, das mesoporöse Silica SBA-15, sowie die APS-funktionalisierte Variante von SBA-15 eingesetzt. Diese weisen deutlich geringere Aktivitäten auf, wobei für die SBA-15-basierten Materialien zusätzlich eine geringere Selektivität beobachtet wurde.

In einem weiteren Schritt wurde anschließend das Material mit wässriger Salzsäure behandelt, um die freie Aminogruppe in eine Ammoniumgruppe umzuwandeln. Durch einen Ionenaustausch konnten Edelmetallpräkursoren wie  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{AuCl}_4]^-$  in den Poren des MOFs immobilisiert werden. Eine anschließende Reduktion mit Natriumborhydrit führte zu einem MOF-basierten, porösen Hybridsystem, welches sowohl basische Aminogruppen als auch redoxkatalytisch aktive Edelmetallpartikel enthält, was mittels TEM und PXRD nachgewiesen wurde. Eine katalytische Aktivität

dieses Systems wurde anschließend in der Heck-Kupplungsreaktion von Iodbenzol mit Acrylsäure nachgewiesen.<sup>[12]</sup>

Aufbauend auf diesen Arbeiten beschäftigten sich in den darauffolgenden Jahren viele Arbeitsgruppen mit dem Grafting von Aminen an freie Koordinationsstellen unterschiedlicher MOFs, da bei derart präparierten MOFs eine deutlich erhöhte CO<sub>2</sub>-Aufnahme festgestellt werden konnte.<sup>[41]</sup>

Das Grafting von Alkoholen an die beiden MOFs MIL-101(Cr) und MIL-100(Cr) wurde bereits mit den ersten Arbeiten zur Untersuchung der freien Koordinationsstellen von der Arbeitsgruppe um Fer y durchgeführt.<sup>[39]</sup> Hierbei wurden deuteriertes Methanol, 2,2,2-Trifluorethanol und 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol an die freien Koordinationsstellen des MOFs grafted. Die Existenz der freien Koordinationsstellen sowie die Möglichkeit diese wieder abzusättigen wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen. Durch dieses erste Grafting von Alkoholen konnte gleichzeitig gezeigt werden, dass die durch die Erzeugung der freien Koordinationsstellen Lewis-säure-Zentren durch das Grafting in Br nstedts-säure-Zentren umgewandelt werden können.

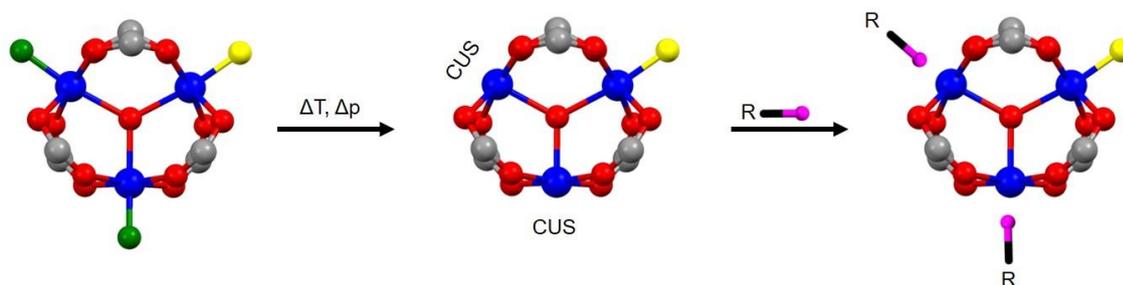
Die erste Anwendung von MOF-Materialien, welche mittels Grafting von Alkoholen modifiziert wurden, zeigte die Arbeitsgruppe um Janiak im Jahr 2013.<sup>[42]</sup> Mittels Grafting von Ethylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol konnte die Hydrophilie von MIL-100(Cr) weiter erhöht werden und das modifizierte MOF in W rmepump-Anwendungen verwendet werden. Bei diesem Prozess wird Wasser verdampft und anschließend in dem entsprechend modifizierten MOF absorbiert. Die hierbei auftretende Verdunstungskälte des Wassers kann für Kühlanwendungen verwendet werden. Alternativ kann die bei der Absorption im MOF entstehende Wärme in entsprechenden Anwendungen genutzt werden. In der anschließenden Regenerationsphase wird das MOF durch Evakuierung vom absorbierten Wasser befreit und durch die Umgebungstemperatur erwärmt, bevor der Zyklus erneut beginnen kann. In einer darauffolgenden Arbeit der gleichen Arbeitsgruppe wurde das Prinzip auf Ethanol übertragen und mit theoretischen Untersuchungen hierzu unterstützt.<sup>[43]</sup>

In einer Arbeit aus dem Jahr 2017 wurde von Ploskonka und DeCoste die Koordination von Gastmolekülen an die Koordinationsstellen von UiO-66 und HKUST-1 vorgestellt.<sup>[44]</sup> Neben anderen gängigen Lösemitteln wurden ebenfalls die Alkohole

Methanol und Isopropanol als Gastmoleküle verwendet. Die entsprechenden MOFs wurden neben den angesprochenen Alkoholen auch mit gängigen Lösemitteln wie Aceton, Pentan, Dimethylformamid oder Triethylamin beladen und anschließend bzgl. ihrer Stabilität untersucht. Hierbei zeigte sich für die modifizierten MOFs eine schnellere Zersetzung als für unmodifizierte MOFs. Lediglich bei den mit Alkoholen beladenen MOFs konnte eine Steigerung der Stabilität erreicht werden.

### 3.2.2. GENERIERUNG FREIER KOORDINATIONSSTELLEN IN MIL-101

Die SBU von MIL-101 besteht aus drei Chromatomen, welche über ein gemeinsames Sauerstoffatom verbrückt sind. Insgesamt sechs Terephthalsäuremoleküle koordinieren einseitig an je zwei dieser Chromatome, woraus die oktaedrische Geometrie des MOFs entsteht. An jedem der Chromatome bleibt je eine freie Koordinationsstelle, von denen zwei mit einem Wassermolekül abgesättigt werden. Die dritte Koordinationsstelle wird ladungsbedingt anionisch abgesättigt, je nach Synthesemethode entweder durch ein Hydroxid- oder ein Fluoridion (Abbildung 14, links). Das in dieser Arbeit verwendete MIL-101 wurde nach der so genannten TMAOH-Methode hergestellt, bei der neben Chrom(III)nitrat und Terephthalsäure zusätzlich Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) der Reaktionslösung zugegeben wird, bevor diese hydrothermal behandelt wird. Im Gegensatz zur HF-Methode, bei der Flusssäure der Reaktionslösung beigegeben wird und die anionische Koordinationsstelle durch Fluorid abgesättigt wird, erfolgt dies bei der TMAOH-Methode durch ein Hydroxidion.

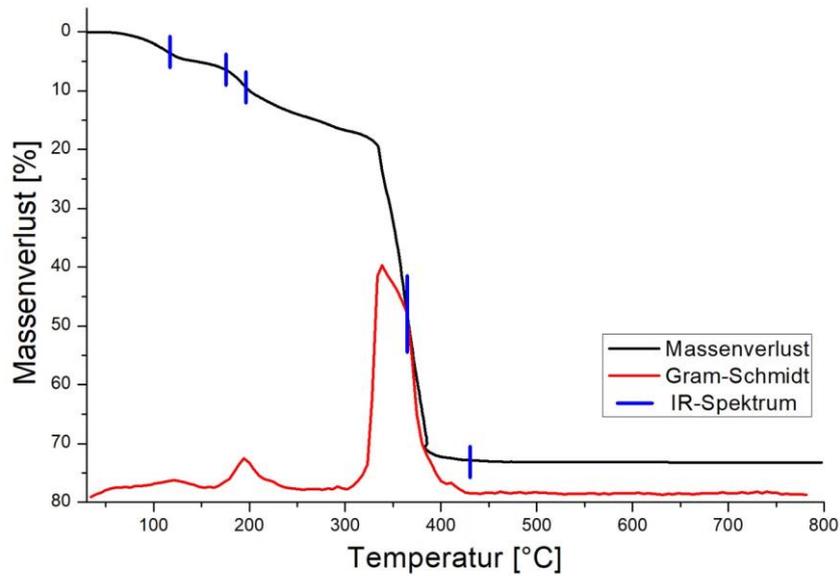


**Abbildung 14:** links: Die SBU von MIL-101 besteht aus drei sauerstoffverbrückten Chromatomen (blau), welche von Terephthalsäure (nur die Carbonsäuregruppe in rot bzw. grau gezeichnet) und Hilfsliganden Wasser (grün) bzw. Hydroxid (gelb) umgeben sind. Durch thermische Behandlung im Vakuum können die beiden Wassermoleküle ohne Kollaps der Porenstruktur entfernt werden (Mitte). Anschließend können geeignete *Grafting Reagents* an die freien Koordinationsstellen grafted werden (rechts).

Die Entfernung der beiden Wassermoleküle muss unter Wärmezufuhr im Vakuum erfolgen. Da unmittelbar nach der Entfernung dieser Hilfsliganden die Zersetzung des MOFs einsetzt, müssen die Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur und Zeit) gescreent und strikt eingehalten werden. In unterschiedlichen Literaturstellen finden sich Angaben zu den benötigten Reaktionsparametern bei der CUS-Erzeugung, jedoch wurde in den wenigsten Fällen die Integrität des MOFs nach der Behandlung nicht überprüft,

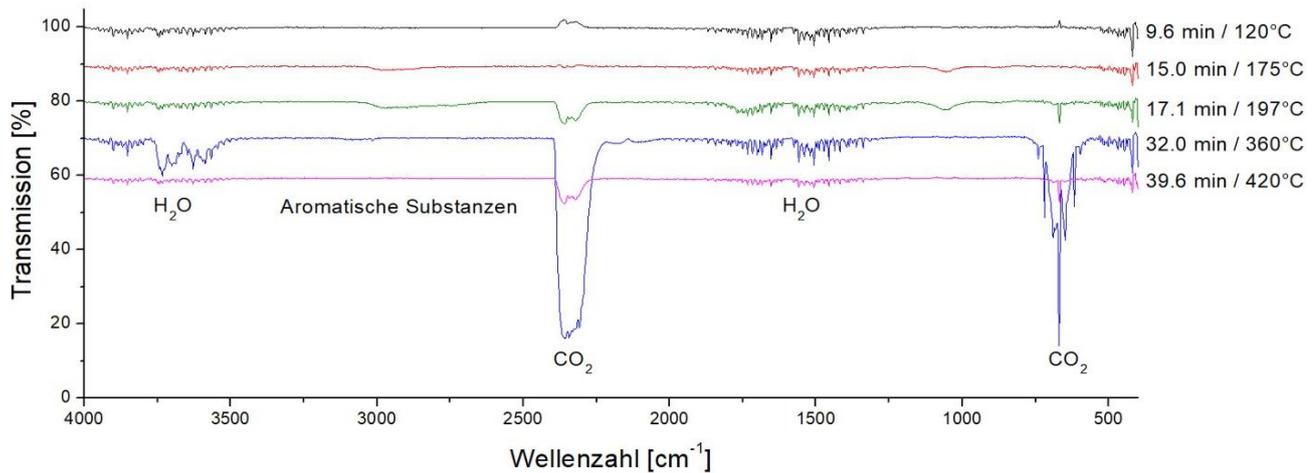
obwohl sich Hinweise auf eine partielle Zersetzung des MOFs ergeben haben.<sup>[12,42][45]</sup>

Um die Integrität der verwendeten MIL-101-Kristallite zu gewährleisten, wurde in einem ersten Schritt mittels Thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit einem IR-Spektrometer (TGA-IR) MIL-101 auf seine thermischen Zersetzungseigenschaften und –produkte untersucht (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** TGA-IR-Untersuchung von reinem, getrocknetem MIL-101 (schwarz) mit zugehörigem Gram-Schmidt-Diagramm (rot). An den Stellen mit blauer Markierung wurden IR-Spektren aufgenommen.

Der erste Massenverlust von etwa 5 wt.-% tritt bei einer Temperatur von ca. 110 °C auf. Unmittelbar darauffolgend ergibt sich bei etwa 175 °C ein zweiter Massenverlust von knapp 7 wt.-% bevor im Bereich von 320-380 °C eine große Stufe mit ca. 55 wt.-% auftritt. An den in Abbildung 15 mit blauen Strichen markierten Stellen wurden mittels IR-Spektroskopie die freigesetzten Stoffe analysiert. Hierdurch sollte herausgefunden werden, welche Temperatur zur Entfernung der Hilfsliganden, zur Desorption von Gastmolekülen und zur Zersetzung des MOFs nötig ist .

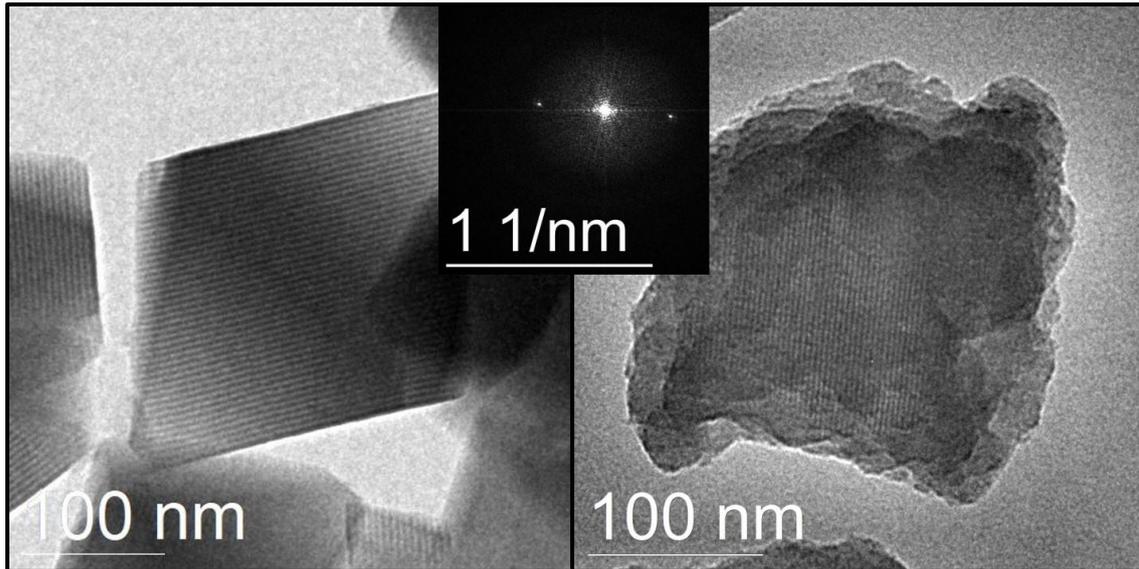


**Abbildung 16:** IR-Spektren an den in Abbildung 15 blau gekennzeichneten Stellen.

Die IR-Spektren in Abbildung 16 zeigen deutlich, dass der erste Massenverlust im Bereich von 120 °C ausschließlich auf Wasser zurückzuführen ist. Dieser Massenverlust lässt auf das Entfernen von Wasser aus den Poren schließen, welches lediglich physikalisch in den Poren von MIL-101 eingelagert ist. Die zweite Massenverluststufe ist wiederum ausschließlich auf Wasser zurückzuführen. Direkt am Ende der zweiten Stufe ist zu erkennen, dass hier auch bereits CO<sub>2</sub> und Spuren aromatischer Komponenten frei werden, was auf eine Destabilisierung des MOFs durch Entfernung der Hilfsliganden zurückzuführen ist. Dieser Massenverlust lässt sich auf die Entfernung der Hilfsliganden zurückführen, was durch die knapp 6 wt.-% Massenverlust bestätigt wird. Dies entspricht in etwa 2 mmol freien Koordinationsstellen auf ein Gramm MOF. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert überein, welcher mittels CO-Titration bestimmt wurde.<sup>[12,38,39]</sup>

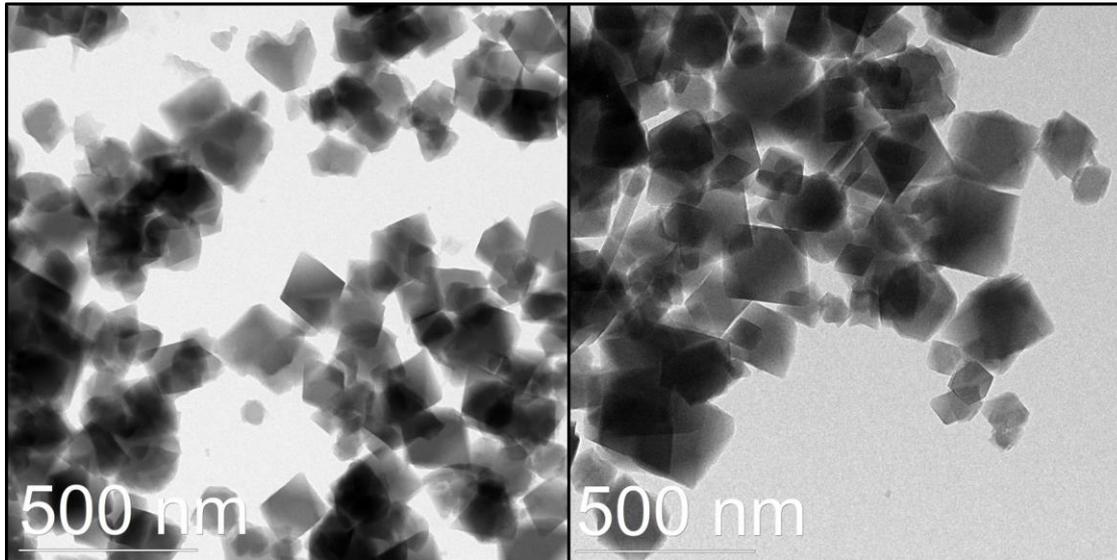
Der dritte und letzte, große Massenverlust lässt sich auf die Freisetzung von CO<sub>2</sub> zurückführen. Dies und der Massenverlust von circa 55 wt.-% spricht für einen Abbau der Linker. Die Restmasse von etwa 30 wt.-% rührt von den in Chromoxid umgewandelten SBUs her.

Da die Temperaturen während der Messung einer TGA nicht statisch, sondern ununterbrochen dynamisch sind, wurde die Generierung von CUS@MIL-101 in einem ersten Versuch bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt.



**Abbildung 17:** TEM-Aufnahme von reinem MIL-101 nach der Synthese (links) und nach einer thermischen Behandlung (rechts). In der Mitte ist das FFT der rechten Aufnahme zu sehen.

In einer zeitabhängigen Studie konnte gezeigt werden, dass bei Evakuierungszeiten von unter 10 Stunden noch Wasser an den Koordinationsstellen verbleibt, bei längeren Reaktions-/Trocknungszeiten (ab ca. 14 Stunden) jedoch bereits eine Zersetzung des MOFs auftritt. In diesem Fall ist keine oktaedrische Geometrie mehr zu erkennen, die vorher glatten Kanten des MOF-Kristallits sind nicht mehr vorhanden und die Porenstruktur ist nur noch im Kern des MOF-Kristallits zu erkennen. Die äußere Schale zersetzt sich zu einer amorphen Substanz (Abbildung 17, rechts).



**Abbildung 18:** TEM-Aufnahme von unbehandeltem MIL-101 (links) und MIL-101 nach der Erzeugung der freien Koordinationsstellen (rechts).

Als optimale Bedingungen zur Erzeugung freier Koordinationsstellen an MIL-101 (von hier an in Anlehnung an die von Fischer vorgeschlagene Nomenklatur zur Bezeichnung von Metallbeladenen MOFs als CUS@MIL-101 bezeichnet) konnte eine Dauer von 12 Stunden, eine Temperatur von 150 °C und ein Vakuum von  $10^{-5}$  mbar ermittelt werden. Das so behandelte MOF wurde anschließend ebenfalls mittels TEM auf seine Integrität untersucht, allerdings keinerlei Veränderung der Struktur festgestellt (Abbildung 18, rechts). Auch die anschließende Untersuchung des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche mittels Stickstoffadsorption zeigte, dass die Porenstruktur nicht zerstört wurde. Es ergaben sich Oberflächen von ca. 3.100 m<sup>2</sup>/g für CUS@MIL-101, was einer leichten Erhöhung gegen über dem unbehandelten MIL-101 (2.750 m<sup>2</sup>/g) entspricht. Diese Erhöhung ist einerseits auf die nun freien Koordinationsstellen zurückzuführen, andererseits auf synthesebedingte Terephthalsäurerückstände, welche während der Erzeugung von CUS@MIL-101 aus dem MOF sublimieren.

Die Phasenreinheit wurde mittels PXRD überprüft, wobei keine Änderungen festgestellt werden konnten. Alle Reflexe von MIL-101 konnten zugeordnet werden, es sind keine überzähligen Reflexe auszumachen (Abbildung 21, schwarz und rot). Anschließend wurde eine Rehydratisierung durchgeführt, bei welcher die Koordinationsstellen wieder mit Wasser abgesättigt wurden. Hierbei soll festgestellt werden, ob eine Rekoordination von geeigneten Substanzen ohne Beschädigung des MOFs ablaufen kann. Die

Reversibilität des Koordinationsprozesses wurde mittels Pulverdiffraktogramm nachgewiesen (Abbildung 21, blau).



**Abbildung 19: MIL-101 (links) und CUS@MIL-101 im UV-Vis-Probenhalter.**

Während der Generierung der freien Koordinationsstellen fällt bereits rein optisch eine leichte Veränderung auf. Das MOF, bei welchem die Hilfsliganden entfernt wurden, ist etwas dunkler, der Grünton geht ins gräuliche über (Abbildung 19, rechts). Eine numerische Quantifizierung dieses Effektes wurde mittels Festkörper-UV/Vis-Analyse durchgeführt (Abbildung 20). Es zeigt sich, dass die Kurven für reines MIL-101 (schwarz) und für anschließend erneut mit Wasser rehydratisiertes CUS@MIL-101 (blau) analog verlaufen, sich lediglich in der Intensität leicht unterscheiden. Die Transmissionsminima für CUS@MIL-101 (rot) nehmen deutlich ab, besonders im Bereich oberhalb von 750 nm. Die Farbänderung während der Entfernung der Hilfsliganden ist auf diese Änderung der Transmission zurückzuführen.

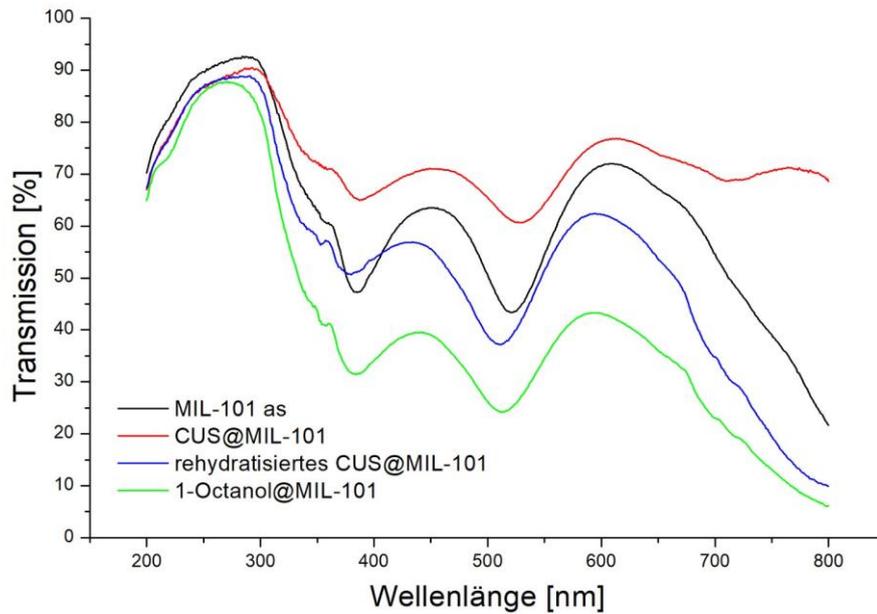
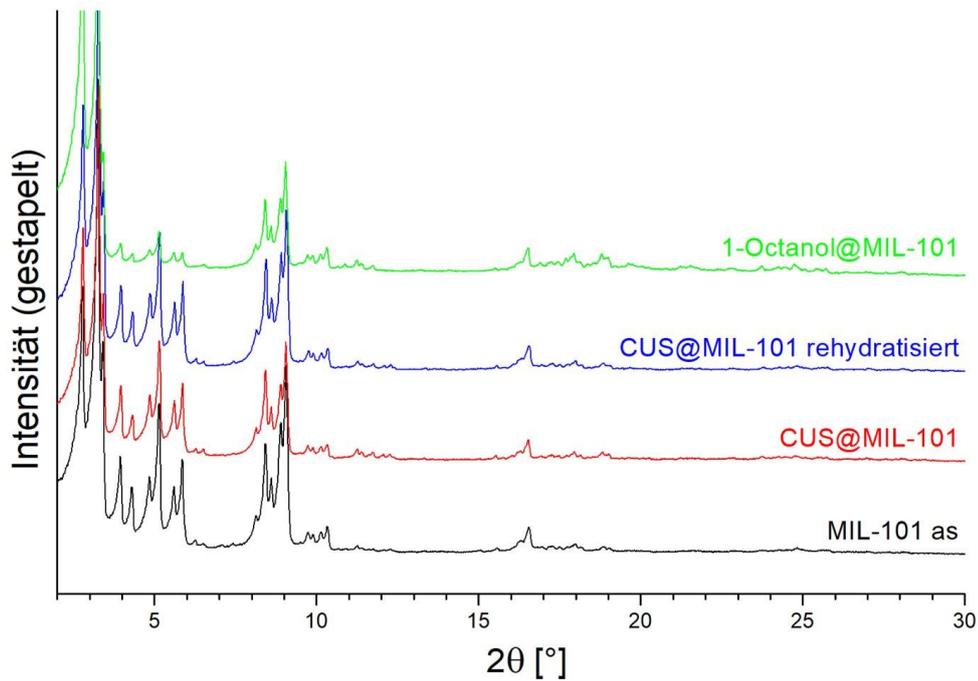


Abbildung 20: Festkörper-UV/Vis-Spektren von reinem MIL-101 (schwarz), CUS@MIL-101 (rot), rehydratisiertem MIL-101 (blau), sowie 1-Octanol@MIL-101 (grün).

### 3.2.3. GRAFTING EINES MODELLSUBSTRATES UND DESSEN EINFLUSS AUF DIE MAKROSKOPISCHEN EIGENSCHAFTEN DES TRÄGERMATERIALS

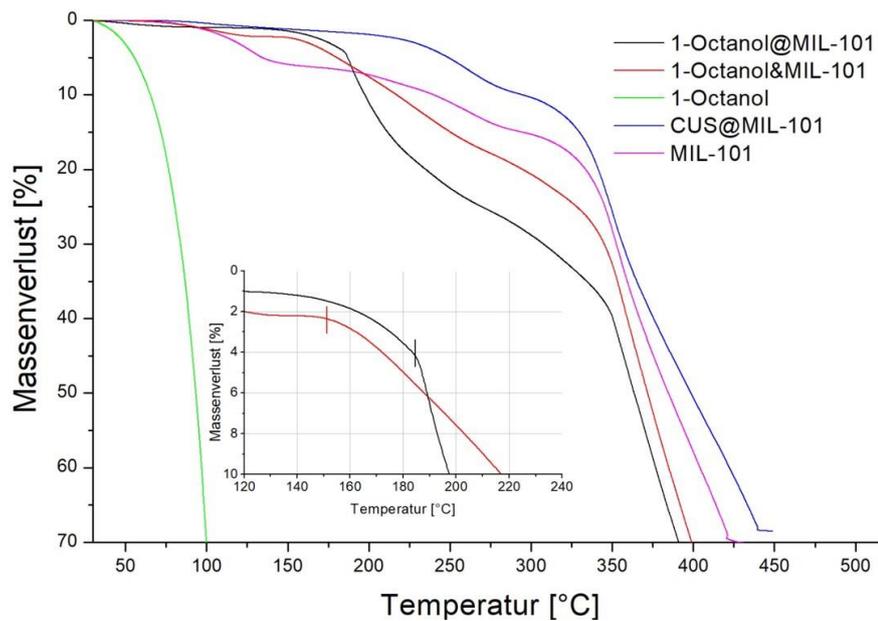
In vorausgegangenen Rehydratisierungsstudien wurde bereits gezeigt, dass die Entfernung und das Grafting von Wasser unter Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes von MIL-101 reversibel möglich ist. In diesem Kapitel wurde nun der Einfluss eines grafted Modellsubstrates auf die makroskopischen Eigenschaften des MOFs sowie die Stabilität der Koordination untersucht. Als Modellsubstrat wurde 1-Octanol gewählt, welches mit der Alkoholfunktion an das MOF grafted werden soll. Der aliphatische Rest soll zu einer hydrophoben Modifikation des initial sehr hydrophilen MOFs führen. Der Alkohol wurde analog zu den Rehydratisierungsstudien an die freien Koordinationsstellen der SBUs koordiniert. Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde eine zu den für reines MIL-101 bzw. rehydratisiertes CUS@MIL-101 analog verlaufende Absorptionskurve (Abbildung 20, blau) erhalten. Weiterhin wurde die Phasenreinheit mittels PXRD überprüft, wobei alle Reflexe MIL-101 zugeordnet wurden. Es traten keine

unbekannten Reflexe auf. Die Intensität der Reflexe nahm leicht ab, da durch das Grafting von 1-Octanol die Gesamtkristallinität der Probe leicht abnimmt (Abbildung 21, grün).



**Abbildung 21:** Pulverdiffraktogramme von reinem MIL-101 (schwarz), von CUS@MIL-101 (rot), von rehydratisiertem CUS@MIL-101 (blau) und von 1-Octanol@MIL-101 (grün).

Anschließend sollte nun qualitativ überprüft werden, ob das Modellsubstrat an die freien Koordinationsstellen in MIL-101 koordiniert und nicht lediglich in den Poren des MOFs absorbiert ist. Hierzu wurde die Probe (als 1-Octanol@MIL-101 bezeichnet) und zusätzlich zwei Referenzproben mittels TGA analysiert. Bei der ersten Referenzprobe handelt es sich um reines 1-Octanol, bei der zweiten wurde zu reinem, unbehandeltem MIL-101 eine gewisse Menge 1-Octanol gegeben, ohne vorher die Koordinationsstellen von den Hilfsliganden zu befreien (im Folgenden als 1-Octanol&MIL-101 bezeichnet). Vergleichend wurde reines MIL-101 und CUS@MIL-101 gemessen, deren TGA-Verläufe bereits bekannt sind.



**Abbildung 22:** TGA-Messungen für reines 1-Octanol (grün), MIL-101 (lila), CUS@MIL-101 (blau), 1-Octanol@MIL-101 (schwarz) und 1-Octanol&MIL-101 (rot)

In der TGA-Messung konnte für reines MIL-101 (Abbildung 22, lila) der typische Verlauf gezeigt werden, welcher auf Grund des noch gebundenen Wassers eine Massenverluststufe mehr aufweist als CUS@MIL-101 (Abbildung 22, blau). Reines 1-Octanol verdampft ohne Zersetzung bereits deutlich unter der Zersetzungstemperatur des MOFs. Für die beiden octanolbeladenen MOFs zeigen sich ähnliche Kurven, beide weisen einen Knick auf, im einen Fall bei 150 °C im anderen Fall bei ca. 185 °C. Diese plötzliche Änderung des Massenverlaufs ist auf ein Verdampfen des 1-Octanols zurückzuführen, welches aus den Poren oder von den Koordinationsstellen frei wird. Da diese Änderungen in den Massenverlaufskurven nur marginal und somit schwer numerisch auszuwerten sind, wurde anschließend der Wärmefluss pro Zeit während der Messung einer TGA bestimmt. Während der Messung einer TGA ist die Temperatur als eine Funktion der Zeit vorausbestimmt und muss exakt eingehalten werden, um die Messung nicht zu verfälschen. Da es während der Durchführung einer Messung zu exothermen oder endothermen Prozessen in der Probenkammer kommen kann, wird auf die zusätzlich von der Probe aufgenommene oder abgegebene Energie seitens einer Steuer- und Regelelektronik reagiert und der zugeführte Wärmestrom reguliert. Da diese Steuerung einer kleinen Trägheit unterliegt, weicht die tatsächlich gemessene von der eingestellten Temperatur ab. Diese Änderung ist während dem Auftreten von exothermen und endothermen Prozessen größer und proportional zum Wärmestrom. Die Auswertung

der Messungen von 1-Octanol, 1-Octanol&MIL-101 und 1-Octanol@MIL-101 sind in Abbildung 23 zu sehen:

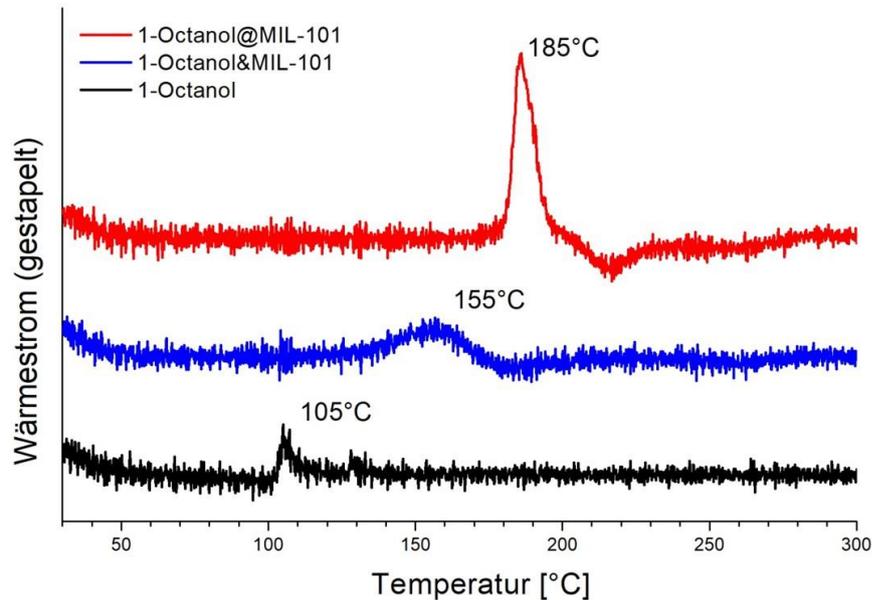


Abbildung 23: Berechnung des Wärmestroms aus den TGA-Daten für 1-Octanol (schwarz), 1-Octanol&MIL-101 (blau) und 1-Octanol@MIL-101 (rot).

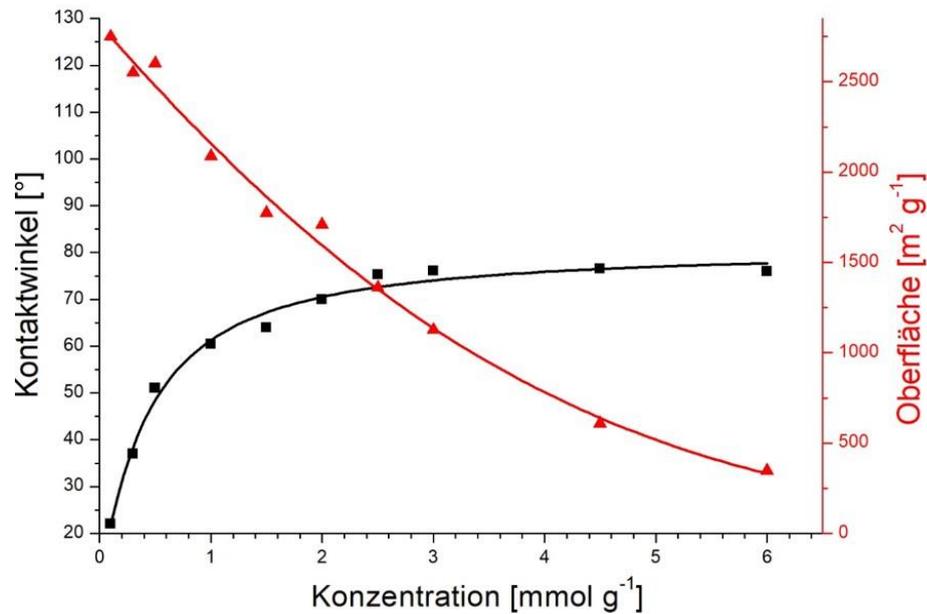
Es ist bei allen drei Proben ein Peak im Wärmestrom auszumachen, welcher sich je nach Bindungsstärke zu höheren Temperaturen verschiebt. Für reines 1-Octanol, welches ungehindert verdampfen kann, ist dieser Peak bei einer Temperatur von 105 °C zu finden, für 1-Octanol, welches in den Poren von MIL-101 absorbiert ist verschiebt sich dieses Maximum auf einen Wert von 155 °C. Für an die SBUs koordiniertes 1-Octanol steigt dieser Wert um weitere 30 °C auf 185 °C. Die benötigte Energie steigt also mit zunehmender Bindungsstärke und liegt für koordiniertes 1-Octanol deutlich über lediglich in den Poren absorbiertem 1-Octanol, was das Grafting als Koordination und nicht nur als Absorption in den Poren wahrscheinlich macht.

Da diese Technik anschließend zur Immobilisierung homogener Katalysatorsysteme genutzt werden soll, ist neben dem qualitativen Nachweis des Graftings auch eine Quantifizierung der graftedeten Moleküle von großer Bedeutung. Da der Anteil an Terephthalsäure im MOF stets nach Synthesemethode und nach Anzahl an Aufreinigungsschritten schwankt, eignet sich eine Elementaranalyse (CHO-Analyse) nicht zur Quantifizierung der graftedeten Moleküle.

Unter Rückflussbedingungen kann das grafted 1-Octanol entfernt und gegen ein anderes Grafting Reagenz, wie beispielsweise Ethanol, ausgetauscht werden. Liegt das neue Grafting Reagenz in ausreichendem Überschuss vor, kann von einem nahezu quantitativen Austausch ausgegangen werden. Nach Abtrennung des MOFs liegt das ursprünglich grafted 1-Octanol in ethanolischer Lösung vor und kann gegen einen Standard mittels GC-Analyse quantifiziert werden. Um dieses Verfahren zu verifizieren wurde MIL-101 mit neun unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 0,1 und 6 mmol/g beladen und anschließend der angestrebte mit dem gemessenen Gehalt an Grafting-Reagenz verglichen. Für 1-Octanol-Konzentrationen bis 2 mmol/g stimmten die Werte mit den erwarteten Werten im Rahmen des Messfehlers überein. Für die drei Konzentration 3, 4,5 und 6 mmol/g lagen die Werte bei 2,95, 4,4 und 5,7 mmol/g, also ca. 5 % unter dem eingestellten Wert. Da die theoretische Konzentration an freien Koordinationsstellen in MIL-101 2.0 mmol/g beträgt, ist diese Abweichung durch nicht-koordiniertes, sondern absorbiertes 1-Octanol zu erklären.

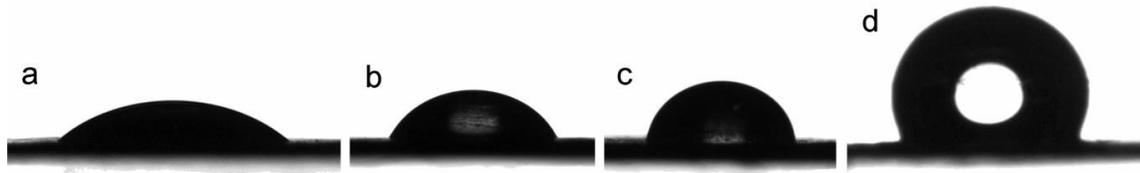
Zunächst wurde von allen Proben die spezifische Oberfläche mittels Stickstoffabsorptionsmessungen bestimmt, um eine verbleibende Porosität des Systems zu verifizieren. Eine stetige Abnahme der Oberfläche ohne konkret zu ermittelbaren Grenzwert zeigte, dass die erhaltene Beladung entsprechend der eingestellten Konzentration verläuft.

Ob eine hydrophobe Modifikation von MIL-101 durch das Grafting von 1-Octanol erreicht werden kann, wurde anhand von Kontaktwinkelmessungen ermittelt. Hierzu wurden aus dem entsprechenden Material Tabletten gepresst, ein Tropfen Wasser auf die Tabletten gesetzt und mittels Tropfenkonturanalyse der Kontaktwinkel bestimmt (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Kontaktwinkel- und Oberflächenmessung von MIL-101 welches im Bereich 0,1 - 6 mmol/g mit 1-Octanol modifiziert wurde.

Der Kontaktwinkel beginnt für die mit 0,1 mmol/g Octanol beladene Probe bei 23° (Abbildung 25, Bild a). Bei niedrigen Beladungen ist ein auf das MOF treffender Tropfen nur für einen Bruchteil einer Sekunde stabil, danach wird der Tropfen direkt in das MOF aufgesaugt und die Tablette zerstört. Mit zunehmender Beladung an 1-Octanol nimmt der Kontaktwinkel relativ schnell zu, bei einer Beladung von 1 mmol/g wird ein Wert von 60° erreicht (Abbildung 25, Bild b). Anschließend nähert sich der Kontaktwinkel langsam einem Grenzwert von etwa 80°, welcher bei einer Beladung von 6 mmol/g erreicht wird (Abbildung 25, Bild c). Eine weitere Steigerung des Kontaktwinkels kann erreicht werden, indem statt 1-Octanol 1-Dodecanol an die freien Koordinationsstellen grafted wird, wie dies für eine Probe mit 6 mmol/g gezeigt wurde. Hier liegt der Kontaktwinkel mit 110° deutlich über dem mit 1-Octanol erreichten Grenzwert von ca. 80° (Abbildung 25, Bild d).



**Abbildung 25** a-c: Kontaktwinkelmessungen für unterschiedliche Konzentrationen an 1-Octanol@MIL-101. Bild d zeigt die gleiche Messung für eine Probe von 6 mmol/g 1-Dodecanol@MIL-101

Mit den durchgeführten Studien konnte gezeigt werden, dass durch das Entfernen des Hilfsliganden Wasser in MIL-101 und anschließender Koordination eines entsprechenden Grafting Reagenzes die makroskopischen Eigenschaften des MOFs zielgenau verändert werden können. Dies wurde am Beispiel der Solvatationszendenz durch das Grafting von 1-Octanol und 1-Dodecanol gezeigt. Durch Variation der Konzentration an 1-Octanol kann der Kontaktwinkel des modifizierten MOFs fein eingestellt werden. Durch Stickstoffadsorptionsmessungen zeigte sich, dass nach dem Grafting ausreichend hohe spezifische Oberflächen vorhanden sind, welche für weitere Funktionalisierungsschritte genutzt werden können.

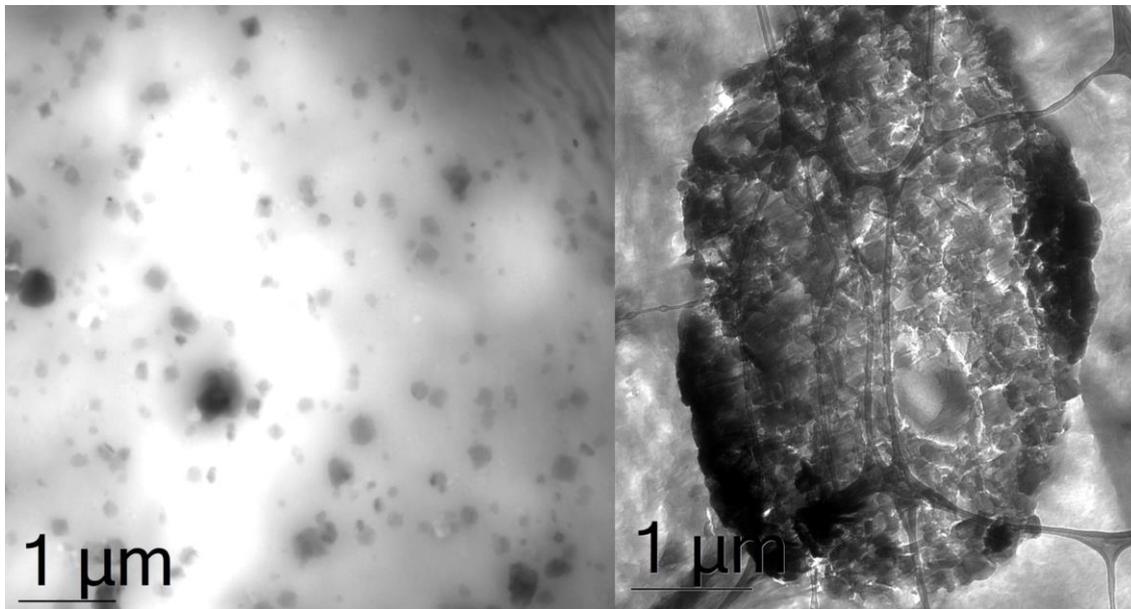
### 3.2.4. VERWENDUNG VON HYDROPHOBISIERTEM MIL-101 ALS FÜLLSTOFF IN POLYETHYLEN

Da die meisten MOFs einen stark hydrophilen Charakter besitzen, war der Einsatz von MOFs als Füllstoff in unpolaren Polymeren bisher nicht möglich. Durch die hydrophobe Modifikation mittels 1-Octanol sollte es nun möglich sein, MIL-101 als Füllstoff für aliphatische, lineare Polymere wie Polyethylen oder Polypropylen heranzuziehen. Die denkbaren Effekte, die hierdurch erreicht werden könnten, sind vielfältig. Einerseits haben MOFs bedingt durch ihre sehr hohen Oberflächen und Porenvolumina eine sehr geringe Dichte, wodurch auch in einem entsprechend compoundiertem Polymer die Dichte des Materials sinken sollte. Eine solche Dichtereduktion von Kunststoffen ist an vielen Einsatzorten (wie bspw. der Automobilindustrie) gefordert, da sich hierdurch die gewichtsspezifischen mechanischen Eigenschaften von Polymeren enorm verbessern lassen. Ein weiterer denkbarer Einsatzeffekt von MOFs als Füllstoffe ist die Kompatibilisierung von Füllstoffen. Viele Füllstoffe können nicht homogen in hydrophobe Polymere wie Polyethylen eingebracht werden, da sie auf Grund ihrer eigenen Hydrophilie nicht ausreichend mischbar bzw. compoundierbar sind. Ein Beispiel hierfür sind nicht-halogenierte Flammenschutzmittel wie Aluminium- und Magnesiumhydroxid oder Ammoniumpolyphosphat. Diese Verbindungen können aber auf Grund ihres ionischen Charakters leicht in MOFs eingebracht werden. Durch anschließende Hydrophobisierung des MOFs ließe sich dies gut in Polyethylen dispergieren. Eine weitere denkbare Anwendung ist die Ausnutzung des freien Porenvolumens von octanolmodifiziertem MIL-101 in Polyethylen. Hierdurch sollte die Gasaufnahmefähigkeit während der Prozessierung deutlich steigen, was letztlich in einem besseren Schäumverhalten des Polymers resultieren könnte.

In einer vorausgegangenen Arbeit aus der Arbeitsgruppe um Chan wurden Calciumcarbonatpartikel mit Stearinsäure modifiziert und anschließend in Polypropylen compoundiert.<sup>[46]</sup> Hierbei diente Stearinsäure als Kompatibilisierer, um die Calciumcarbonatpartikel in der Polypropylenmatrix besser zu dispergieren und die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix zu verbessern. Die mechanischen Eigenschaften des mit Calciumcarbonatpartikeln gefüllten Polypropylens verbesserten sich durch den Füllstoff merklich, allen voran konnte die Izod-Kerbschlagzähigkeit von

etwa 50 J/m auf über 370 J/m gesteigert werden. Analoge Effekte für MIL-101 in Polyethylen sollen daher im Folgenden beschrieben werden.

Die Compoundierung von 1-Octanol@MIL-101 in Polyethylen erfolgte mittels Extrusion im Labormaßstab an einem Minidoppelschneckenextruder. Um einem Degrafting des Octanols vorzubeugen und die thermische Stabilität und die Integrität des MOFs während der Verarbeitung zu gewährleisten, wurden Verarbeitungstemperaturen von maximal 170 °C gewählt. In analoger Vorgehensweise wurde auch nicht modifiziertes MIL-101 als Füllstoff herangezogen und als Vergleichsprobe prozessiert. Als Füllstoffgehalte wurden auf Grund der geringen Dichte von MIL-101 1,25 wt.%, 2,5 wt.% und 5 wt.% gewählt, was in etwa 6,25, 12,5 und 25 Vol.% entspricht. Anschließend wurde die Qualität der Dispergierung mittels TEM überprüft, um festzustellen, ob eine homogene Dispergierung des Füllstoffs im Polymer ohne Agglomeratbildung erreicht werden konnte. Weiterhin sollte hierbei überprüft werden, ob die Integrität der MOF-Kristallite nach der Prozessierung bestehen bleibt und ob das Grafting von 1-Octanol an MIL-101 einen Einfluss auf die Füllstoffverteilung in Polyethylen hat.



**Abbildung 26:** TEM-Bilder der beiden MOF/PE-Komposite. Im linken Bild ist 1-Octanol-modifiziertes MIL-101 in Polyethylen, im rechten Bild unmodifiziertes MIL-101 in Polyethylen zu sehen.

Abbildung 26 zeigt TEM-Aufnahmen der beiden MOF/PE-Compounds. Bereits auf den ersten Blick ist ein großer Unterschied zu erkennen – während das unmodifizierte MIL-101 in Polyethylen einige Mikrometer große Agglomerate bildet (Abbildung 26, rechts), zeigt das octanolmodifizierte MIL-101 eine homogene Dispersion in Polyethylen (Abbildung 26, links). Die modifizierte Variante zeigt lediglich Kleinstagglomerate, die meist aus nicht mehr als 2-3 Kristalliten bestehen. Die oktaedrische Geometrie der MOF-Kristallite ist weiterhin zu erkennen.

Anschließend wurden mittels Mikrospritzguss aus den Granulaten Testkörper für dynamisch-mechanische Analysen, Zugversuche und Kerbschlagbiegeversuche nach Charpy hergestellt. Neben den bereits erwähnten Polymeren mit modifiziertem und unmodifiziertem MOF als Füllstoff wurde auch reines Polyethylen als Vergleichsprobe unter gleichen Bedingungen prozessiert und zu Testkörpern verarbeitet.

Bei der ersten durchgeführten mechanischen Untersuchung handelt es sich um den Zugversuch, bei welchem der genormte Probenkörper gleichmäßig bis zum Bruch gedehnt wird. Hierbei wird die Längenänderung bzw. Dehnung und die hierfür benötigte, an der Probe auftretende Kraft gemessen und gegeneinander aufgetragen (Abbildung 27). Zunächst zeigt der Spannungs-Dehnungsverlauf linear-elastisches Verhalten, d.h. die Energie, die der Probekörper in Form von Verformung aufnimmt, kann nach der Entfernung der Last vollständig reversibel abgegeben werden. In diesem Bereich wird auch der E-Modul bestimmt. Bei weiterer Laststeigerung beginnt sich die Probe plastisch zu verformen. Die Verformung bleibt dauerhaft bestehen, auch wenn keine Kraft mehr auf den Probenkörper wirkt. Man spricht von irreversiblen Verhalten. Der Dehnungswert, bei dem noch keine plastische, sondern lediglich eine rein elastische Verformung auftritt wird als Streckgrenze bezeichnet. Dieser Wert schließt sich direkt an den linear verlaufenden, ersten Teil der Kraft-Dehnungskurve an und kann für spröde Materialien direkt aus dem Diagramm abgelesen werden. Für duktile Materialien wie die meisten Polymere, ist der Übergang zwischen linear-elastischer und plastischer Verformung jedoch fließend und daher nur über Umwege bestimmbar.

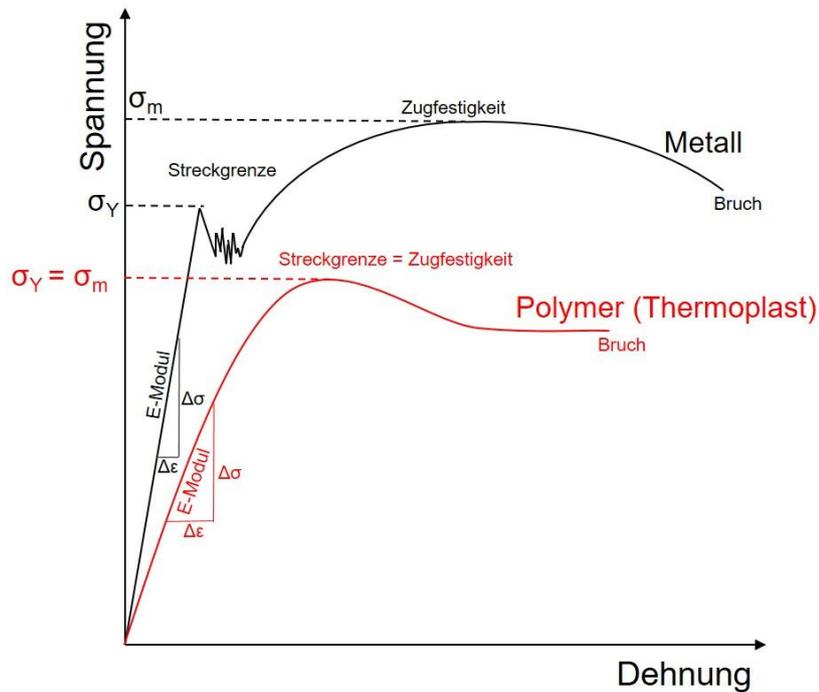


Abbildung 27: Schematisches Zug-Dehnungs-Diagramm für Polymer- (rot) und Metallprobekörper (schwarz).

In Abbildung 28 sind die Zug-Dehnungskurven für reines Polyethylen und MOF/PE-Compound mit 6,25, 12,5 und 25 Vol.-% Füllstoff zu sehen.

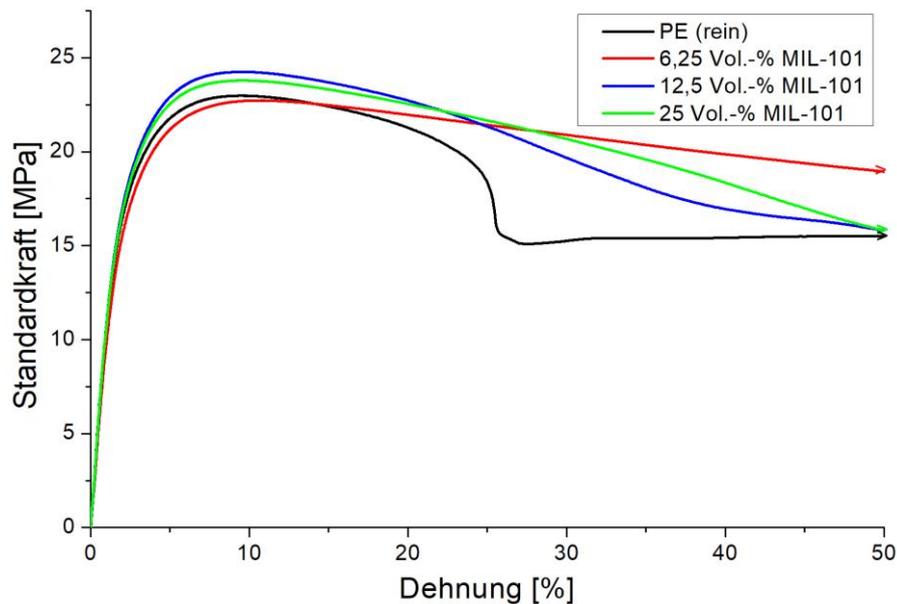


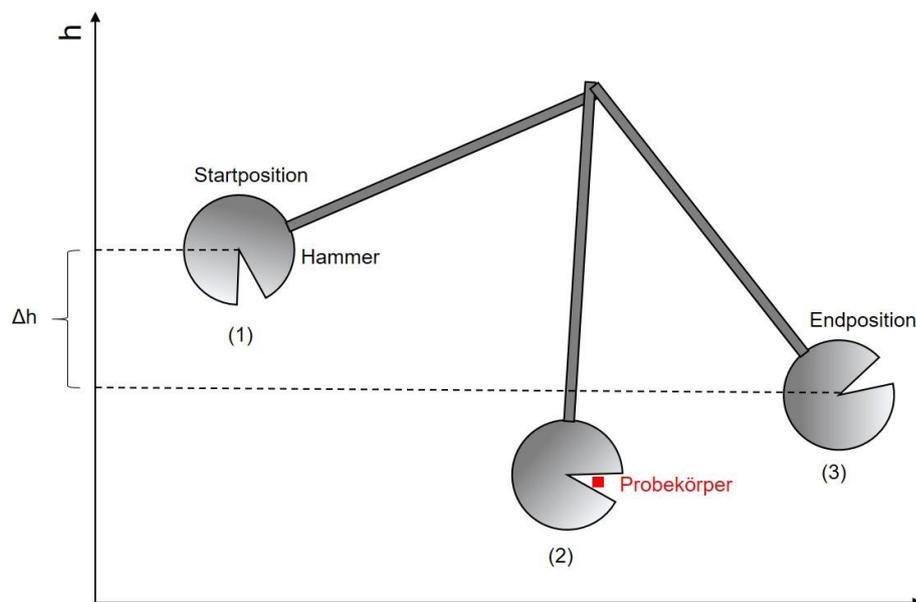
Abbildung 28: Kraft-Dehnungs-Kurven für unterschiedliche Füllstoffkonzentrationen an 1-Octanol@MIL-101 in Polyethylen.

Die ermittelten Werte für den E-Modul  $E$  sowie die jeweiligen Streckgrenzen  $\sigma_Y$  für 6,25, 12,5 und 25 Vol.% 1-Octanol@MIL-101 sind in Tabelle 3 mit den zugehörigen Fehlern zusammengefasst. Im Rahmen des Messfehlers tritt weder für die Elastizitätsmoduln noch für die Streckgrenzen eine Änderung auf.

**Tabelle 3: Ergebnisse des Zugversuchs für unterschiedliche Füllstoffkonzentrationen in Polyethylen.**

Füllstoffgehalt [Vol.-%]	E [MPa]	$\sigma_Y$ [MPa]
0	1010±17	23,9±0,7
6,25	949±38	23,1±0,9
12,5	1000±12	24,0±0,4
25	1080±70	24,6±1,2

Im Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy wird die Kerbschlagzähigkeit, also die dynamische Biegung durch eine schlagartige Beanspruchung, bestimmt (Abbildung 29).



**Abbildung 29: Aufbau des Kerbschlagbiegeversuchs nach Charpy.**

Hierbei wird eine rechteckige Probe eingekerbt und an beiden Enden befestigt. Anschließend wird ein Pendelhammer mit definiertem Gewicht aus einer definierten Höhe auf die eingekerbte Stelle fallen gelassen (1). Die kinetische Energie des Hammers

wird hierbei teilweise zur Durchschlagung des Testkörpers aufgewendet (2). Die verbleibende restliche Energie wird durch das Ausschwingen des Hammers wieder in potentielle Energie umgewandelt (3). Hierbei kann die verbleibende Energie gemessen und aus dem Energiedifferenzbetrag die Kerbschlagarbeit berechnet werden. Über eine direkte Proportionalität zum Probenquerschnitt lässt sich dann die Kerbschlagzähigkeit ermitteln.

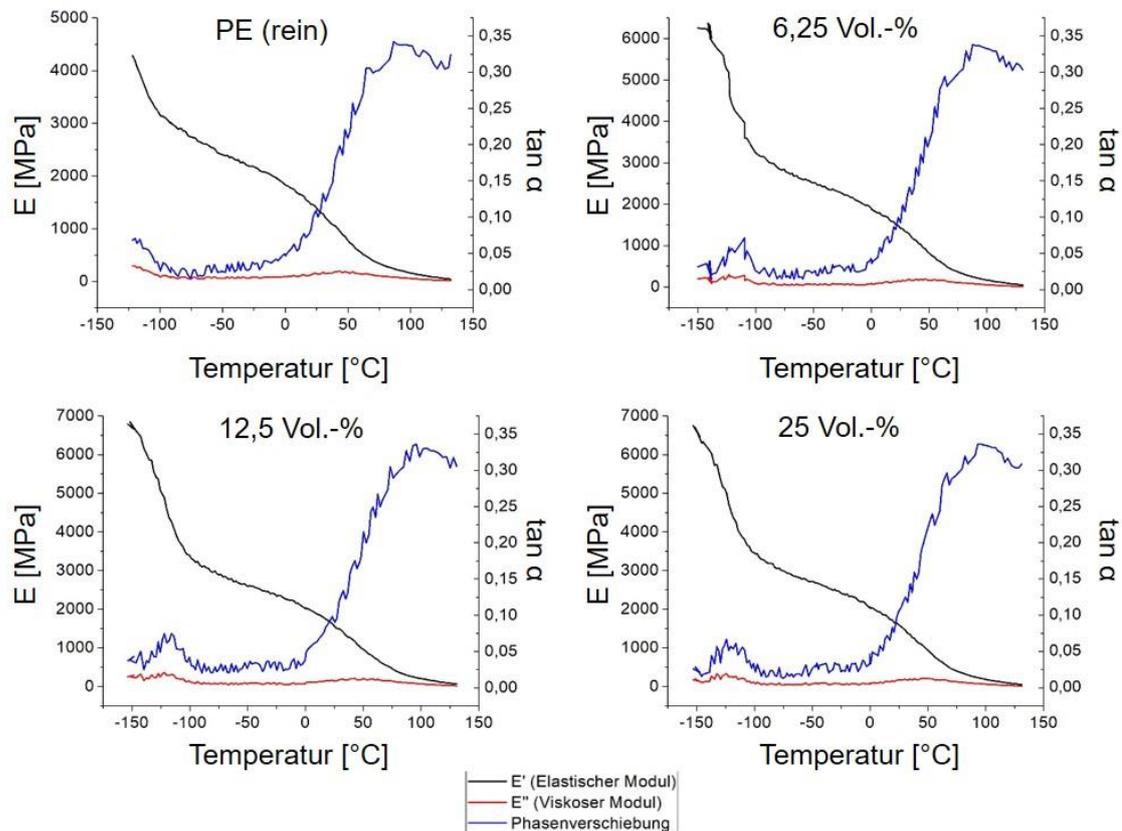
**Tabelle 4: Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuchs nach Charpy für Proben mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt.**

Füllstoffgehalt [Vol.-%]	$F_{\max}$ [N]	$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
0	147,7±12,0	8,89±0,37
6,25	142,4±23,6	8,30±0,53
12,5	137,4±13,8	5,41±0,30
25	147,4±23,6	4,16±0,28

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuchs dargestellt. Es zeigt sich, dass die zur Durchschlagung benötigte Kraft  $F_{\max}$  vom Füllstoffgehalt im Rahmen des Messfehlers unabhängig ist. Die Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  hingegen nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab. Während die Kerbschlagzähigkeit bei einem Füllstoffgehalt von 6,25 Vol.% nahezu unverändert bleibt, halbiert sie sich für einen Füllstoffgehalt von 25 Vol.% auf einen Wert von 4,16 kJ/m<sup>2</sup>. Dies ist auf eine Versprödung des Compounds durch den hohen Füllstoffgehalt zurückzuführen.

Die dritte und letzte mechanische Untersuchung, welche an dem Material durchgeführt wurde, ist die dynamisch-mechanische Analyse (DMA). Hierbei wird die Probe in Temperaturabhängigkeit im linear-elastischen Bereich einer oszillierenden Zugbelastung unterworfen und die hierbei auftretende Phasenverschiebung zwischen Kraft- und Verformungssignal aufgezeichnet. Reagiert die Probe unmittelbar und direkt auf die aufgebrachte Kraft, so handelt es sich um rein elastische Proben, die Phasenverschiebung ist null. Sind die Proben viskos so durchläuft das Verformungssignal sein Maximum beim Nulldurchgang der Anregungskraft, weswegen sich die Phasenverschiebung auf 90° beläuft. Viskoelastische Materialien weisen eine Phasenverschiebung zwischen diesen beiden Werten auf. Wird der Temperaturbereich, in welchem die Messungen

durchgeführt werden, entsprechend gewählt, ist ein Übergang von elastisch über viskoelastisch bis hin zu viskos zu erkennen (Abbildung 30).



**Abbildung 30: DMA-Analysen für reines PE und MOF/PE-Komposite unterschiedlicher Füllstoffgehalte.**

In den DMA-Analysen ist zu erkennen, dass sich die Kurven für reines PE und MOF/PE-Komposite nicht unterscheiden, auch der Füllstoffgehalt bewirkt keine Änderung. Die Phasenverschiebung liegt bei Temperaturen unterhalb von 0 °C knapp über null, steigt dann im Bereich von 0 – 100 °C auf einen Wert von ca.  $\pi/10$  an. Es ändern sich durch Zugabe von MIL-101 als Füllstoff also weder elastische noch viskose Eigenschaften des Kompositmaterials, verglichen mit reinem Polyethylen. Die Kurven für den viskosen Modul sowie den elastischen Modul sind für alle vier Materialien deckungsgleich.

Durch die Modifikation mit Octanol konnte MIL-101 als Füllstoff zwar gut in Polyethylen eingebracht und homogen verteilt werden, jedoch konnte in keiner mechanischen Messung eine Verbesserung der Materialeigenschaft erzielt werden. Der E-Modul und die Streckgrenze bleiben im Rahmen des Messfehlers unverändert. Die Kerbschlagzähigkeit nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt auf Grund der

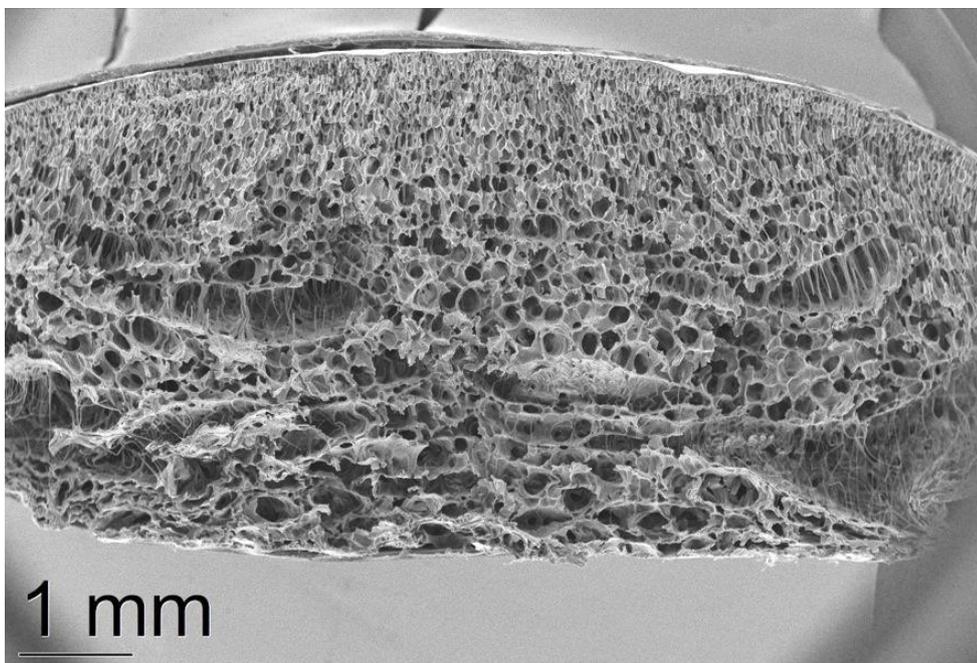
Versprödung des Compounds bei hohen Füllstoffgehalten ab. Elastizitäts- und Viskositätseigenschaften der Komposits bleiben trotz Modifikation mit MIL-101 gleich.

Da die mechanischen Eigenschaften von MIL-101 keine Verbesserung in das Eigenschaftsprofil der MOF/PE-Komposite einbringen, wurde anschließend untersucht, ob die Porosität von MIL-101 in Polyethylen ausgenutzt werden kann, um das Schäumverhalten des MOF/PE-Komposits zu verbessern. Zum einen soll durch die hohe innere Oberfläche von MIL-101 eine höhere Gasaufnahme während des Schäumprozesses realisiert werden, zum anderen ist eine Wirkung der kleinen, homogen verteilten MOF-Kristallite im Polyethylen als Nukleierungskeime für die gebildeten Schaumzellen denkbar. Da es bei 5 wt.% MIL-101 in Polyethylen zu vereinzelter Agglomeration der MOF-Kristallite kam und für Schäumversuche eine möglichst gute Dispergierung entscheidend ist, wurden die Schäumversuche mit dem 2,5 wt.% MIL-101 enthaltenden Polyethylen durchgeführt. Die entsprechenden Probenkörper wurden bei einer Temperatur von 147 °C mit einem CO<sub>2</sub>-Druck von 180 bar für unterschiedliche Zeiten beaufschlagt, unter Druck abgekühlt und anschließend deren Massenzunahme gemessen, um so die optimale Beladungszeit sowie das Beladungsmaximum feststellen zu können. Reines Polyethylen erreichte nach einer Zeit von 180 Minuten eine Massenzunahme von 1,52 wt.-%, welche durch längere Beladungszeiten nicht weiter gesteigert werden konnte. Das mit MIL-101 als Füllstoff versehene PE erreichte ein etwa 20 % höheres Beladungsmaximum von 1,9 wt.-%. Die Beladung von Beladungsgrenze von reinem Polyethylen wurde bei der Probe mit Füllstoff bereits nach ca. 80 Minuten erreicht, also ca. 55 % schneller.

Aus den Masseaufnahmeversuchen wurde eine Beladungszeit von mindestens 180 Minuten ermittelt, um die vollständige Beladung mit CO<sub>2</sub> zu gewährleisten. Das anschließende Schäumen der Proben verläuft analog zu den obengenannten Masseaufnahmeversuchen, lediglich wird der Druck beim Abkühlen der Proben schlagartig abgelassen. Durch den Druckabfall ändert sich das thermodynamische Gleichgewicht und das im Polymer gelöste CO<sub>2</sub> separiert. Es kommt zur Phasentrennung und damit zur Bildung von Gasblasen. Dadurch schäumt das Polymer auf. Eine Dichtemessung der Probenkörper ergab einen Wert von 0,924 g/cm<sup>3</sup> für reines, ungeschäumtes Polymer. Das mit Füllstoff versetzte, ungeschäumte Polymer wies eine

Dichte von  $0,919 \text{ g/cm}^3$  auf. Die geschäumte Probe des reinen Polyethylens wies eine Dichte von  $0,863 \text{ g/cm}^3$ , was einer Dichtereduktion von lediglich 7 % entspricht.

Das mit Füllstoff versetzte, geschäumte Polyethylen hatte eine Dichte von  $0,671 \text{ g/cm}^3$ , was einer Dichtereduktion von 27 % entspricht. Durch die höhere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme des mit Füllstoff versehenen Polyethylens kann eine geringere Dichte des Probenkörpers und somit eine deutliche höhere Dichtereduktion gegenüber dem Polymer ohne Füllstoff erreicht werden. Die Schaumzellgeometrie und -verteilung wurde anschließend anhand der Probenkörper mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.



**Abbildung 31: REM-Aufnahmen des reinen Polyethylenschaum-Probekörpers in der Übersicht.**

In der Übersichtsaufnahme des reinen Polyethylenschaums ist zu erkennen, dass es einen Gradienten in der Schaumzellgrößenverteilung entlang der Höhenachse gibt (Abbildung 31). Die entstandenen Schaumzellen sind an der Basis sehr groß und werden im Verlauf zur Oberfläche kleiner. Die Schaumzellen reißen teilweise zu schlitzförmigen Poren auf, welche auf Größen von mehreren Millimetern anwachsen. Im Vergleich hierzu ist der mit MIL-101 als Füllstoff versehene Polyethylenschaum deutlich homogener, es ist lediglich ein kleiner Gradient der Schaumzellgröße entlang der Höhenachse zu sehen (Abbildung 32).

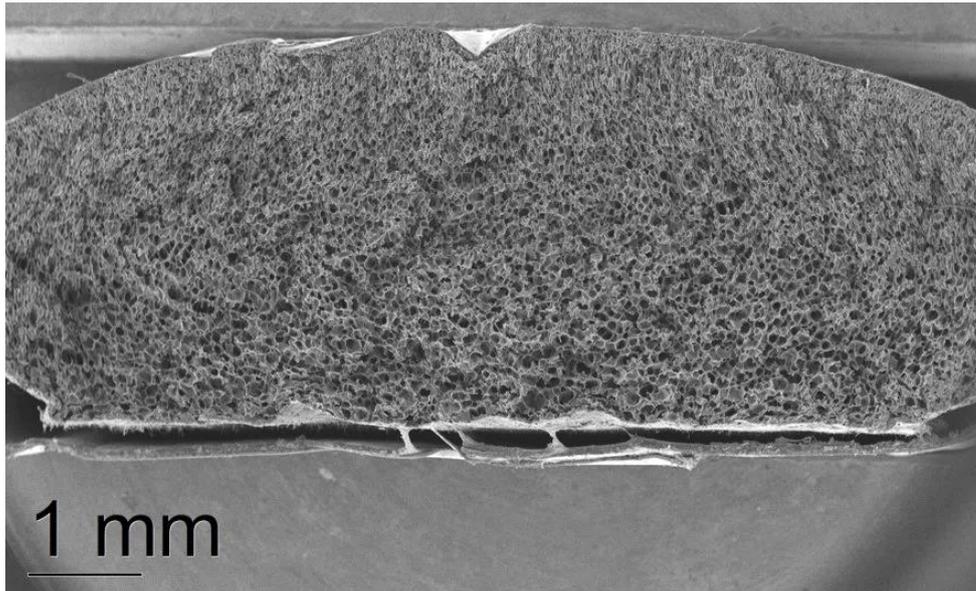


Abbildung 32: REM-Aufnahme des MIL-101/PE-Compound-Schaumes in der Übersicht.

Die Schaumzellgröße ist kleiner und kann nur in der Detailaufnahme (Abbildung 33, rechts) bestimmt werden. Die Durchschnittsgröße liegt bei etwa  $10\ \mu\text{m}$ . Auf Grund der im reinen Polyethylen teilweise kollabierenden und aufreißenden Schaumzellen ist die Erstellung einer Schaumzellgrößenverteilung nicht sinnvoll und wurde daher nicht erstellt.

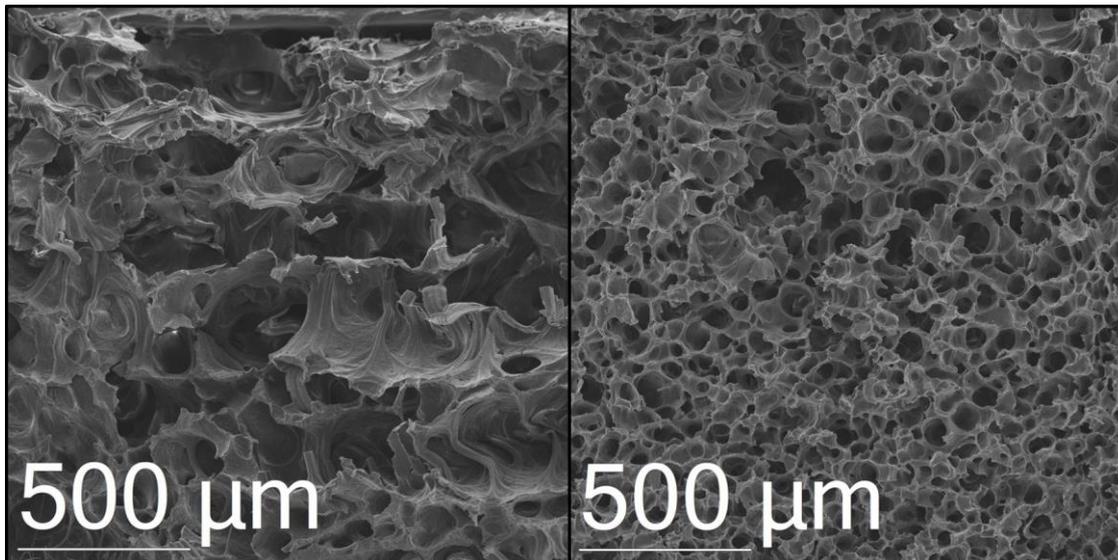


Abbildung 33: REM-Aufnahmen der Polyethylenschaum-Probenkörper aus reinem Polyethylen (links) und mit 1-Octanol@MIL-101 als Füllstoff versehenem Polyethylen (rechts).

Durch die kleineren Schaumzellen wird die thermische Isolationswirkung im Allgemeinen deutlich verbessert. Ein weiterer Vorteil von geschäumten Materialien liegt in der gesteigerten mechanischen Druckbelastbarkeit. Diese kommt durch eine höhere spezifische Anzahl an Zellstegen zustande, wodurch ebenfalls eine höhere Dimensionsstabilität gewährleistet wird.

### Zusammenfassung

Durch geeignete thermische Behandlung können im Vakuum die Hilfsliganden von MIL-101 entfernt werden, ohne das poröse Netzwerk zu zerstören. Eine anschließende Koordination von Alkoholen an die freien Koordinationsstellen ist ohne Zerstörung des Netzwerks möglich. Durch das Grafting können die makroskopischen Eigenschaften von MIL-101 geändert werden. Aliphatische Alkohole wie 1-Octanol koordinieren über die Alkoholgruppe an den freien Koordinationsstellen und Hydrophobisieren das MOF durch die aliphatischen Ketten. Durch die Umkehrung der Solvatationstendenz ist es möglich, dass ursprünglich stark hydrophile MOF homogen in Polyethylen zu compoundieren und dispergieren. Durch die Modifikation bleiben die mechanischen Eigenschaften des Polymers weitestgehend unverändert. Durch die hohe Oberfläche des MOFs und die kleine Kristallitgröße sowie die homogene Verteilung im Polyethylen können deutlich bessere Schaumeigenschaften erzielt werden. Die Schaumzellen eines mit Füllstoff versehenen Polyethylens sind im Vergleich zu unmodifiziertem Polyethylen deutlich feiner im Polymer verteilt und in der Größe homogener.



### 3.3. (PHOTO)KATALYTISCHE FUNKTIONALISIERUNG VON MIL-101

Eine Möglichkeit, die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse zu vereinen, ist die bereits angesprochene Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren (Kapitel 3.2). Ein homogener Katalysator wird hierzu soweit modifiziert, dass er an ein heterogenes Trägergerüst angebracht werden kann oder er selbst nicht mehr in der Reaktionslösung löslich bzw. von dieser abtrennbar ist. Ein oftmals verwendetes Verfahren ist die Einführung einer Allyl- oder einer Vinylgruppe am Liganden, welche dann unter geeigneten Bedingungen polymerisiert bzw. in andere Monomere copolymerisiert werden kann. Das entstehende Polymer knäult anschließend meist zu Partikeln zusammen, welche dann von der Reaktionslösung abgetrennt werden können. Ein Großteil der Katalysezentren liegt dabei jedoch im Inneren des Partikels und ist für die Reaktanden nicht zugänglich.

Die Immobilisierung in MOFs stellt eine Möglichkeit dar, dieses Problem zu umgehen. Durch die hohe Oberfläche und die stark geordnete Struktur des MOFs könnte dieses Problem durch die Immobilisierung einzelner Katalysatormoleküle in den Poren des MOFs umgangen werden. Am Modellsubstrat 1-Octanol konnte gezeigt werden, dass das Grafting von Alkoholen an die freien Koordinationsstellen möglich ist und dadurch eine Modifikation der makroskopischen Eigenschaften des MOFs realisiert werden kann (Abschnitt 3.2). Durch die Einführung einer Ankergruppe in die Liganden des homogenen Katalysators, soll im Folgenden das Konzept des Graftings auf einen Komplexkatalysator übertragen werden. Hierbei können die Eigenschaften und Vorteile beider Systeme kontrolliert kombiniert werden. Neben der wirtschaftlich wichtigen Wiederverwendbarkeit des Edelmetallkatalysators ist auch die einfache Abtrennbarkeit aus dem Reaktionsgemisch aus technischer Sicht ein großer Vorteil heterogener Katalysatoren.

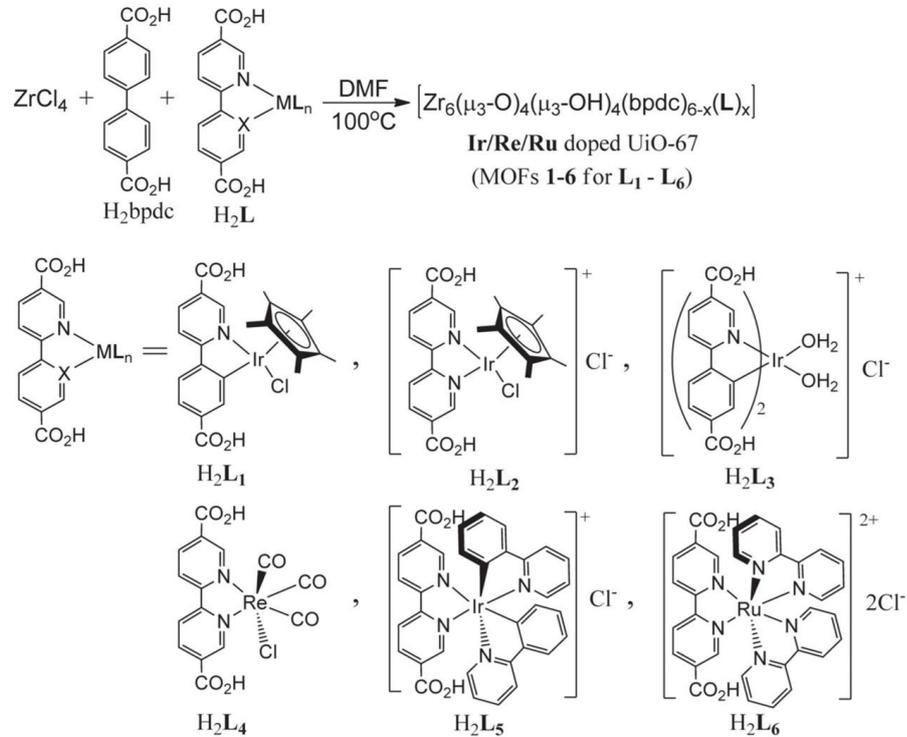
### 3.3.1. STAND DER FORSCHUNG

Durch den Aufbau aus meist aromatischen Linkern und metallhaltigen SBUs ist eine photokatalytische Aktivität von MOFs naheliegend. Daher sind erste Arbeiten zur Photokatalyse mit MOFs bereits aus dem Jahr 2006 bekannt. In einer Arbeit aus der Gruppe um Natarajan wurden nickel-, cobalt- und zinkbasierte MOFs mit einem auf 4,4'-Oxybis(benzoat)-basierten Linker synthetisiert und anschließend in der Zersetzung unterschiedlicher organischer Farbstoffe unter UV-Licht getestet.<sup>[47]</sup> Analoge Arbeiten konnten in den darauffolgenden Jahren auch mit den bekannten MOFs MOF-5, MIL-100(Fe) und MIL-53(Fe) durchgeführt werden, wobei der Abbau teilweise unter Anwendung von Lichtquellen im sichtbaren Spektralbereich möglich war.<sup>[48]</sup>

Im Jahr 2009 erfolgte die erste Beladung von MOF-5 mit dem für seine photokatalytischen Eigenschaften bekannten Titandioxid in der Arbeitsgruppe um Fischer.<sup>[49]</sup> Die Beladung erfolgte über die Gasphase mit Titan(IV)isopropoxid als Präcursor. Durch anschließende Oxidation im Sauerstoffstrom bei erhöhten Temperaturen konnten Titandioxidpartikel in den Poren des MOFs erzeugt werden. Mehrere Arbeiten zur katalytischen Anwendung dieser Materialien wurden in den darauffolgenden Jahren publiziert.<sup>[30,50]</sup> Vermehrt wurden Experimente zum Abbau von organischen Farbstoffen durchgeführt, aber auch Arbeiten zur Alkoholoxidation konnten unter photokatalytischen Bedingungen mit TiO<sub>2</sub>-basierten Systemen realisiert werden. Durch Kristallisation der Titandioxidpartikel und eine zusätzliche Beladung mit Metallnanopartikeln konnten die photokatalytischen Abbaureaktionen von Farbstoffen und Antibiotika ebenfalls mittels sichtbarem Licht durchgeführt werden.<sup>[51]</sup> Alternativ zu einer Beladung eines MOFs mit TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln wurden auch auf Titan und Carboxylat-Linkern basierte MOFs wie MIL-125 und NTU-9 direkt in der Photokatalyse eingesetzt. Durch die Carboxylatgruppen und die titanhaltige SBU zeigen diese MOFs eine dem Titandioxid ähnliche Koordinationsumgebung, worauf eine photokatalytische Wirkung zurückzuführen ist.<sup>[52]</sup>

In Arbeiten aus dem Jahr 2011 wurden erstmals Komplex(photo)katalysatoren in die Linker von MOFs der UiO-/IRMOF-Klasse eingeführt und für photokatalytische Anwendungen herangezogen (Schema 8).<sup>[18,18]</sup> Ebenso vielfältig wie die Anzahl an eingeführten Komplexverbindungen ist die Auswahl an Anwendungen die mit den neu

synthetisierten Materialien realisiert wurden. Die auf L1-L3 basierenden MOFs wurden in der Wasseroxidationsreaktion, das auf L4 basierende MOF in der CO<sub>2</sub>-Reduktion und die auf L5 und L6 basierenden MOFs in organischen Synthesereaktionen eingesetzt.



**Schema 8: Synthesestrategie zur Einführung von metall-organischen Komplexverbindungen in UiO-basierte MOFs aus der Arbeitsgruppe um Lin. Abbildung aus<sup>[18]</sup>.**

Aus dem Bereich der postsynthetischen Funktionalisierung mit Komplexkatalysatoren sind zwei Publikationen besonders hervorzuheben. Eine Arbeit von Yu und Cohen stellt analog zu Lin<sup>[18]</sup> das von ihm als MOF-6 bezeichnete MOF dar (Schema 8). Hierbei können jedoch nur geringe Beladung mit dem Komplex realisiert werden. Dies ist vermutlich auf die sterische Hinderung des großen, metallhaltigen Linkers während der MOF-Synthese zurückzuführen (Abbildung 34, oben). Durch einen postsynthetischen Linkeraustausch ist ebenfalls nur eine geringe Komplexbeladung von ca. 1 % möglich (Abbildung 34, Mitte). Erst durch einen präsynthetischen Austausch des ursprünglich verwendeten 4,4'-Dicarboxybiphenyls durch 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin und der anschließenden, postsynthetischen Koordination des Rutheniumpräkursors Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> konnten hohe Beladungen realisiert werden (Abbildung 34, unten).<sup>[53]</sup>

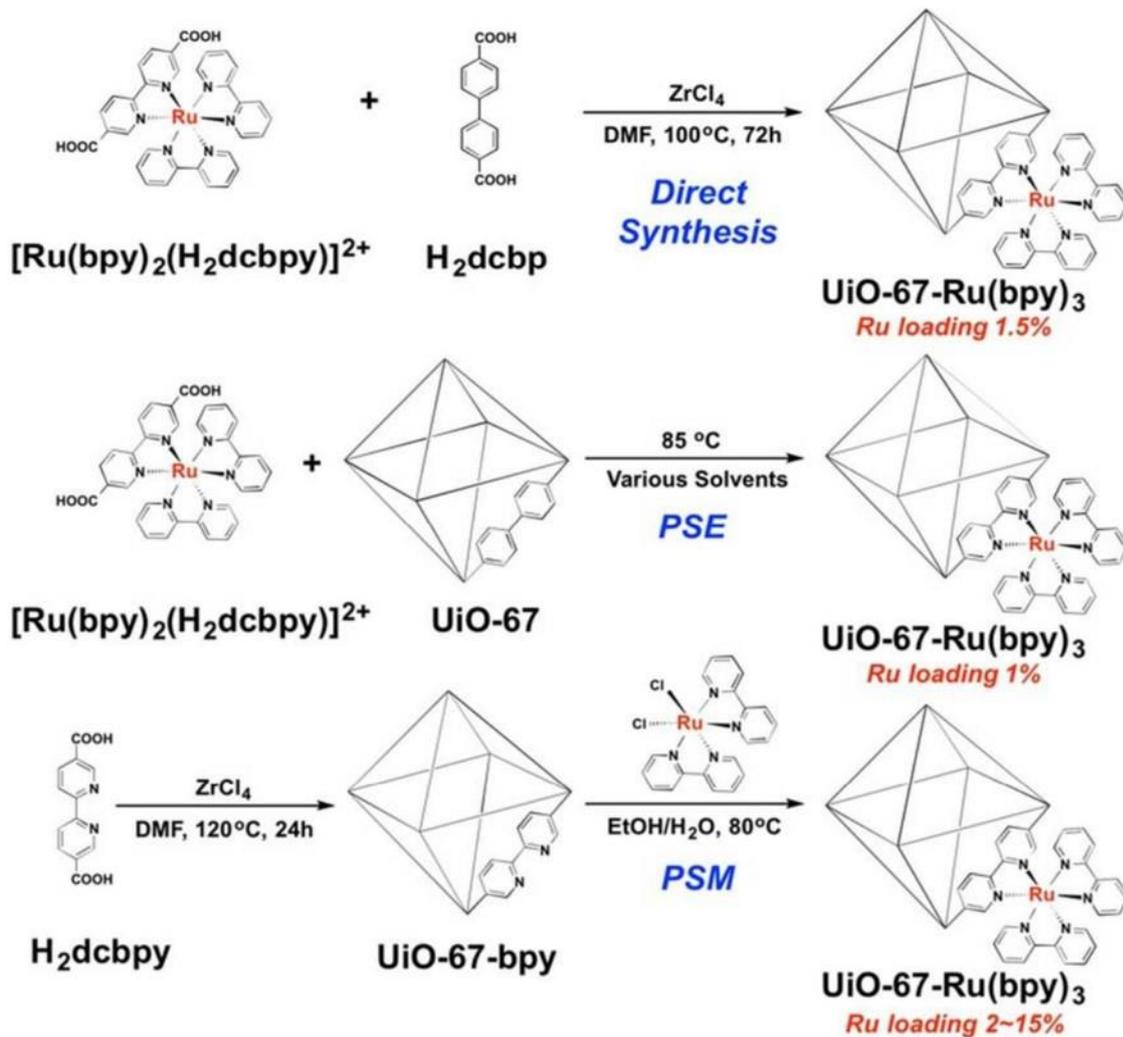


Abbildung 34: Unterschiedliche Synthesestrategien für UiO-67-Ru(bpy)<sub>3</sub> nach Cohen. Abbildung aus <sup>[53]</sup>

Eine ebenfalls postsynthetische, photokatalytisch aktive Modifikation von UiO-68-NH<sub>2</sub> stellte die Gruppe von Wu 2015 vor.<sup>[54]</sup> Hierbei wird der photokatalytisch aktive Farbstoff Diiodo-BODIPY-COCl an der Aminogruppe des Linkers kovalent gebunden (Abbildung 35).

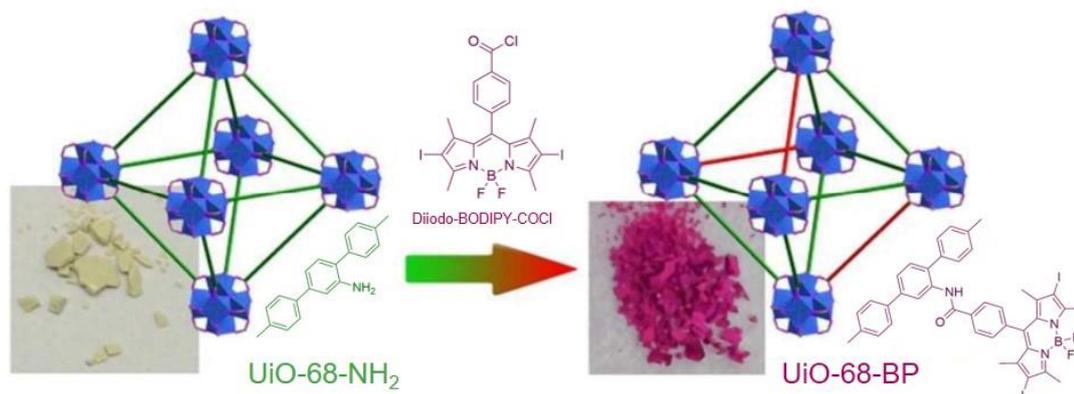


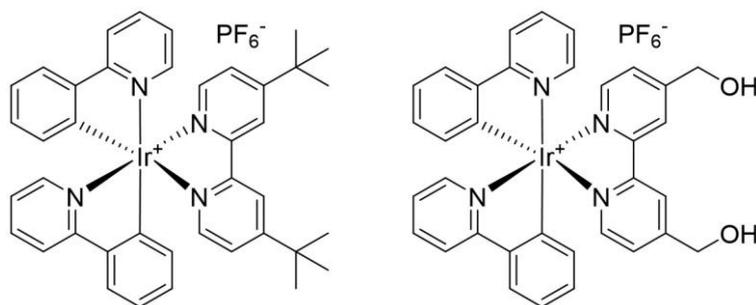
Abbildung 35: Synthese von Wu zur Darstellung des photokatalytisch-aktiven MOFs UiO-68-BP. Abbildung aus <sup>[54]</sup>.

### 3.3.2. EINFÜHREN DER ANKERGRUPPEN IN DEN LIGANDEN DES PHOTOKATALYSATORS

Die in der aktuellen Forschung am häufigsten verwendeten metall-organischen Photokatalysatoren sind iridium- oder rutheniumbasiert.<sup>[55]</sup> Als Liganden kommen unterschiedlich substituierte Phenylpyridin- oder Bipyridin-Derivate zum Einsatz.<sup>[56,57]</sup> Durch geschickte Wahl der Substitutionsmuster werden durch die Liganden entsprechende elektronenziehende oder -schiebende Effekte am Metallzentrum induziert, wodurch die Absorptions- und Redox Eigenschaften des Katalysators entsprechend dem Anwendungsprofil angepasst wird.<sup>[57]</sup> Im Bereich der organischen Synthese hat sich in vielen Fällen  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$  ( $\text{ppy}$  = 2-Phenylpyridin,  $\text{dtbbpy}$  = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin) als Photokatalysator etabliert. Die Absorption im sichtbaren Licht, die einfache Synthese und die sehr günstig gelegenen Redoxpotentiale machen den Komplex trotz des enthaltenen, teuren Iridiums zum Favoriten für photokatalytische, organische Synthesen. Da sich am Komplex jedoch lediglich zwei *tert*-Butylgruppen befinden, besteht keine Möglichkeit diesen unmodifiziert ans MOF zu grafted. In den Arbeiten zum Grafting aus Kapitel 3.2 haben sich Hydroxidgruppen als hervorragende Ankergruppen erwiesen, weswegen der Iridiumkomplex dementsprechend modifiziert wurde.

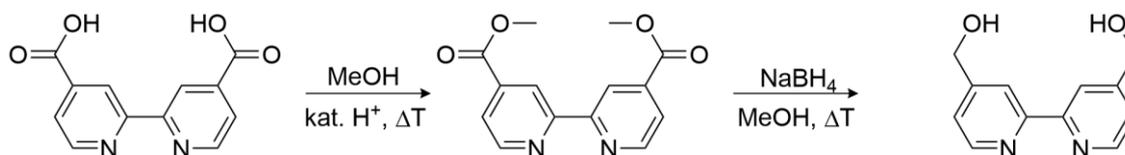
Eine Veränderung des Liganden und damit des Substitutionsmusters des Komplexes birgt die Gefahr eines Aktivitätseinbruchs. Die Substitution der *tert*-Butylgruppen durch Hydroxygruppen würde voraussichtlich genau dies auslösen, da die *tert*-Butylgruppe mit positivem induktivem Effekt durch eine Hydroxygruppe mit negativem induktivem Effekt

substituiert werden würde. Aus diesem Grund wurde die Hydroxygruppe nicht direkt am Bipyridinliganden substituiert, sondern über eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verbrückt. Diese sollen anstatt der *tert*-Butylgruppen am Bipyridinliganden angebracht werden. Der so synthetisierte Komplex ist in Schema 9 rechts zu sehen. Im Folgenden wird er als  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dmOHbpy})\text{PF}_6$  ( $\text{ppy}$  = 2-Phenylpyridin,  $\text{dmOHbpy}$  = [2,2'-Bipyridin]-4,4'-diyldimethanol) bezeichnet.



**Schema 9:** Molekülstruktur des bekannten  $\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2\text{PF}_6$ -Photokatalysators (links) und des in dieser Arbeit vorgestellten  $\text{Ir}(\text{dmOHbpy})(\text{ppy})_2\text{PF}_6$ -Photokatalysators (rechts).

Der eingesetzte [2,2'-Bipyridin]-4,4'-diyldimethanol-Ligand ist ausgehend von 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin durch Reduktion des analogen Methylesters mit Natriumborhydrid einfach und in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 10).



**Schema 10:** Synthese des  $\text{dmOHbpy}$ -Liganden ausgehend von 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin

Ausgehend von Iridium(III)chlorid und 2-Phenylpyridin kann das  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}$ -Dimer hergestellt werden, welches mit dem  $\text{dmOHbpy}$ -Liganden umgesetzt wird. Abschließend wird das Chloridion durch ein Hexafluorophosphat-Ion getauscht und der Komplex in guten Ausbeuten erhalten. Durch Gasphasendiffusionskristallisation konnte der Komplex kristallisiert und anschließend mittels Röntgenbeugung analysiert werden. Es zeigt sich, dass der Ligand in der gewünschten Position koordiniert ist, die beiden Hydroxygruppen nicht an der Koordination beteiligt sind und auch das Hexafluorophosphatgegenion nicht am Metallzentrum koordiniert ist. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 36 gezeigt.

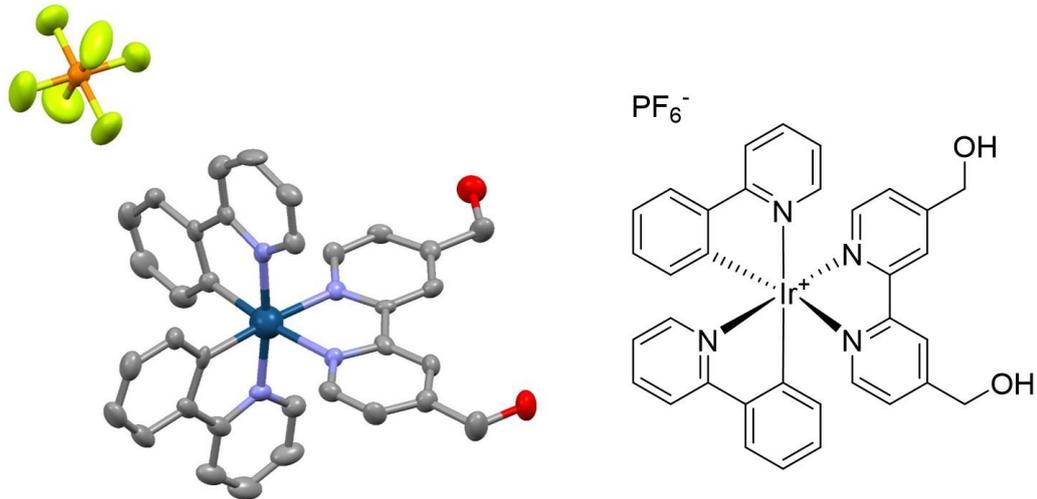


Abbildung 36: Molekülstruktur von  $\text{Ir}(\text{dmOHbpy})(\text{ppy})_2\text{PF}_6$ .

Welchen Einfluss die Substitution der *tert*-Butylgruppe auf die Absorptionseigenschaften des Komplexes hat, wurde anschließend mittels UV-Vis-Messung ermittelt. Die entsprechenden Messungen sind in Abbildung 37 zu sehen. Die Positionen der Absorptionsmaxima sind exakt an der gleichen Stelle. Die Kurven verlaufen nahezu parallel, im UV-Bereich ist eine leicht höhere Absorption des dmOHbpy-substituierten Komplexes zu sehen, welche aber eine untergeordnete Rolle spielt, da die entsprechenden Photokatalysen im sichtbaren Bereich des Lichtes erfolgen sollen.

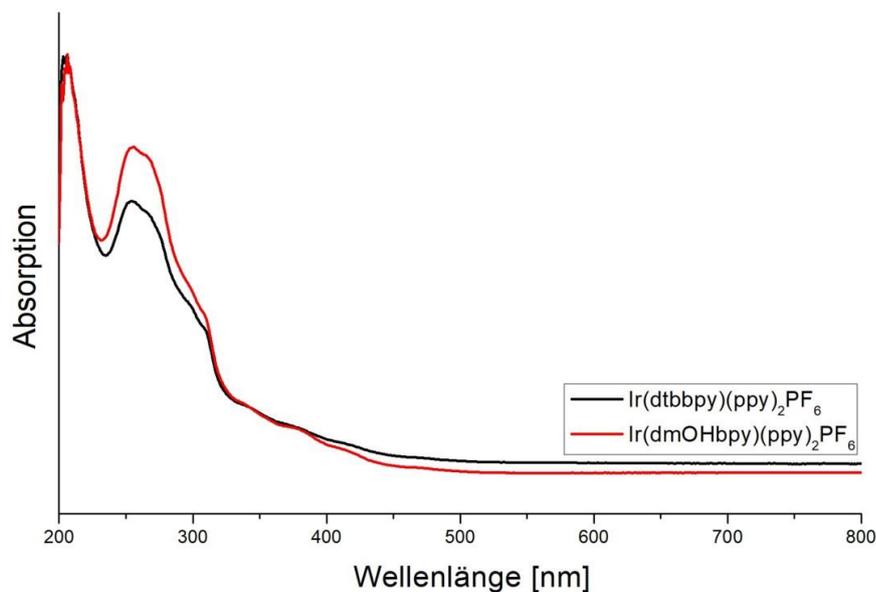
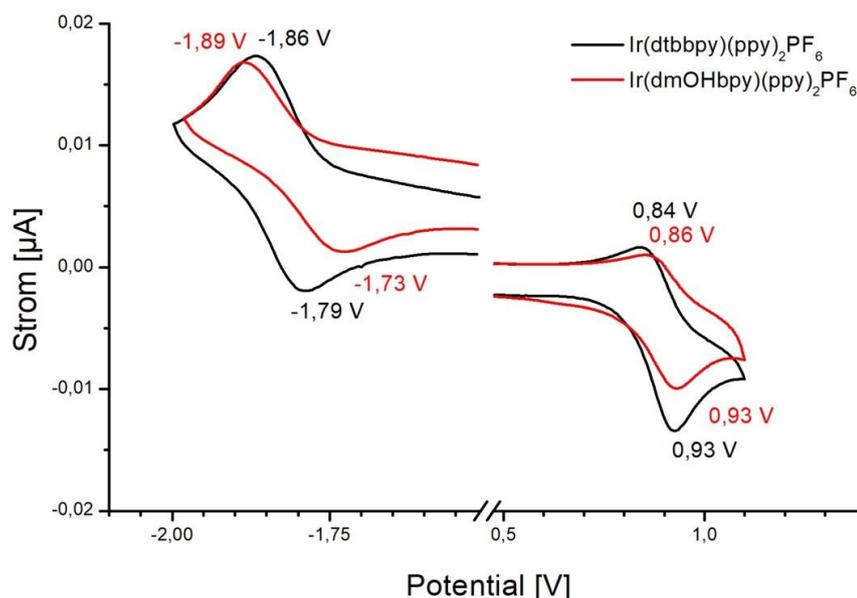


Abbildung 37: UV-Vis-Messungen der beiden in Schema 9 gezeigten Photokatalysatoren  $\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2\text{PF}_6$  (schwarz) und  $\text{Ir}(\text{dmOHbpy})(\text{ppy})_2\text{PF}_6$  (rot).

Noch wesentlich wichtiger als der Absorptionsbereich ist die Position der Redoxpotentiale der entsprechenden Katalysatoren. Sie wurden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt und können aus Abbildung 38 entnommen werden. Die Werte für den neuen Katalysator stimmen sowohl für Reduktion als auch für Oxidation bis auf minimale Abweichungen mit denen des *tert*-butylsubstituierten Katalysators überein.



**Abbildung 38:** Cyclovoltammogramm der beiden Photokatalysatoren Ir(dtbbpy)(ppy)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (schwarz) und Ir(dmOHbpy)(ppy)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (rot).

Da sowohl die Absorptionsmessungen als auch die Redoxpotentiale beider Katalysatoren übereinstimmen, ist davon auszugehen, dass die Substitution der Seitengruppe keinen Einfluss auf die Aktivität nimmt. Dies wurde im Anschluss in der sogenannten aza-Henry-Reaktion überprüft, welche als Benchmarkreaktion herangezogen wurde. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine C-C-Kupplungsreaktion zwischen Nitroalkanen und tertiären Aminen, welche bereits mit dem *tert*-Butylkomplex beschrieben wurde (Schema 11).<sup>[58]</sup>

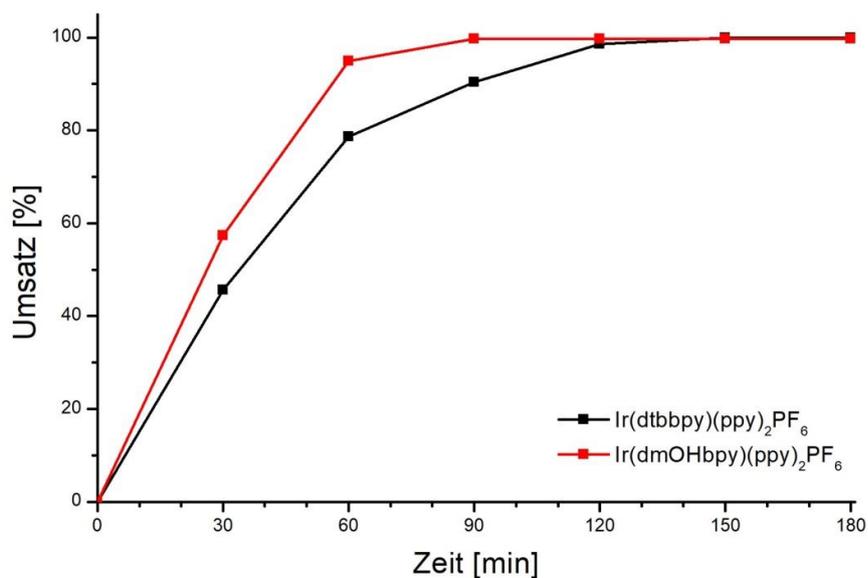
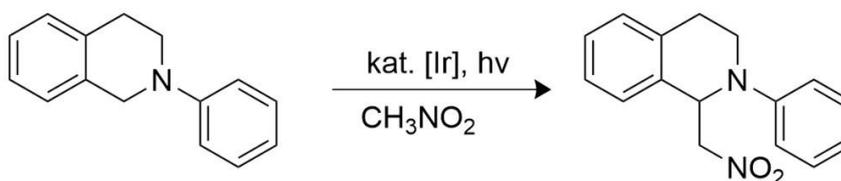


Abbildung 39: Zeit-Umsatz-Kurve für die aza-Henry-Kupplung von N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin mit Nitromethan.

Abbildung 39 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurve für die aza-Henry-Reaktion von N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin mit Nitromethan (Schema 11). Beide Katalysatoren erreichen nahezu quantitativen Umsatz, wobei der mit Ankergruppen versehene, hydroxysubstituierte Katalysator sogar eine etwas höhere Aktivität aufweist. Es kann also kein nennenswerter Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren festgestellt werden, was den mit Ankergruppen versehenen Katalysator für eine Immobilisierung in den Poren von MIL-101 geeignet macht.



Schema 11: Benchmarkreaktion: aza-Henry-Reaktion zwischen N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin und Nitromethan.

### 3.3.3. GRAFTING DES PHOTOKATALYSATORS

Während 1-Octanol unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vorliegt und damit leicht verdampfbar ist, sind weder der Linker noch der Photokatalysator sublimierbar. Daher müssen diese vor einem Grafting in einem geeigneten Lösemittel gelöst werden. Auf Grund der hohen Polarität des Liganden und der ionischen Struktur des Komplexes muss ein polares Lösemittel verwendet werden. Bei der Wahl des Lösemittels ist weiterhin darauf zu achten, dass es keine funktionellen Gruppen besitzt, welche in Konkurrenz zu den Ankergruppen an der SBU koordinieren können. Basierend auf diesen Voraussetzungen wurde 1,2-Dichlorethan gewählt, da eine Koordination des Lösemittels über die Chloratome nicht stattfindet oder nur unzureichend stabil ist, so dass keine Konkurrenz für das Grafting des Photokatalysators besteht.

Aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse (Abbildung 36) ergibt sich für das Photokatalysatormolekül eine Länge von 1,328 nm und ein Durchmesser von 0,997 nm. Diese Abmessungen sind zwar ausreichend, um den Photokatalysator in der Pore von MIL-101 zu immobilisieren, eine Einlagerung durch die Fenster der kleinen Poren ist mit 1,2 nm aber nicht möglich. Aus diesem Grund wurde der Komplex in den Poren von MIL-101 synthetisiert (Abbildung 40).

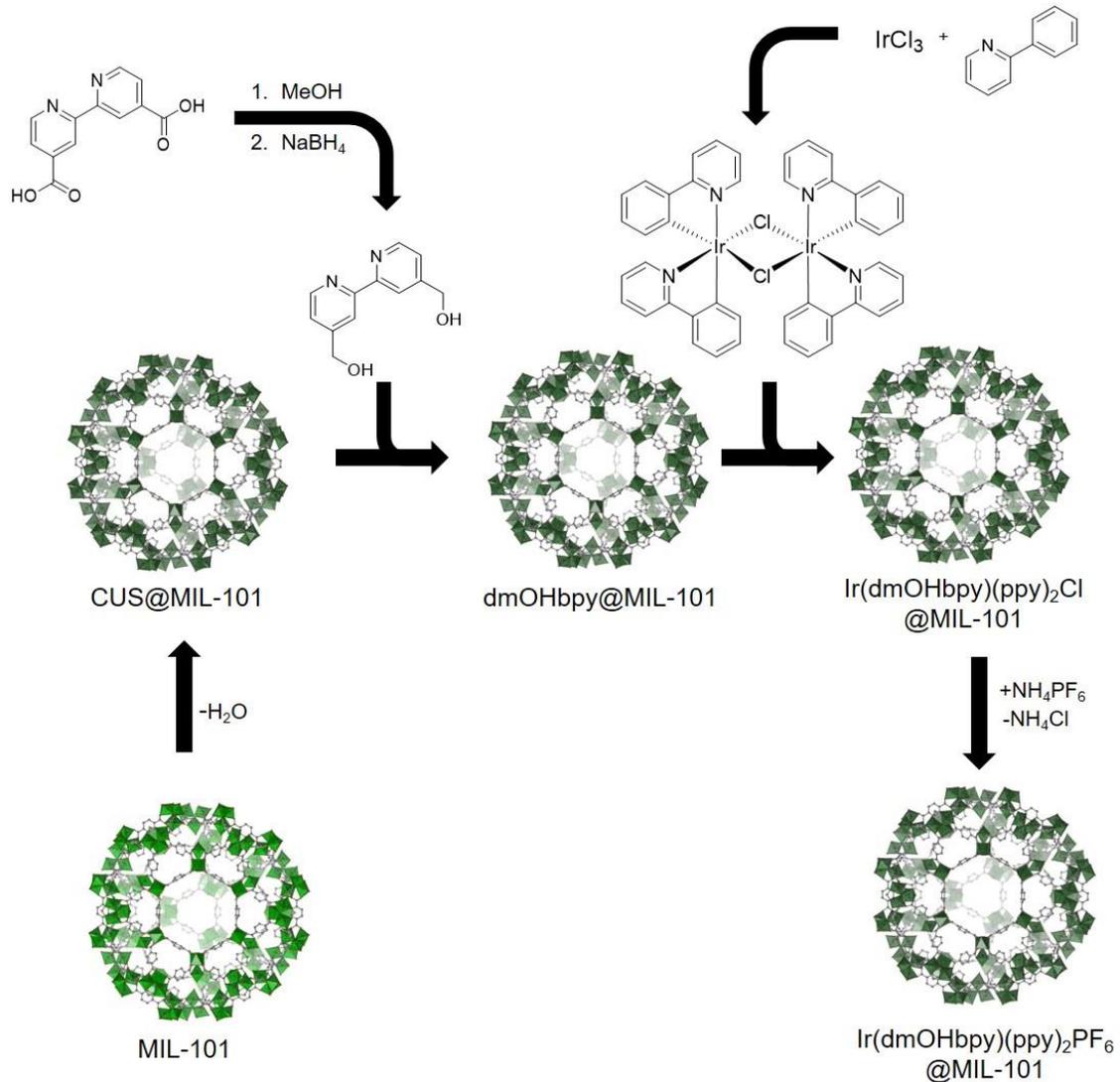
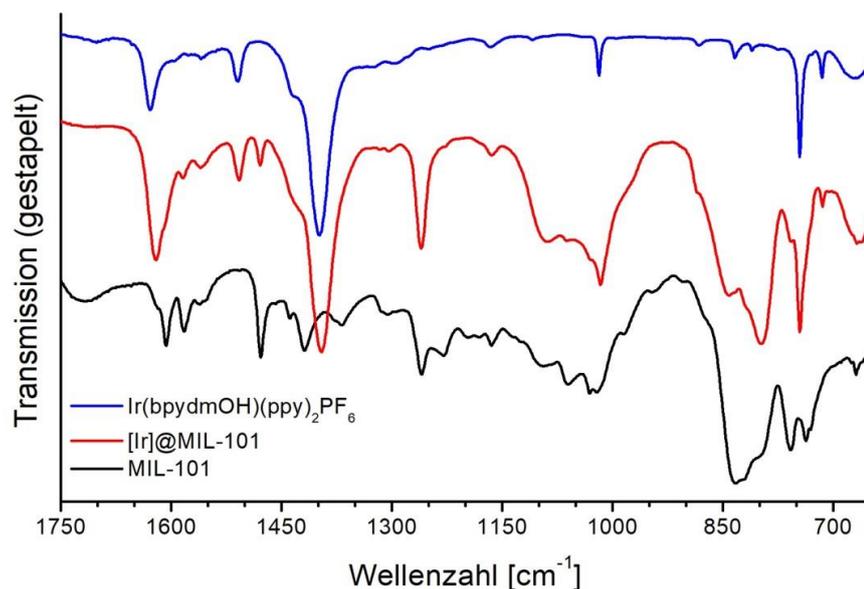


Abbildung 40: Syntheseroute des heterogenisierten Photokatalysators [Ir]@MIL-101.

In einem ersten Schritt werden die freien Koordinationsstellen in MIL-101 erzeugt, bevor im Folgenden 2,2'-Bipyridin-4,4'-diyl dimethanol an diese koordiniert wird. Parallel wird aus IrCl<sub>3</sub> und 2-Phenylpyridin das Ir(ppy)<sub>2</sub>Cl-Dimer hergestellt, welches als Präcursor zur Synthese des Photokomplexes in den Poren dient. Am Ende der Synthese auf eine vollständige Trocknung der Substanz zu achten. Während der Synthese kommt eine Mischung von Wasser und 2-Ethoxyethanol als Lösemittel zum Einsatz, welche den bereits an die SBU grafted Liganden verdrängen könnten. Im dritten Schritt wird der Iridiumpräcursor in 1,2-Dichlorethan gelöst und an den bereits an das MOF grafted Liganden koordiniert. Abschließend wird noch das nicht-koordinierende Chloridgegenion durch ein Ammoniumhexafluorophosphation ausgetauscht. Der gesamte Synthesevorgang ist als Übersicht in Abbildung 40 zusammengefasst. Der an

MIL-101 heterogenisierte Photokatalysator wird von nun an als [Ir]@MIL-101 bezeichnet.



**Abbildung 41: Nachweis der Bildung des Photokatalysators in den Poren von MIL-101 durch IR-Spektroskopie.**

Mittels IR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Synthese des Photokatalysators in den Poren des MOFs erfolgreich abgelaufen ist. Hierzu wurden die Spektren von MIL-101, dem Photokatalysator Ir(dmOHbpy)(ppy)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> und dem heterogenisierten Analogon [Ir]@MIL-101 gemessen und verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Spektrum von [Ir]@MIL-101 der Summe der Spektren von MIL-101 und dem Photokatalysator (unter Beachtung der stöchiometrischen Verhältnisse) gleicht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 41 gezeigt.

Die Zugänglichkeit des Komplexes in den Poren und damit die verbleibende Porosität von [Ir]@MIL-101 wurde mittels Stickstoffadsorptionsisotherme bestimmt (Abbildung 42). Das Material weist nach dem Grafting mit dem Iridiumphotokatalysator eine Oberfläche von ca. 1.000 m<sup>2</sup>/g auf. Dieser Wert ist als Zugänglichkeit zu den Katalysezentren ausreichend.

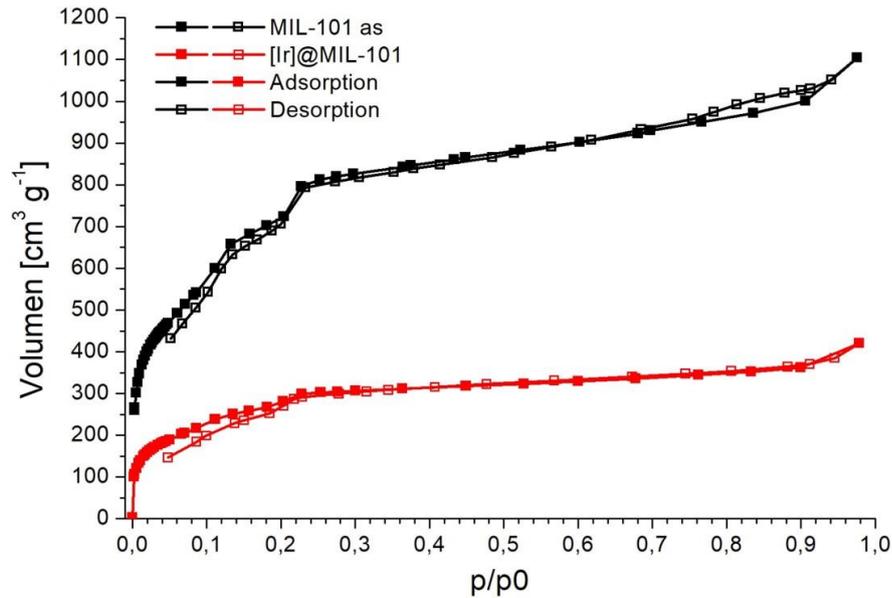


Abbildung 42: Stickstoffadsorptionsisothermen für reines MIL-101 (schwarz) und [Ir]@MIL-101 (rot).

### 3.3.4. KATALYTISCHE ANWENDUNG IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE

Das im vorhergehenden Kapitel erzeugt [Ir]@MIL-101 wurde im Anschluss auf seine photokatalytischen Eigenschaften getestet. Da nicht nur der Photokatalysator Licht im sichtbaren Bereich absorbiert sondern auch das MOF an sich – an dieser Stelle sei noch einmal auf das Festkörper-UV/Vis-Spektrum von MIL-101 in Abbildung 20 hingewiesen - muss darauf geachtet werden, dass der Photokatalysator für das eingestrahlte Licht ausreichend zugänglich ist. Zur Überprüfung wurde am Beispiel der bereits vorgestellten aza-Henry-Kupplung ein Licht-an-aus-Experiment durchgeführt (Abbildung 43). Hierzu werden sämtliche Komponenten der Reaktion unter Lichtausschluss zusammengegeben und unter Reaktionsbedingungen, jedoch unter Ausschluss von Licht für eine definierte Zeitperiode gehalten. Anschließend wird eine Probe der Reaktionsmischung gezogen, diese ausgewertet und die restliche Reaktionsmischung für eine weitere Zeitperiode mit Licht bestrahlt. Am Ende der Reaktionszeit wird erneut eine Probe gezogen und ausgewertet. Dieser Vorgang wird für

mehrere Perioden alternierend unter Bestrahlung und unter Ausschluss von Licht wiederholt, um den photokatalytischen Ursprung der Reaktion zu bestätigen.

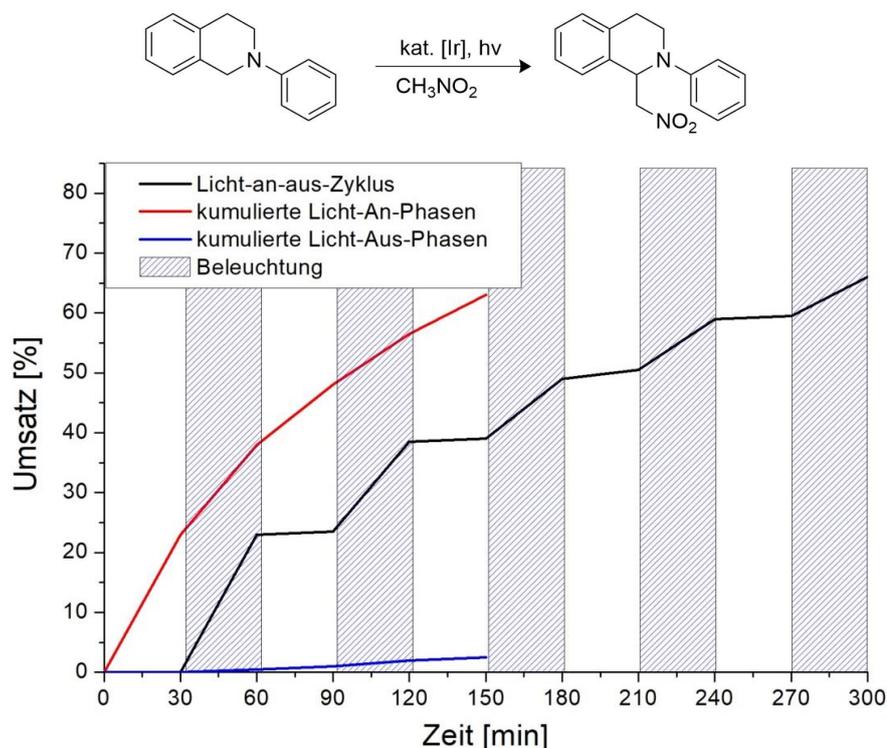


Abbildung 43: Ergebnisse eines Licht-an-aus-Experimentes durchgeführt an der aza-Henry-Kupplung von N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin mit Nitromethan.

In der ersten Phase, in der die Probe nicht bestrahlt wird, ist keinerlei Reaktion zu sehen. Dies deutet bereits auf eine photokatalysierte Reaktion hin, da andernfalls eine typische Redoxkatalyse bzw. eine unkatalysierte Reaktion vorliegen würde. In der zweiten, bestrahlten Periode des Experiments zeigt sich nun ein signifikanter Umsatz, welcher in der dritten, nicht-beleuchteten Periode des Experiments wieder auf einen kompletten Reaktionsstillstand einbricht. Dies deutet darauf hin, dass es sich nicht um eine photoinitierte Reaktion handelt, welche durch die Einstrahlung von Licht gestartet wird, dann aber auch ohne weitere Bestrahlung abläuft. In den weiteren Bestrahlungsphasen steigert sich der Umsatz, welcher in einem kumulierten Diagramm dem Verlauf einer Reaktion erster Ordnung folgt. Die kumulierte Zeit-Umsatz-Kurve für die Phasen ohne Bestrahlung zeigt näherungsweise eine Gerade ohne Umsatz. Der minimale Umsatz im Verlauf der Licht-aus-Phasen ist vermutlich auf Diffusionseffekte des Produktes aus dem MOF zurückzuführen.

Der Hauptvorteil der Heterogenisierung eines Katalysators ist, wie bereits beschrieben, die Abtrennbarkeit und die daraus resultierende Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Dies wurde in einem Wiederverwendbarkeitstest untersucht. Hierbei wird ein typischer Katalyseansatz bei einem Umsatz von 50-70 % abgebrochen, der Katalysator abgetrennt, durch Waschen von sämtlichen Produkten und Edukten der Reaktion befreit und anschließend unter den gleichen Reaktionsbedingungen erneut eingesetzt. Sollte der Katalysator wieder eine ähnliche Aktivität zeigen wie im ersten Reaktionslauf, so kann davon ausgegangen werden, dass keine katalytisch aktiven Bestandteile das Material verlassen und zusammen mit der Reaktionslösung abgetrennt werden. Da die Heterogenisierung des Katalysators im Beispiel von [Ir]@MIL-101 mittels einer koordinativen Bindung realisiert wurde, ist diese Untersuchung von besonderer Bedeutung, da beispielsweise Reaktionskomponenten den koordinierten Photokatalysator verdrängen und diesen in die flüssige Reaktionsphase übergehen lassen können. Die Ergebnisse des Wiederverwendbarkeitstests sind in Abbildung 44 gezeigt. Es ist keinerlei Einbruch der katalytischen Aktivität zu sehen, der Umsatz ist über fünf Durchläufe konstant bei etwa 55 % Umsatz.

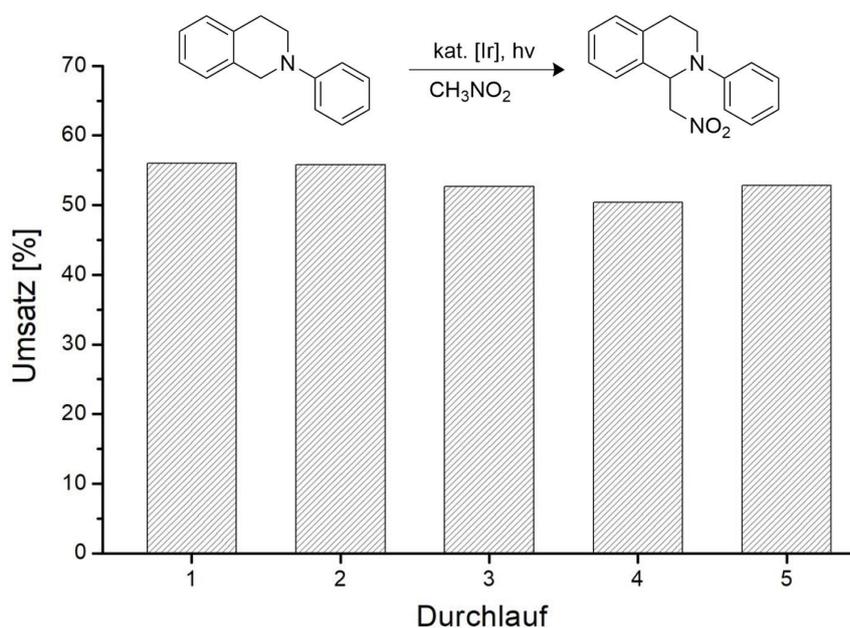


Abbildung 44: Wiederverwendbarkeitstest für [Ir]@MIL-101.

In den nun folgenden Studien wurde der Einfluss und die Toleranz funktioneller Gruppen an den Katalysesubstraten getestet. Hierzu wurde zunächst der Einfluss der Nitrokomponente untersucht und hierzu von Nitromethan über Nitroethan hin zu

Nitropropan variiert. Die Aktivität nahm mit zunehmender Kettenlänge leicht ab. Die Quinolinkomponente wurde durch Substitution einer Methoxygruppe in para-, meta- und ortho-Position an der N-Phenylposition variiert. Während die Substitution in para-Position die Ausbeute mit 89 % kaum beeinflusst, bricht die Ausbeute für das ortho-substituierte Edukt von 98 % auf 61 % ein. Bei Einsatz des meta-substituierten Eduktes, lässt sich eine Ausbeute von 41 % feststellen. Durch Anpassung der Reaktionsdauer auf 20 h können die Ausbeuten für ortho- und meta-substituierte Substrate auf 82 bzw. 77 % angehoben werden. Die Toleranz von halogenierten Substraten wurde durch eine para-Substitution von Fluor und Brom untersucht. Während die Fluorsubstitution keinerlei Veränderung der Aktivität zeigte, konnte für das bromsubstituierte Substrat lediglich eine Ausbeute von gut 60 % erzielt werden, eine Erhöhung der Ausbeute durch Verlängerung der Reaktionsdauer war nicht möglich, da das übrige Substrat dehalogeniert wurde. Eine Zusammenfassung dieser katalytischen Ergebnisse ist in Tabelle 5 zu sehen. Entsprechende Kontrollreaktionen (ohne Photokatalysator, unter Ausschluss von Licht bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht bei 100 °C) verliefen durchweg ohne Umsatz.

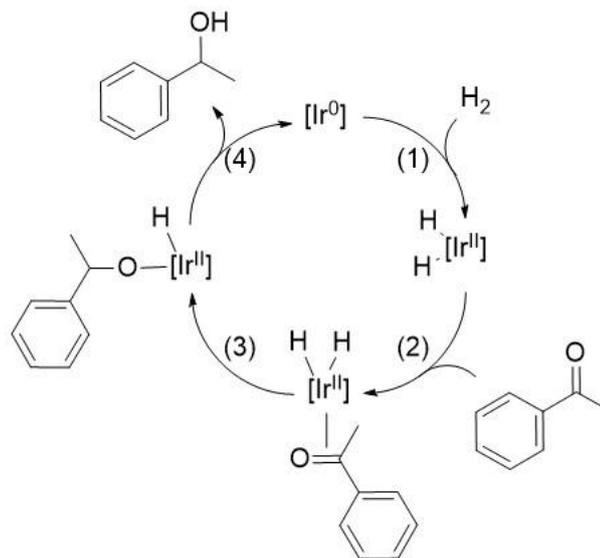
**Tabelle 5: Ergebnisse des Substratscreenings für die aza-Henry-Reaktion mit [Ir]@MIL-101.**

<u>Eintrag</u>	<u>R<sup>1</sup></u>	<u>R<sup>2</sup></u>	<u>Ausbeute</u>
1	H	H	98 %
2	H	Me	82 %
3	H	Et	67 %
4	4-Br	H	65 %
5	4-F	H	95 %
6	4-OMe	H	89 %
7	3-OMe	H	41 %/77 % <sup>a</sup>
8	2-OMe	H	61 %/82 % <sup>a</sup>

Bedingungen: 1.7 mol.-% [Ir]@MIL-101, 0.1 mmol Tetrahydroisoquinolin-derivat, 1 ml Nitrokomponente, 50 W blaue LED, Raumtemperatur, 4 Stunden.  
<sup>a</sup> 20 Stunden, alle Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt.

### 3.3.5. MULTIMETALLISCHE PHOTOREDOXKATALYSE

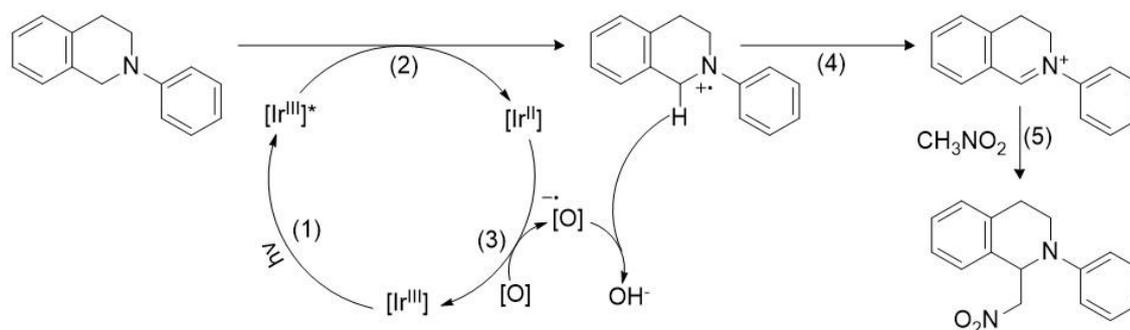
Die beiden bisher vorgestellten katalytischen Modifikationen von MIL-101 sind von Grund auf verschieden. Die in den Poren von MIL-101 eingelagerten Iridiumpartikel aus Kapitel 3.1 basieren auf dem System eines traditionellen Übergangsmetallkatalysators, die im Katalysezyklus ablaufenden Reaktionsschritte basieren alle entweder auf null- oder auf zwei-Elektronen-Prozessen. Exemplarisch an Hand der Reduktion von Ketonen bedeutet dies, dass an der Iridium(0)-Oberfläche des Partikels ein Molekül Wasserstoff oxidativ addiert wird (Abbildung 45, Schritt 1), anschließend das Keton an die Metalloberfläche koordiniert (Schritt 2), in die Metall-Wasserstoffbindung insertiert (Schritt 3) und anschließend unter reduktiver Eliminierung mit dem verbliebenen Proton den entsprechenden Alkohol abspaltet (Schritt 4). Alle Reaktionsschritte werden entweder ohne Elektronenübergang (Schritt 2 & 3) oder mit einem Übergang von zwei Elektronen (Schritt 1 & 4) durchlaufen.



**Abbildung 45:** Katalysezyklus für die Reduktion von Ketonen mit elementarem Wasserstoff an einem Übergangsmetallkatalysator.

Demgegenüber steht der in Kapitel 3.3 beschriebene, an die freien Koordinationsstellen gegraftete Iridiumkatalysator. Dieser basiert in den Schlüsselschritten auf Ein-Elektronen-Prozessen (SET, single electron transfer). An Hand der aza-Henry-Reaktion erläutert, kann die Reaktion in die folgenden Teilschritte eingeteilt werden: Der auf Ir(III)-basierende Katalysator wird durch die Einstrahlung von Licht in seinen angeregten

Zustand versetzt (Abbildung 46, Schritt 1). Durch reduktives Quenching wird aus dem N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin das entsprechenden Radikalkation gebildet (Schritt 2). Hierbei entsteht aus dem Katalysator eine Ir(II)-Spezies, welche als starkes Reduktionsmittel dient und aus atmosphärischem Sauerstoff ein Radikalanion bildet (Schritt 3). Hierbei kommt es zu einer Rückbildung des Ir(III)-Katalysators. Die restlichen Prozesse hin zum Produkt, also die Bildung eines Iminiumions (Schritt 4) und die anschließende Addition des Nitromethans (Schritt 5), verlaufen unkatalysiert. Hierbei ist zu erkennen, dass sämtliche Reaktionsschritte nur über die Oxidationsstufen +III und +II des Iridiumphotokatalysators verlaufen, also nur ein Elektron in die Übergänge einbeziehen.



**Abbildung 46:** Katalysezyklus einer typischen Photokatalysereaktion am Beispiel der aza-Henry-Reaktion. Nach Condie *et al.* [58].

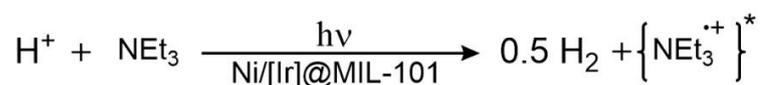
Eine Kombination beider Katalyseprozesse wäre von großem Vorteil, um sowohl Null-Elektronenprozesse wie die Koordination und Abspaltung von Liganden und Substraten, Ein-Elektronenprozesse wie die photokatalytische Bildung eines Radikalkations als auch Zwei-Elektronenprozesse wie die oxidative Addition und die reduktive Eliminierung in einem Katalyseschritt miteinander verbinden zu können. Hierdurch können instabile, radikalische Intermediate, welche durch den SET gebildet werden, dem traditionellen Übergangsmetallkatalysator als Edukt zur Verfügung gestellt werden. Dies wäre in einer traditionellen Redoxkatalyse auf Grund der hohen Reaktivität und der damit einhergehenden Instabilität solcher radikalischer Intermediate meist nicht möglich.

Die in Abbildung 42 gezeigten Oberflächenmessungen ergaben, dass auch nach der Funktionalisierung von MIL-101 mit einem Photokatalysator eine Oberfläche von ca. 1.000 m<sup>2</sup>/g zur Verfügung steht. Dies ist ausreichend, um die beiden bisher vorgestellten Konzepte zu vereinen und die Poren zusätzlich zum heterogenisierten Photokatalysator

noch mit Metallnanopartikeln zu beladen und so ein Hybridkatalysatorsystem für traditionelle Redoxübergangsmetallkatalyse und Photokatalyse zu schaffen. Der Vorteil beide Katalysatorsysteme in einem Trägermaterial zu vereinen liegt in der räumlichen Nähe der beiden Katalysatorsysteme. Neben einem kurzen Transportweg vom einen zum anderen Katalysatorzentrum sind auch elektronische Wechselwirkungen zwischen beiden Katalysatorsystemen auf Grund des unmittelbaren Kontakts zwischen Photokatalysator und Metallnanopartikel denkbar.

Analog zu der in Kapitel 3.1 beschriebenen Beladung mit Iridiumnanopartikeln wurden die bereits bekannten Beladungen mit Nickel<sup>[27,28]</sup>, Palladium<sup>[26–29]</sup> und Platin<sup>[24]</sup> durchgeführt (Details in Kapitel 3.1.1), als Trägermaterial jedoch nicht reines MIL-101, sondern [Ir]@MIL-101 gewählt. Die entstandenen Materialien werden im Folgenden jeweils mit M/[Ir]@MIL-101 bezeichnet. Um ausschließen zu können, dass sich während der Reduktion des MOCVD-Präcursors auch der bereits vorab in den Poren des MOFs heterogenisierte Photokatalysator zersetzt, wurde eine Charge [Ir]@MIL-101 unter den Reduktionsbedingungen behandelt und anschließend mit einer unbehandelten Charge verglichen. Hierzu wurde die bereits aus Kapitel 3.3.4 bekannte aza-Henry-Reaktion mit beiden Katalysatoren durchgeführt, wobei keine nennenswerten Unterschiede auszumachen waren. Es ist also davon auszugehen, dass der Photokatalysator unter den Reduktionsbedingungen der MOCVD-Präcursoren stabil bleibt.

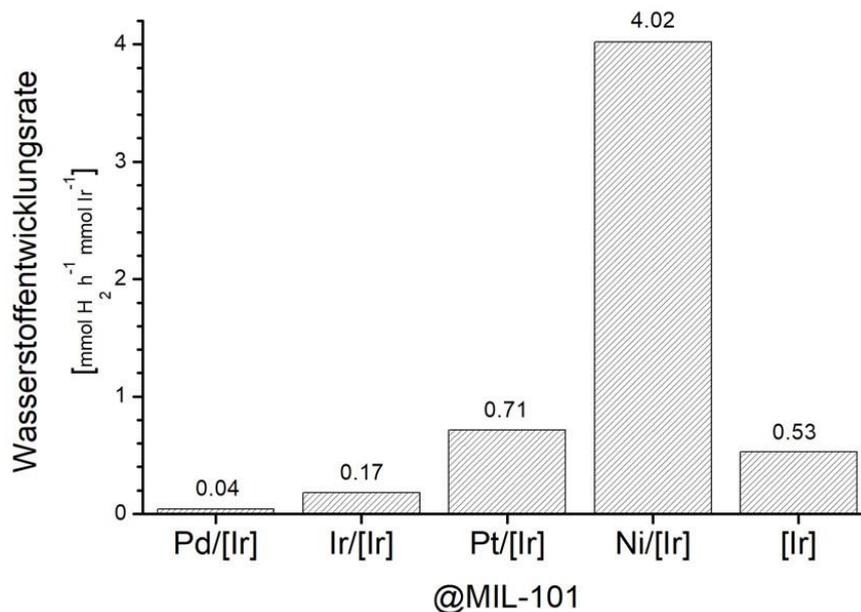
Diese bimetallicen Katalysatorsysteme wurden im Anschluss in der photokatalytischen Wasserreduktion getestet. Hierbei werden Protonen aus Wasser zu elementarem Wasserstoff reduziert. Die korrespondierende Oxidation findet an Triethylamin (TEA) statt, welches der Reaktionslösung als Opfermolekül zugesetzt wird.



**Schema 12:** Schematische Darstellung der Photokatalytische Protonenreduktion mit Triethylamin als Opfermolekül.

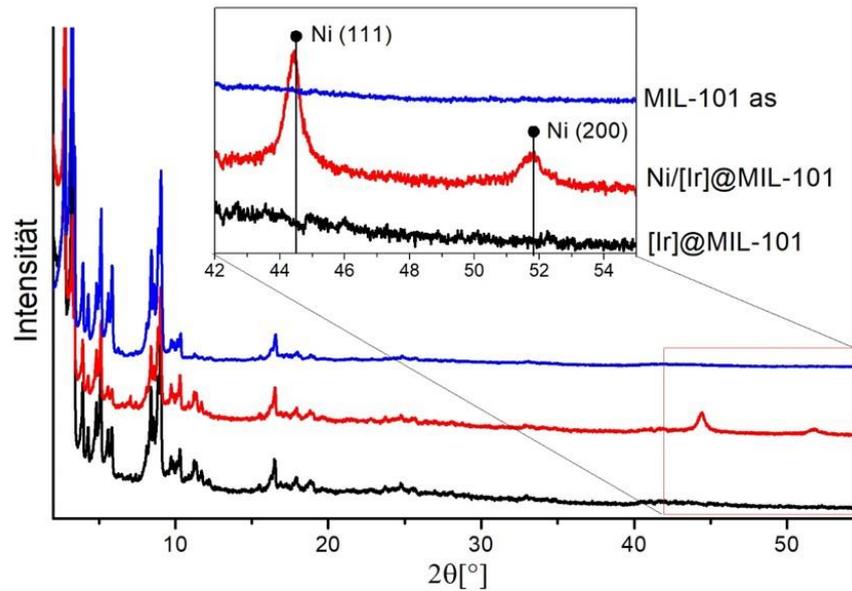
Der entstandene Wasserstoff wird aufgefangen und gegen einen internen Standard mittels Gaschromatographie quantifiziert. Aus den entstandenen Mengen werden die Wasserstoffentwicklungsraten pro Zeiteinheit berechnet. Um eine konstante

Konzentration der beiden Reaktanden und somit eine konstante Wasserstoffentwicklungsrate zu gewährleisten, wurde die Reaktion bis zu Umsätzen von maximal 10 % durchgeführt. Die Entwicklungsraten für die aus unterschiedlichen Metallen bestehenden Hybridkatalysatoren M/[Ir]@MIL-101 sind in Abbildung 47 gezeigt.



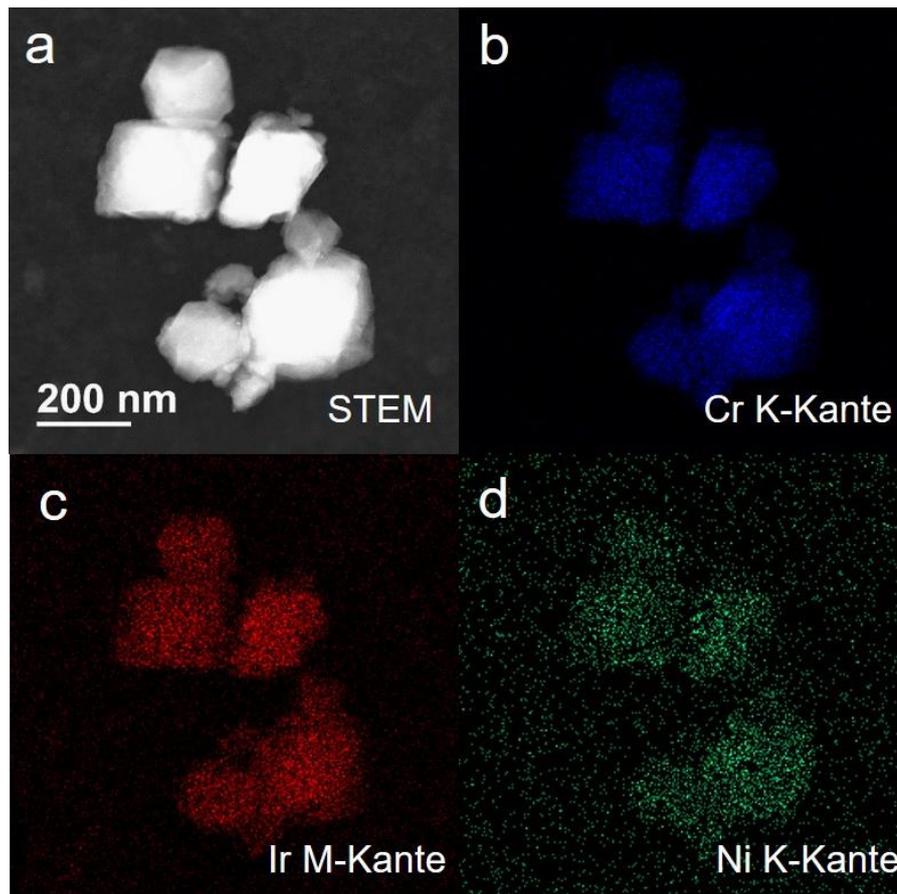
**Abbildung 47:** Wasserstoffentwicklungsraten für die photokatalytische Wasserreduktion mit M/[Ir]@MIL-101-Hybridkatalysatoren für M = Pd, Ir, Pt und Ni.

Die Wasserstoffentwicklungsrate für das reine [Ir]@MIL-101-System beträgt 0,53 mmol H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mmol Ir<sup>-1</sup>. Durch die Abscheidung von Palladium- bzw. Iridiumnanopartikel in den Poren von [Ir]@MIL-101 sinkt die Aktivität auf einen Wert von 0,04 bzw. 0,17 mmol H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mmol Ir<sup>-1</sup>. Das oftmals in Wasserspaltungskatalysen verwendete Platin hingegen steigert die Aktivität um knapp 35 % auf einen Wert von 0,71 mmol H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mmol Ir<sup>-1</sup>. Die Einlagerung von Nickelnanopartikeln in den Poren des heterogenisierten Photokatalysators steigert die Aktivität hingegen um 650 % auf einen Wert von 4,02 mmol H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mmol Ir<sup>-1</sup>. Auf Grund dieser großen Unterschiede wurden die weiteren Untersuchungen am Ni/[Ir]@MIL-101-Hybridkatalysatorsystems durchgeführt. Die erste Analyse sollte darlegen, ob es sich bei der gebildeten Nickelspezies tatsächlich um Nickel(0)-Nanopartikel handelt. Hierzu wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, deren Ergebnisse in Abbildung 48 zu sehen sind.



**Abbildung 48:** Pulverdiffraktogramm von reinem MIL-101 (blau), [Ir]@MIL-101 (schwarz) und Ni/[Ir]@MIL-101 (rot).

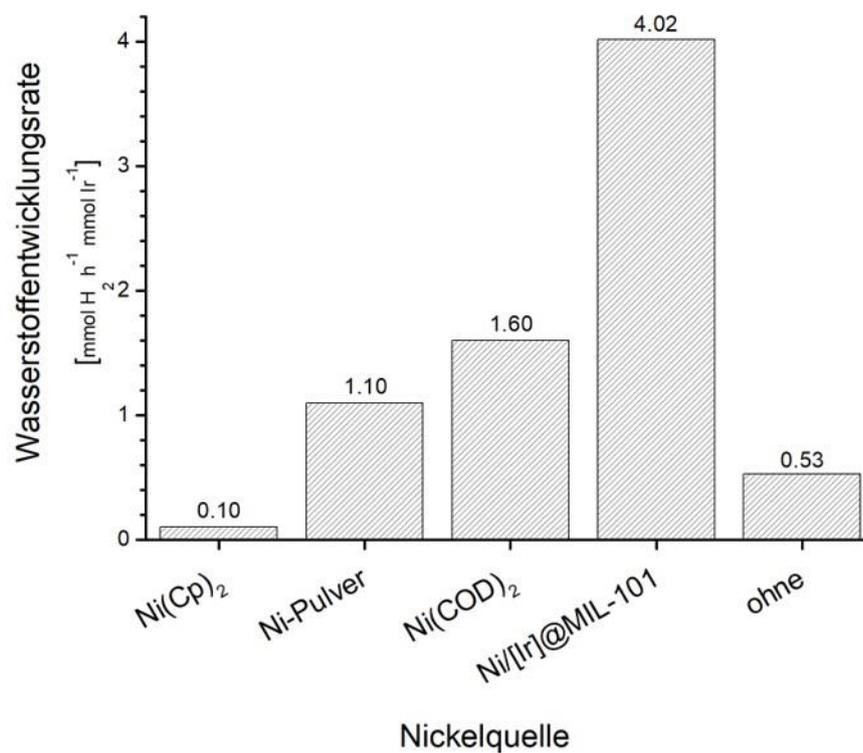
Im Pulverdiffraktogramm sind für reines MIL-101 und für [Ir]@MIL-101 keine Unterschiede zu erkennen, der Katalysator liegt also molekular dispergiert an den Koordinationsstellen vor. In dem Diffraktogramm für Ni/[Ir]@MIL-101 sind zusätzlich zwei Reflexe zu sehen, welche Ni(111) und Ni(200) zugeordnet werden können. Es ist also davon auszugehen, dass die Reduktion des Nickelpräkursors analog zu den Literaturarbeiten <sup>[27,28]</sup> auch in [Ir]@MIL-101 zu Nickel(0)-Nanopartikeln reduziert werden kann. Im nächsten Schritt sollte mittels STEM-EDX-Mapping die Verteilung der einzelnen Metalle im Katalysatorsystem untersucht werden. Die Verteilung der Chromatome in der Probe zeigt die Lokalisation von MOF-Kristalliten, die Verteilung von Iridiumatomen die Lokalisation des Photokatalysators und die Verteilung der Nickelatome die Lokalisation der Nickelpartikel. Ein STEM-Bild des Probenausschnittes wie die Elementverteilungskarten für Chrom, Iridium und Nickel sind in Abbildung 49 zu sehen.



**Abbildung 49:** STEM-Bilder des untersuchten Probenausschnittes (a), sowie EDX-Elementverteilungskarten für die Elemente Chrom (b), Iridium (c) und Nickel (d).

Bei der untersuchten Probenstelle handelt es sich um einen Übersichtsausschnitt, welcher ca. fünf MOF-Kristallite und einige Bruchstücke erkennen lässt. In der Elementverteilungskarte für Chrom sind diese fünf MOF-Kristallite klar wieder zu erkennen. Die im Bild befindlichen Bruchstücke ergeben zu wenig EDX-Signal, um im Mapping erfasst werden zu können, worauf bereits der deutlich geringere Kontrast im STEM-Bild schließen lässt. Die Verteilung von Iridium in den MOF-Kristalliten ist analog zur Verteilung der Chromatome, es sind weder Fehlstellen noch Agglomerate zu erkennen, was auf ein homogenes Grafting des Katalysators über den gesamten MOF-Kristallit schließen lässt. Analog hierzu verhält sich auch die Verteilung von Nickel in der Probe. Es ist auch hier ein deckungsgleiches Bild zu der Elementverteilungskarte von Chrom und von Iridium zu sehen. Dies weist darauf hin, dass die Nickelpartikel in den Poren des MOFs lokalisiert sind und es zu keiner Anlagerung auf der Oberfläche der MOF-Kristallite kam. Es ist davon auszugehen, dass es in einem Großteil der Poren sowohl zu einer Einlagerung des Photokatalysators als auch zu einer Einlagerung der

Nickelpartikel gekommen ist. Eine räumliche Nähe, welche elektronische oder energetische Übergänge zwischen Katalysatoren ermöglichen könnte kann zwar nicht nachgewiesen werden, ist aber wahrscheinlich. In einer weiteren Untersuchung wurde der [Ir]@MIL-101-Photokatalysator in der Wasserreduktion eingesetzt und die Reaktionslösungen mit  $\text{Ni}(\text{Cp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und Nickelpulver versetzt. So konnte dem Photokatalysator eine gelöste Nickel(II)-Spezies, eine gelöste Nickel(0)-Spezies als auch eine heterogen als Suspension vorliegende Nickel(0)-Spezies als Cokatalysator angeboten werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 50 zu sehen.



**Abbildung 50:** Wasserstoffentwicklungsraten der Wasserreduktion für unterschiedliche Nickelquellen:  $\text{Ni}(\text{Cp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und Nickelpulver. Als Vergleich [Ir]@MIL-101 und der Hybridkatalysator Ni/[Ir]@MIL-101.

Der reine [Ir]@MIL-101-Photokatalysator kommt ohne Zusatz von Nickel auf eine Wasserstoffentwicklungsrate von  $0,53 \text{ mmol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ mmol Ir}^{-1}$ , durch den Zusatz von  $\text{Ni}(\text{Cp})_2$  sinkt diese auf einen Wert von  $0,1 \text{ mmol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ mmol Ir}^{-1}$ . Die beiden Nickel(0)-Quellen Nickelpulver bzw.  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  verbessern zwar mit Werten von 1,1 bzw.  $1,6 \text{ mmol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ mmol Ir}^{-1}$  die Aktivität um ca. Faktor 2 bzw. 3, erreichen aber nicht die Aktivität des Ni/[Ir]@MIL-101-Hybridkatalysatorsystems. Auch dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass nicht nur die Anwesenheit beider Metalle zu einer erhöhten

Aktivität führt, sondern auch die räumliche Nähe zwischen den Katalysatoren in den Poren gewährleistet sein muss, um ein effektives Zusammenspiel der beiden Katalysatoren zu ermöglichen.

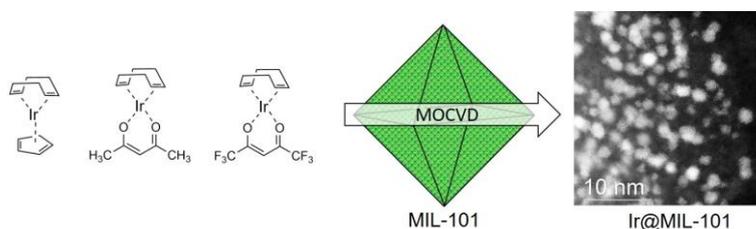
### Zusammenfassung

Das Grafting von Hydroxygruppen an die freien Koordinationsstellen von MIL-101 konnte in diesem Kapitel durch die Wahl einer geschickten Synthesestrategie auf einen Photokatalysator übertragen werden. Der in MIL-101 heterogenisierte Komplex wurde mittels Stickstoffadsorptionsmessungen, Cyclovoltametrie, IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Durch Wiederverwendbarkeitsstudien konnte gezeigt werden, dass die Bindung durch Grafting ausreichend ist, um lediglich minimale Mengen des Katalysators während der Katalyse vom Trägermaterial zu lösen. In der aza-Henry-Reaktion konnten unterschiedliche Substrate mit dem heterogenen Photokatalysator umgesetzt werden. Der in den Poren verbleibende Platz konnte anschließend genutzt werden, um zusätzlich zum Photokatalysator Metallnanopartikel in den Poren abzuscheiden, welche als traditioneller Redoxkatalysator dienen. Der Nachweis über die Bildung der Nanopartikel konnte mittels PXRD erbracht werden, die Verteilung der Katalysatoren in den Kristalliten wurde mittels EDX-Mapping untersucht. Der Einsatz von Nickel stellte sich in der photokatalytischen Wasserspaltung als besonders effektiv heraus, wobei die Lokalisation des Nickelkatalysators in den Poren des [Ir]@MIL-101-Photokatalysators eine besondere Steigerung der Aktivität zeigte.

## 4. ZUSAMMENFASSUNG

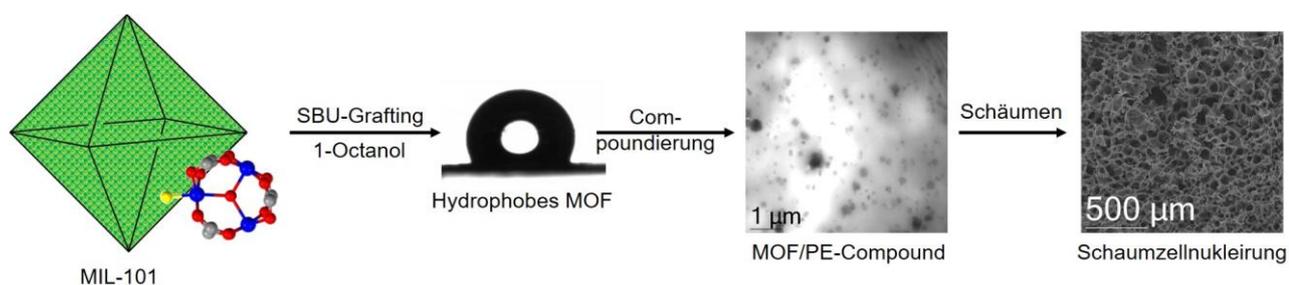
Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) sind aus Knotenpunkten (SBU) und Abstandshaltern (Linker) aufgebaut und stellen eine Klasse kristalliner, hochporöser Materialien dar. Der modulare Aufbau erlaubt eine einfache und effektive Variation der Porengrößen, -geometrien und -öffnungen. Dieser Eigenschaft verdanken MOFs in den letzten Jahren ein stetig wachsendes Forschungsinteresse. Insbesondere können diverse Anforderungen an Trägermaterialien für heterogene Katalysatoren durch die hohe Variabilität gut adressiert werden. Weiterhin trägt die hohe Funktionalisierbarkeit, die hohe innere Oberfläche und die gute Porenzugänglichkeit zum Erfolg dieser Materialklasse in der heterogenen Katalyse bei.

Diese porösen Eigenschaften ermöglichen die Einlagerung und Stabilisierung von Metallnanopartikeln in den Poren von MOFs. Die Abscheidung eines geeigneten Metallpräcursors in den Poren des MOFs unter Verwendung der MOCVD-Methode eliminiert sämtliche Nachteile der Flüssigphasenbeladung, wie beispielsweise die Konkurrenz zu Lösemittelmolekülen in den Poren. Dies erlaubt sowohl eine hohe Beladungsdichte, als auch eine hohe Kontrolle des Beladungsprozesses. In der vorliegenden Arbeit konnte erstmals eine Beladung von MIL-101 mit einem MOCVD-Präcursor für das katalytisch vielfältig einsetzbare Metall Iridium realisiert werden. Durch ein Screening unterschiedlicher Präcursormaterialien konnte für  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{hfacac})]$  ein Optimum an Flüchtigkeit, Stabilität und Reduzierbarkeit zu porengrößenkonformen, metallischen Nanopartikeln gefunden werden.



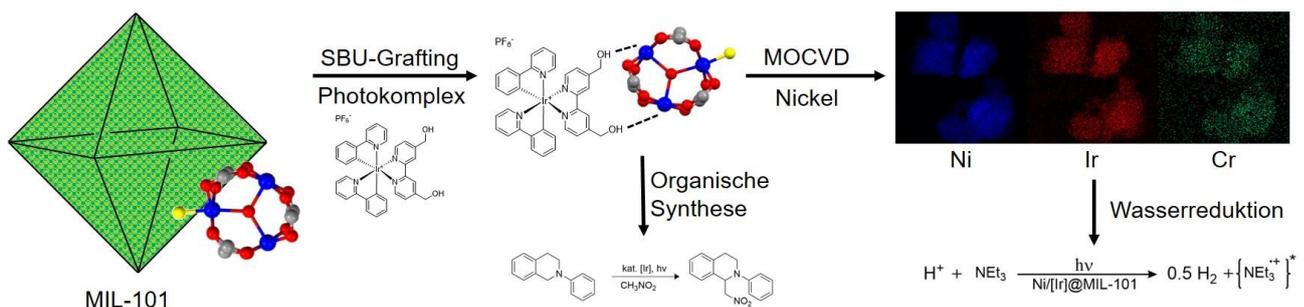
Dieses neuartige, als Ir@MIL-101 bezeichnete Material wurde mittels PXRD, HAADF-STEM, TEM, ICP-OES sowie Stickstoffadsorptionsmessungen charakterisiert. Ein Überblick über die katalytische Performance konnte in der Reduktion von Mehrfachbindungen und Ketonen, sowie der Dehydrierung von Alkoholen gewonnen werden.

Die Katalyse an der Oberfläche von Metallnanopartikeln erfolgt mit sehr hohen Aktivitäten, die Generierung von Selektivitätsprofilen ist aber oft mit Komplexkatalysatoren einfacher realisierbar. Die Immobilisierung homogener Katalysatoren mittels SBU-Grafting kann diese Lücke schließen. Die Methode bietet eine Möglichkeit zur Einführung einer weiteren katalytischen Funktionalität in das MOF. Das Entfernen von Hilfsliganden an den SBUs von MIL-101 und das anschließende Rekoordinieren des Modellsubstrates 1-Octanol zeigte, dass das SBU-Grafting eine einfache Funktionalisierungsstrategie des MOFs darstellt. Mit dieser Methode können die makroskopischen Eigenschaften von MIL-101 gezielt beeinflusst werden. Im konkreten Beispiel resultierte aus dem Grafting des aliphatischen Alkohols 1-Octanol die Hydrophobisierung von MIL-101, wodurch eine Kompatibilisierung mit Polyethylen in unterschiedlichen Konzentrationen erfolgen konnte. Die Verteilung der MIL-101-Partikel in Polyethylen erfolgte sehr homogen. Zudem zeigte das MOF bei Schäumversuchen eine gute Wirkung als Schaumzellnucleierungsmittel. Diese Schäume weisen neben einer erhöhten Dichtereduktion auch eine deutlich homogenere Schaumzellverteilung und Schaumzellgrößenverteilung auf.



Das Grafting über Hydroxygruppen stellte sich am Beispiel von 1-Octanol als geeignetes Mittel zur Funktionalisierung von MIL-101 heraus. Deshalb wurde der Ligand eines etablierten Photokatalysators mit Hydroxygruppen modifiziert und an die freien Koordinationsstellen des MOFs grafted. Die anschließend in den Poren durchgeführte Synthese des Photokatalysators an dem grafted Liganden verlief erfolgreich, was mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Die photokatalytische Aktivität, des als [Ir]@MIL-101 bezeichneten Materials, wurde an Hand der aza-Henry-Reaktion gezeigt. Die Charakterisierung des MOF-basierten Photokatalysators erfolgte mittels Cyclovoltametrie und Stickstoffadsorptionsmessungen. Nach der Funktionalisierung zeigte sich für [Ir]@MIL-101 eine hohe, innere Oberfläche von mehr als 1.000 m<sup>2</sup>/g.

Im letzten Teil der Arbeit wurde diese verbliebene Oberfläche genutzt, um zusätzlich zum Iridiumkomplex Metallnanopartikel in den Poren des MOFs zu stabilisieren. Hierbei kamen neben der in dieser Arbeit entwickelten Beladung von Iridium auch die bereits etablierten MOCVD-Beladungen für die Metalle Palladium, Nickel und Platin zum Einsatz. Der aus der Kombination von photoaktivem Komplex und Metallnanopartikel resultierende Einfluss, wurde in der katalytischen Protonenreduktion getestet. Hierbei konnten für zusätzlich mit Platin- oder Nickelpartikeln beladenem [Ir]@MIL-101 gegenüber dem unbeladenem [Ir]@MIL-101 gesteigerte Wasserstoffentwicklungsraten gemessen werden. Während für Pt/[Ir]@MIL-101 lediglich eine Umsatzsteigerung von ca. 35 % erreicht wurde, stieg die Aktivität für Ni/[Ir]@MIL-101 um etwa 650 %. Die Lokalisation beider Katalysatortypen in den selben MOF-Kristalliten führt zu einer erzwungenen räumlichen Nähe, welche durch einen synergistischen Effekt die gesteigerte katalytische Aktivität auslösen könnte. Das EDX-Mapping des bimetallichen Ni/[Ir]@MIL-101 Photokatalysators zeigte sowohl für den Photokatalysator, als auch für die Nickelpartikel, eine homogene Verteilung in den Kristalliten von MIL-101. Die PXRD-Messungen zeigten die erfolgreiche Reduktion des Nickelpräkursors zu porenkonformen Metallpartikeln. Der in dieser Arbeit vorgestellte Ni/[Ir]@MIL-101-Hybridkatalysator zeigt im Vergleich zu anderen, auf kommerziell erhältlichen Nickelverbindungen basierenden Katalysatorsystemen eine signifikant bessere katalytische Performance.



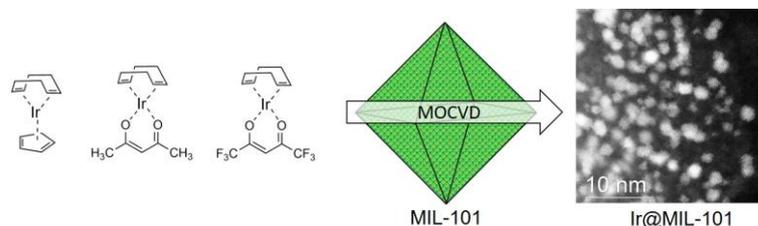


## 5. CONCLUSION

Metal-organic frameworks (MOFs) are built from metal nodes (SBU) connected by organic spacers (linker) and represent a class of crystalline, highly porous materials. The modular design allows an easy and effective way to vary the cavity sizes, -geometries and -apertures. MOFs owe an ever-expanding research interest over the past number of years to this fact. Especially its great variability can be used to address the challenging requirements concerning the use as support in heterogeneous catalysis. Furthermore, the high functionalizability, the high inner surface area as well as the good accessibility of the pores contribute to the great success of those materials in the field of heterogeneous catalysis.

Their porous structures allow the incorporation and stabilization of metallic nanoparticles inside the pores of MOFs. The deposition of a suitable metal precursor within the cavities, using the MOCVD method, eliminates several disadvantages of liquid-phase loading methods – for example, the precursor molecules do not compete with solvent molecules inside the pore. Due to this fact, high metal loadings as well as high control over the loading process can be achieved. In the present work, the loading of MIL-101 with a MOCVD precursor for the catalytic versatile metal Iridium was realized for the first time. The screening of different precursor materials led to an optimum in volatility, stability and reducibility towards to generation of pore size conform, metallic nanoparticles.

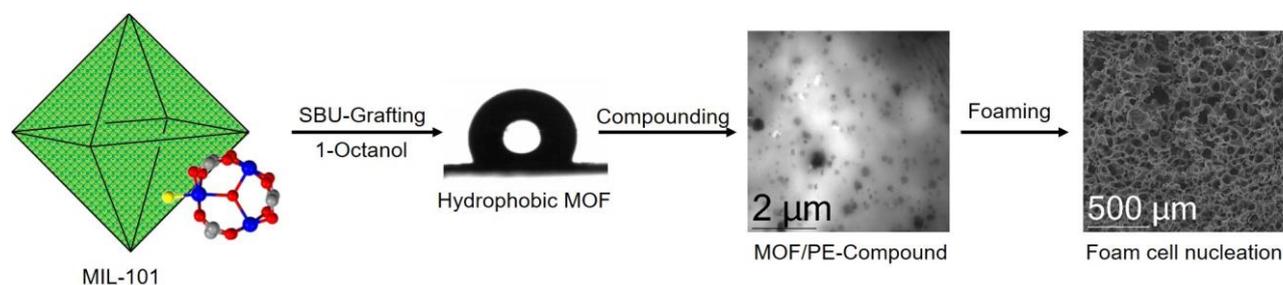
This novel material, denoted as Ir@MIL-101, was characterized by PXRD, HAADF-STEM, TEM, ICP-OES as well as nitrogen adsorption measurements. The reduction of multiple bonds and ketones as well as the dehydrogenation of alcohols gave an insight in the catalytic performance of this catalyst.



Catalysis involving metallic nanoparticles is highly active, yet the generation of selectivity profiles can often be realized easier using homogenous catalysts. Therefore, the immobilization of homogenous catalysts by SBU-grafting offers a great opportunity

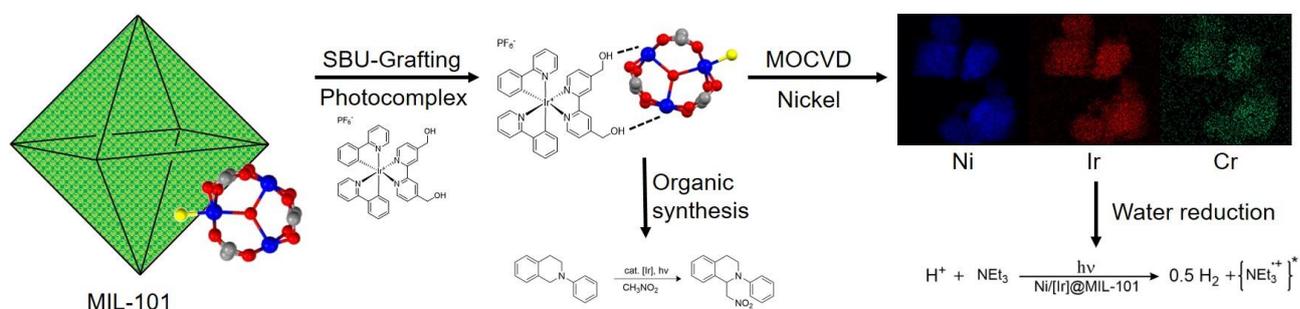
for the introduction of further catalytic functionalities within MOFs. The removal of auxiliary ligands at the SBUs of MIL-101 and the subsequent recoordination of the model substrate 1-octanol appeared to be an easy way of functionalization. By applying this concept, the specific macroscopic properties of MIL-101 can be modified. In a concrete example, the SBU-grafting with the aliphatic alcohol 1-octanol resulted in the hydrophobization of MIL-101, allowing the compatibilization with polyethylene in different concentrations. The distribution of MIL-101 particles within the polyethylene occurred to be quite homogenous. In the foaming application, the MOF revealed a positive effect as a foam cell nucleating agent. Those foams exhibit a higher density reduction as well as a more homogenous foam cell distribution and foam cell size distribution.

Considering the example of 1-octanol, the grafting of hydroxygroups turned out to be a suitable tool for the functionalization of MIL-101. Therefore, one ligand of a well-established photocatalyst was redesigned to incorporate hydroxy groups which were then grafted to free coordinations sites of the MOF. The subsequent synthesis of the photocatalyst inside the pores of MIL-101 was successfully proven by IR-spectroscopy. The photocatalytic activity of the resulting material (denoted as [Ir]@MIL-101) was demonstrated by aza-Henry reaction. This MOF-based photocatalyst was characterized using cyclic voltammetry and nitrogen adsorption measurements. After the functionalization the inner surface area of [Ir]@MIL-101 turned out to be over 1.000 m<sup>2</sup>/g.



In the last part of this work, the remaining inner surface was used to incorporate metallic nanoparticles inside the pores of the MOF additional to the photocatalyst. Therefore, we used the newly developed loading of iridium as well as the well-established MOCVD-loading of palladium, nickel and platinum. The catalytic activity of the photocatalyst combined with metallic nanoparticles within the same MOF, was investigated using the

water reduction reaction. The combination of platinum or nickel with [Ir]@MIL-101 showed increased hydrogen evolution rates. While Pt/[Ir]@MIL-101 showed a raised activity by about 35 %, the activity of the Ni/[Ir]@MIL-101 raised by 650 %. The localization of both catalysts in the same pores leads to a spatial proximity, which could be responsible for the increased activity, based on a synergistic effect. The bimetallic Ni/[Ir]@MIL-101 was characterized by PXRD and EDX-mapping, which showed a homogenous distribution within the MIL-101 crystallites for the photocatalyst as well as for the nickel particles. Furthermore, the successful reduction of the nickel precursor towards pore size conform metallic nanoparticles was proven. Ni/[Ir]@MIL-101 showed a significantly increased activity compared to catalysts based on commercial available catalysts.





## 6. EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1. MATERIAL UND METHODEN

Der Umgang mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Chemikalien erfolgte unter getrocknetem Argon (Ar 5.0) oder Stickstoff (N<sub>2</sub> 4.6) mittels Schlenktechnik oder in einer Glovebox. Nicht-halogenierte Lösemittel wurden über Natrium/Benzophenon, halogenierte über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und entgast. Deuterierte Lösemittel wurden von Euriso-Top Laboratories bezogen, destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Sämtliche Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

NMR-Spektren wurden an einem Varian INOVA300 (Protonenresonanzfrequenz 300 MHz) gemessen. Chemische Verschiebungen wurden in ppm relativ zum Lösemittelsignal, Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

GC-Analysen von Lösungen wurden an einem Agilent Technologies 6850N, ausgestattet mit einer Marcherey-Nagel Optima17 Säule (Länge 30m, Durchmesser 320 µm, 0,25µm Schichtdicke) und einem FID-Detektor, gemessen. GC-Analysen von Gasen wurden an einem Agilent Technologies 6890N, ausgestattet mit einer Agilent „Plot and Molsieve“-Säule (Länge 30m, Durchmesser 320 µm, 0,25µm Schichtdicke) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor unter Verwendung von Argon 5.0 als Trägergas gemessen. GC-MS-Analysen wurden an einem Agilent Technologies 7890A/MSD5975C, ausgestattet mit einer Agilent HP-5-Säule (Länge 30m, Durchmesser 320 µm, 0,25µm Schichtdicke) gemessen. Für gasförmige Proben wurde eine geeignete Menge Methan, für flüssige Proben eine geeignete Menge *n*-Dodecan, als interner Standard zugegeben.

Einkristallstrukturanalysen wurden an einem STOE IPDS-II oder einem STOE Stadvari Diffraktometer [ $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$ ], ausgestattet mit einer Oxford Cryostream Einheit gemessen. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit SIR97<sup>[59]</sup>, SHELXL2014<sup>[60]</sup>, WinGX<sup>[61]</sup> und Mercury 3.9<sup>[62]</sup> durchgeführt.

Pulverdiffraktogramme wurden an einem STOE STADI-P-Diffraktometer [ $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,54178 \text{ \AA}$ ], in  $\Theta$ -2 $\Theta$ -Geometrie mittels positionsensitivem Detektor gemessen. Die Proben wurden hierzu fein gemörsert, unter Schutzgas in Glaskapillaren (Markröhrchen, Firma Hilgenberg, Spezialglas No. 10, Durchmesser 0,7 mm) gefüllt und abgeschmolzen.

FTIR-Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre an einem Agilent Technologies Cary 630 FTIR-Spektrometer, ausgestattet mit einer Diamant-ATR-Einheit gemessen.

CHN-Analysen wurden an einem Elementar Vario EL III in Zinnschiffchen gemessen. Als Standard wurde Acetanilid verwendet.

Pulverförmige Proben wurden zur Analyse am TEM mit wenig Chloroform für fünf Minuten im Ultraschallbad suspendiert und anschließend 2  $\mu\text{L}$  der Suspension auf ein Kupfergitter der Firma Electron Microscopy Service, welches mit einem Kohlenstofffilm (CF200-Cu) oder einem Kohlenstoffnetz (LC200-Cu) versehen ist, getropft. Festkörperproben wurden mittels Ultramicrotomie geschnitten und ebenfalls auf Kupfergittern mit Kohlenstofffilm aufgebracht. TEM-Aufnahmen wurden an einem Zeiss LEO922o mit 200kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. HRSTEM-Aufnahmen und ortsaufgelöste EDX-Aufnahmen wurden an einem JEOL ARM200F bei 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. REM-Aufnahmen wurden an einem Jeol JSM-6510 bei einer Beschleunigungsspannung von 10kV aufgenommen. Proben zur REM-Analyse wurden kryogebrochen und mit Gold besputtert.

Zur thermogravimetrischen Analyse wurden 8-12 mg der zu untersuchenden Substanz in einen 40  $\mu\text{L}$  Aluminiumoxidtiegel gefüllt, mit einem Deckel abgedeckt und anschließend an einer Mettler TGA/SDTA 85 im Bereich von 30-450  $^{\circ}\text{C}$  mit einer konstanten Heizrate von 5  $^{\circ}\text{C}$  pro Minute unter Stickstoff oder Luftatmosphäre gemessen.

UV/Vis-Spektren von Lösungen wurden an einem Agilent Cary 60 Spektrometer gemessen. DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy)-Spektren von Festkörpern wurden an einem Agilent Technologies Cary 300, ausgestattet mit einer Ulbrichtkugel im Bereich 200 bis 800 nm gemessen.

Stickstoffabsorptionsisothermen wurden bei -196  $^{\circ}\text{C}$  an einem Quantachrome Nova 2000e gemessen. Spezifische Oberflächen wurden unter Verwendung des  $p/p_0$ -Bereiches von 0.05 – 0.30 berechnet. Spezifische Porenparameter wurden durch DFT-Berechnungen (Stickstoff auf Silica, bei -196  $^{\circ}\text{C}$ , zylinderförmige Poren, NLDFT-Gleichgewichtsmodell) bestimmt.

Zur Elementaranalyse durch ICP-OES wurden typischerweise 20 mg Probensubstanz mit 3 mL  $\text{HNO}_3$  und 1 mL  $\text{HCl}$  in einem Teflonbehälter in einer Mikrowelle aufgeschlossen.

Die Probenlösung wurde 1:750 verdünnt und in einem Perkin-Elmer Optima gegen einen internen Yttrium-Standard gemessen.

Polymerblendbatches wurden an einem Thermo Fischer Process 11 unter Abkühlung im Wasserbad hergestellt und anschließend granuliert.

Charpy-Schlageigenschaften wurden nach ISO 179-2 an einem Kerbschlaghammer des Typs RKP5113 der Firma Zwick/Roell aufgenommen.

Zugversuche wurden an einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick/Roell nach ISO527 durchgeführt.

DMA-Messungen wurden an einem Gabo Eplexor 500N bei einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt.

Dichtereduktion wurde nach der Auftriebsmethode bei einer Temperatur von 25 °C gemessen.

Thermogravimetrische Analysen gekoppelt mit Infrarotspektroskopie wurden an einem Mettler-Toledo TGA/SDA 851e mit direkt angeschlossenem Nicolet Nexus 470 FTIR-Spektrometer unter Stickstoffatmosphäre und einer Heizrate von 5 K/min von 30 bis 450 °C gemessen.

## 6.2. SYNTHESVORSCHRIFTEN

### 6.2.1. MIL-101 NACH TMAOH-METHODE

800 mg Chrom(III)nitrat nonahydrat, 332 mg Terephthalsäure und 10 ml einer wässrigen 0,05 M Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung werden in einen 23 ml-Tefloneinsatz für Hydrothermalautoklaven gegeben. Diese Einsätze werden in Autoklaven der Firma Parr gegeben und anschließend fest verschlossen. Alternativ wurde ein 125 ml fassender Autoklav mit der fünffachen Menge beschickt. Die Autoklaven wurden im Muffelofen innerhalb von einer Stunde auf 180 °C erwärmt, diese Temperatur für 24 Stunden gehalten und anschließend langsam, innerhalb von 12 Stunden auf RT abgekühlt.

Mit einer Glasfritte der Porösität 3 wird die überschüssige, auskristallisierte Terephthalsäure abgetrennt. Die grüne Suspension wird mittels Büchnertrichter (Rotilabo Rundfilter, Typ 115A, Filtrationsgeschwindigkeit 180s, Rückhaltebereich 2-3 µm) filtriert. Der grüne Rückstand wird ca. 4 Stunden an Luft getrocknet, anschließend vom Filter entfernt und im Hochvakuum ( $10^{-4}$  mbar) bei 90 °C für 24 Stunden getrocknet.

### 6.2.2. ( $\eta^3$ -ALLYL)( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)PALLADIUM(II)

2,5 g (6,8 mmol) Allylpalladium(II)chlorid-Dimer werden in 50 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend werden 1,22 g (13,6 mmol) Cyclopentadienyl-Natrium(I) in 10 ml trockenem THF gelöst und tropfenweise zu der Allylpalladium(II)chlorid-Dimer-Lösung gegeben. Die Mischung wird bei -78 °C für 30 Minuten gerührt, anschließend auf RT erwärmt und weitere 30 Minuten bei RT gerührt.

Im Anschluss wird das THF vorsichtig im Vakuum entfernt, der rot-braune Niederschlag in 20 ml abs. Hexan gelöst und das entstandene NaCl durch eine Umkehrfritte abgetrennt. Der Rückstand wird drei weitere Male mit je 20 ml abs. Hexan gewaschen. Das Hexan wird vorsichtig im Vakuum entfernt.

Es bleiben rot-braune, licht-, wasser- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle zurück. Da Zersetzung bei RT möglich ist, werden die Kristalle bei -30 °C unter Lichtausschluss gelagert.

**Ausbeute:** 2,080 g (9,812 mmol; 71,9 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  = 5.23 (s, 5H, Cp), 4.47 (m, 1H, CH), 3.11 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6.1 Hz), 1.74 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 10.8 Hz)

### 6.2.3.(1,5-CYCLOOCTADIENE)( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)IRIDIUM(I)

250 mg Bis(1,5-Cyclooctadiene)diiridium(I)dichlorid (0,744 mmol) werden in 2 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird langsam eine Lösung von 65 mg (0,744 mmol) (Cyclopentadienyl)natrium(I) in 1 mL trockenem THF mittels Spritzenpumpe zugetropft. Die Lösung wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 Stunden gerührt. Anschließend wird das THF im Vakuum entfernt, in 4 mL Hexan gelöst und der weiße Rückstand durch Filtration entfernt. Das Hexan wird anschließend im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand bei 90 °C und 10<sup>-3</sup> mbar sublimiert.

**Ausbeute:** 0,110 g (0,297 mmol; 40,2 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  = 5.18 (s, 5H, Cp), 3.56 (s, 4H, COD), 2.02 (m, 4H, COD), 1.90 (m, 4H, COD)

### 6.2.4.(1,5-CYCLOOCTADIENE)(ACETYLACETONATO)IRIDIUM(I)

1,00 g Bis(1,5-Cyclooctadiene)diiridium(I)dichlorid (1,49 mmol) und 420 mg Natrium(I)Acetylacetonat hydrat (3,00 mmol) werden unter Schutzgas mit 10 mL trockenem Diethylether versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wird der Ether im Vakuum entfernt und die Substanz bei 90 °C / 10<sup>-3</sup> mbar aus dem Rückstand sublimiert.

**Ausbeute:** 0,982 g (2,46 mmol; 82 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):**  $\delta$  = 5.52 (s, 1H, CH), 3.96 (s, 4H, COD), 2.24 (m, 4H, COD), 2.00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 4H, COD)

### 6.2.5. (1,5-CYCLOOCTADIENE)(HEXAFLUOROACETYLACETONATO) IRIDIUM(I)

0,75 g Bis(1,5-Cyclooctadiene)diiridium(I)dichlorid (2,23 mmol) und 1,05 g Natrium(I)hexafluoroacetylacetonat (4,56 mmol) werden unter Schutzgas mit 15 mL trockenem Diethylether versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wird der Diethylether im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan gelöst, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und dreimal mit 10 mL Hexan gewaschen. Die dunkelrote Lösung wird eingengt und im Tiefkühlschrank kristallisiert.

**Ausbeute:** 1,3 g (2,54 mmol, 57 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  = 6.36 (s, 1H, CH), 4.29 (s, 4H, COD), 2.24 (m, 4H, COD), 1.65 (m, 4H, COD)

### 6.2.6. DIMETHYL[2,2'-BIPYRIDINE]-4,4'-DICARBOXYLATE

4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine (488 mg, 2 mmol) werden in Methanol (80 mL, 2 mol) gelöst und mit fünf Tropfen 96 % Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wird für 20 h unter Rückfluss gekocht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Lösung wird auf 100 ml Wasser geschüttet und der pH-Wert mit NaOH-Lösung vorsichtig auf 8 eingestellt. Anschließend wird dreimal mit 100 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abrotiert.

**Ausbeute:** 467 mg (1,72 mmol, 86 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  = 8.96 (s, 2H, pyr-3-CH), 8.87 (d, 2H, pyr-6-CH, J = 4.7 Hz), 7.91 (d, 2H, pyr-5-CH, J = 4.7 Hz), 4.02 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>)

### 6.2.7. [2,2'-BIPYRIDINE]-4,4'-DIYLDIMETHANOL

Diethyl-[2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylat (467 mg; 1,72 mmol, 1 eq) werden in einer Mischung aus 2 mL Methanol und 50 mL DCM gelöst. Anschließend wird NaBH<sub>4</sub> (519 mg, 13,7 mmol, 8 eq) zugegeben und das Gemisch für 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird erneut NaBH<sub>4</sub> (519 mg, 13,7 mmol, 8 eq) zugegeben und erneut für 20 h am Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Wasser gelöst und dreimal mit je 100 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Produkt bleibt als weißer, kristalliner Feststoff zurück.

**Ausbeute:** 263 mg (1,22 mmol, 71 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (Methanol-d<sub>4</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  = 8.58 (d, 1H, pyr-6-CH, J = 5.05 Hz), 8.26 (s, 2H, pyr-3-CH), 7.43 (d, 2H, pyr-5-CH, J = 5.05 Hz), 4.74 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (Methanol-d<sub>4</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  = 157.34, 154.45, 150.30, 122.82, 120.31, 63.74

### 6.2.8. [( $\mu$ -CHLORO)(DIPHENYLPYRIDIN)IRIDIUM(III)DIMER

Unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss wird IrCl<sub>3</sub> (256 mg, 0,91 mmol) in einer Mischung aus 3 mL Wasser und 18 mL 2-Ethoxyethanol gelöst. Anschließend wird 2-Phenylpyridin (255  $\mu$ L, 1,78 mmol, 2,2 eq) zugegeben für 20 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird zweimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen, der gelbe Feststoff mittels Büchnertrichter abfiltriert und erneut mit ca. 20 mL Diethylether gewaschen. Der gelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

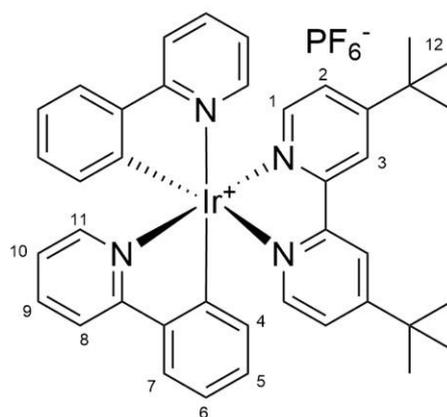
**Ausbeute:** 327 mg (0.434 mmol, 53 %)

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):**  $\delta = 9.25$  (d,  $J = 5.82$  Hz, 1 H),  $7.88$  (d,  $J = 8.09$  Hz, 1 H),  $7.74$  (t,  $J = 7.70$  Hz, 1 H),  $7.49$  (d,  $J = 7.72$  Hz, 1 H),  $6.76$  (q,  $J = 7.61$  Hz, 2 H),  $6.57$  (t,  $J = 7.49$  Hz, 1 H),  $5.94$  (d,  $J = 7.72$  Hz, 1 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):**  $\delta = 168.53$ ,  $151.67$ ,  $145.33$ ,  $143.68$ ,  $136.13$ ,  $130.56$ ,  $129.08$ ,  $123.63$ ,  $122.09$ ,  $121.29$ ,  $118.36$

### 6.2.9. 4,4'-(DI-*TERT*-BUTYL-2,2'-BIPYRIDIN)BIS

#### (2-PHENYLPYRIDIN)IRIDIUM(III)HEXAFLUOROPHOSPHAT



[( $\mu$ -Chloro)(diphenylpyridin)Iridium(III)Dimer (100 mg, 0,093 mmol, 1 eq) werden in einer Mischung aus Wasser (1 mL) und 2-ethoxyethanol (3 mL) gelöst und anschließend 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (50 mg, 0,186 mmol, 2 eq.) zugegeben. Die Mischung wird unter Rückfluss für 20 Stunden erhitzt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird eine Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (1 g, 6,13 mmol, 66 eq. in 10 ml Wasser) zugegeben und der dabei ausfallende, gelbe Niederschlag mit einem Büchnertrichter abfiltriert. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 146 mg (0,160 mmol, 86 %)

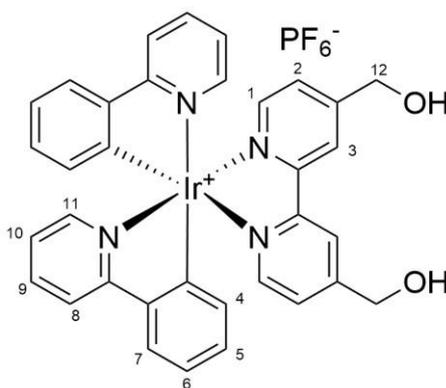
**$^1\text{H-NMR}$  (Methanol- $d_4$ , 500 MHz):**  $\delta = 8.9$  (d, 2H, CH-1,  $J = 4.83$  Hz),  $8.28$  (dd, 2H, CH-11,  $J = 8.33$ ,  $1.42$  Hz),  $8.04$  (d, 2H, CH-2,  $J = 4.83$  Hz),  $7.98$  (dt, 2H, CH-10,  $J = 8.44$ ,  $0.7$  Hz),  $7.92$  (dd, 2H, CH-5,  $J = 8.0$ ,  $1.1$  Hz),  $7.83$  (d, 2H, CH-7,  $J = 4.43$  Hz),  $7.74$  (dd, 2H, CH-2,  $J = 4.83$  Hz),  $7.15$  (dt, 2H, CH-9,  $J = 8.44$ ,  $0.7$  Hz),  $7.06$  (dt, 2H, CH-4,  $J =$

5.0, 1.4 Hz), 6.99 (dt, 2H, CH-6,  $J = 8.0, 1.4$  Hz), 6.37 (dd, 2H, CH-8,  $J = 7.7, 1.0$  Hz), 1.44 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>-12)

**<sup>13</sup>C-NMR (Methanol-d<sub>4</sub>, 125 MHz):**  $\delta = 168.2, 164.6, 155.9, 150.8, 149.3, 144.3, 139.0, 131.9, 130.5, 125.5, 124.9, 123.7, 122.9, 122.6, 120.0, 35.8, 29.9$

### 6.2.10.(2,2'-BIPYRIDINE-4,4'-DIYLDIMETHANOL) BIS

#### (2-PHENYLPYRIDIN) IRIIDIUM(III) HEXAFLUOROPOSPHAT



[( $\mu$ -Chloro)(diphenylpyridin)Iridium(III)Dimer (100 mg, 0,093 mmol, 1 eq) werden in einer Mischung aus Wasser (1 mL) und 2-ethoxyethanol (3 mL) gelöst und anschließend 2,2'-bipyridin-4,4'-diyldimethanol (40 mg, 0,186 mmol, 2 eq.) zugegeben. Die Mischung wird unter Rückfluss für 20 Stunden erhitzt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird eine Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (1 g, 6,13 mmol, 66 eq. in 10 ml Wasser) zugegeben und der dabei ausfallende, orange Niederschlag mit einem Büchnertrichter abfiltriert. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 141 mg (0,164 mmol, 88 %)

**<sup>1</sup>H-NMR (Methanol-d<sub>4</sub>, 500 MHz):**  $\delta = 8.61$  (d, 2H, CH-1,  $J = 4.83$  Hz), 7.82 (dd, 2H, CH-11,  $J = 8.33, 1.42$  Hz), 7.77 (d, 2H, CH-2,  $J = 4.83$  Hz), 7.73 (dt, 2H, CH-10,  $J = 8.44, 0.7$  Hz), 7.67 (dd, 2H, CH-5,  $J = 8.0, 1.1$  Hz), 7.61 (d, 2H, CH-7,  $J = 4.43$  Hz), 7.47 (dd, 2H, CH-2,  $J = 4.83$  Hz), 7.28 (dt, 2H, CH-9,  $J = 8.44, 0.7$  Hz), 6.97 (dt, 2H, CH-4,  $J =$

5.0, 1.4 Hz), 6.85 (dt, 2H, CH-6, J = 8.0, 1.4 Hz), 6.24 (dd, 2H, CH-8, J = 7.7, 1.0 Hz), 4.84 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>-12)

**<sup>13</sup>C-NMR (Methanol-d<sub>4</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  = 168.2, 164.6, 155.9, 150.8, 149.3, 144.3, 139.0, 131.9, 130.5, 125.5, 124.9, 123.7, 122.9, 122.6, 120.0, 65.9

### 6.2.11. GENERIERUNG VON FREIEN KOORDINATIONSSTELLEN IN MIL-101

In einem typischen Experiment werden 500 mg MIL-101 bei 150 °C / 10<sup>-5</sup> mbar für 12 Stunden gerührt. Das hierbei leicht dunkel verfärbte Pulver wird unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gehandhabt und als CUS@MIL-101 bezeichnet.

### 6.2.12. KOORDINATION VON ALIPHATISCHEN ALKOHOLEN

Die Gasphasenbeladung von aliphatischen Alkoholen wurde in einer eigens angefertigten Apparatur durchgeführt (Abbildung 51). Typischerweise wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss 200-300 mg CUS@MIL-101 auf einer Fritte platziert und der aliphatische Alkohol in einem unterhalb der Fritte angebrachten Gefäß platziert. Anschließend wurde das Gefäß verschlossen. Anschließend wurde der Alkohol unter Temperaturerhöhung im Vakuum verdampft. Um eine homogene Beladung gewährleisten zu können wurde die Apparatur mehrmals vorsichtig geschwenkt.

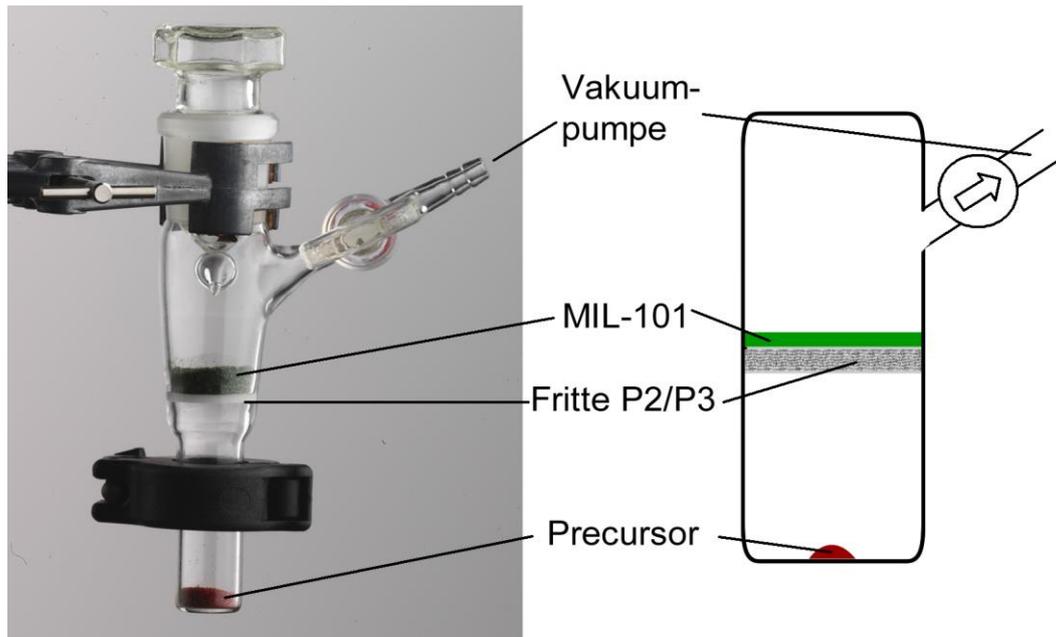


Abbildung 51: Foto und Schematische Darstellung der zur Gasphasenbeladung verwendeten Apparatur.

### 6.2.13. SYNTHESE VON (2,2'-BIPYRIDINE-4,4'-DIYLDIMETHANOL) BIS(2-PHENYLPYRIDIN)@MIL-101

In einem typischen Experiment wurde (2,2'-bipyridin)-4,4'-diyldimethanol (21,6 mg, 0,1 mmol) in 8 mL trockenem 1,2-Dichlorethan gelöst. Zu der Lösung wurde CUS@MIL-101 (400 mg) gegeben und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird mittels Büchnertrichter abfiltriert, dreimal mit trockenem 1,2-Dichlorethan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### 6.2.14. SYNTHESE VON (2,2'-BIPYRIDINE-4,4'-DIYLDIMETHANOL) BIS(2-PHENYLPYRIDIN) IRIDIUM(III) HEXAFLUORO- PHOSPHAT@MIL-101

(2,2'-Bipyridine-4,4'-diyldimethanol)@MIL-101 (420 mg) werden in 8 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss [( $\mu$ -Chloro)bis(phenylpyridin)Iridium(III)Dimer (53,6 mg, 0,05 mmol) zugegeben und für 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Der Feststoff wird mittels Büchnertrichter abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet.

Amminoumhexafluorophosphat (1 g, 6,13 mmol) wird in 10 mL Wasser gelöst und der getrocknete Feststoff zugegeben, für 10 Minuten gerührt, anschließend mittels Büchnertrichter abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

#### 6.2.15. MOCVD-BASIERTE BELADUNG VON MIL-101

In einem typischen Experiment wurde eine entsprechende Menge des zu beladenden MOFs auf einer Fritte einer eigens angefertigten Beladungsapparatur platziert (Abbildung 51). Im darunter angebrachten Glasgefäß wurde der entsprechende Präcursor vorgelegt und unter den entsprechenden Bedingungen verdampft. Das mit Präcursor beladene MOF wird in einem Glasgefäß in einem Hochdruckautoklaven der Firma Parr unter den angegebenen Druck und Temperaturen zu den entsprechenden Metallpartikeln reduziert.

#### 6.2.16. N-PHENYL-1,2,3,4-TETRAHYDROISOCHINOLIN-DERIVATE

Kupfer(Diodid (200 mg, 1,05 mmol) und Kaliumphosphat (4,25 g, 20 mmol) werden in ein Schlenkrohr gegeben und evakuiert. Anschließend werden trockenes und entgastes 2-propanol (10 mL), Ethylenglycol (1,1 mL, 20 mmol), 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (2 mL, 15,8 mmol) und das entsprechende Iodbenzolderivat (10 mmol) zugegeben. Die Mischung wird auf Rückflusstemperatur (90 °C) erhitzt und für 24 Stunden gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wurden 40 mL Wasser

zugegeben und dreimal mit 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nachdem das Lösemittel entfernt wurde, wird der Rückstand mittels Säulenchromatographie über Silica aufgereinigt (Pentan : EtOAc = 20:1,  $R_f = 0,33$ )

### 6.2.17. AKZEPTORFREIE DEHYDRIERUNG VON ALKOHOLEN

In einem typischen Experiment werden 10 mg Ir@MIL-101, 1-Phenylethanol (363  $\mu\text{L}$ , 3 mmol) und Dodecan (100  $\mu\text{L}$ , 0,44 mmol) in ein 25 mL Glasdruckrohr der Firma ACE Glas gegeben. Das Rohr wird mit einem Argonstrom gespült und verschlossen. Unter Druckausgleich wird das Gemisch bei 130 °C im Ölbad gerührt. Nach 20 Stunden wird die Reaktionsmischung im Wasserbad abgekühlt, der Katalysator mittels Zentrifugation (7.000 rpm, 7 min) abgetrennt und die überstehende Lösung mittels GC analysiert.

### 6.2.18. HYDRIERUNG VON ALKENEN, ALKIN UND KETONEN

In einen Glaseinsatz werden 2 mg Ir@MIL-101 sowie Alken, Alkin oder Keton (beispielsweise 350  $\mu\text{L}$  (3 mmol) Acetophenon) gegeben. Der Glaseinsatz wird in einem 300 mL-Autoklaven der Firma Parr platziert. Der Autoklav wird verschlossen, mit Wasserstoff gespült und mit einem Druck von 5 bar Wasserstoff beschickt. Anschließend wird der Autoklav auf 30 °C geheizt und gerührt.

Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wird der Autoklav geöffnet, die Reaktionsmischung mit Dodecan (100  $\mu\text{L}$ , 0,44 mmol) versetzt und der Katalysator mittels Zentrifugation abgetrennt. Die überstehende Lösung wird mittels GC analysiert.

### 6.2.19. AZA-HENRY-REAKTION

In einem typischen Experiment werden Ir(dtbbpy)(ppy)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (1,83 mg, 0,002 mmol), N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (24,57 mg, 0,1 mmol) und Nitromethan (1 mL, 18,6 mmol) in ein 10 mL-Schlenkrohr gefüllt. Das unverschlossene Schlenkrohr wird anschließend im Abstand von 15 cm vor eine blaue LED (50 W, Peakwellenlänge 470 nm) gerührt. Die Temperatur wird mittels Ventilator auf Raumtemperatur gehalten.

Proben mit heterogenem Katalysator werden bei 7.000 rpm für 7 Minuten zentrifugiert, die überstehende Lösung abgetrennt und das übrige Nitromethan im Vakuum entfernt. Anschließend werden 50 µL Acetonitril zugegeben. Der Rückstand wird in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und der Umsatz mittels NMR bestimmt.

Für Recyclisierbarkeitstest wird der heterogene Katalysator ebenfalls abzentrifugiert, zweimal mit frischem Nitromethan und anschließend mit trockenem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Katalysator erneut eingesetzt.

### 6.2.20. WASSERREDUKTIONSKATALYSE

In einem typischen Experiment werden 8 mg [Ir]@MIL-101-Katalysator in einem Schlenkrohr vorgelegt. Anschließend wird das Gefäß mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Argon befüllt. Anschließend werden entgastes THF (1000 µL), Wasser (100 µL, 5,55 mmol) und Triethylamin (100 µL, 0,721 mmol) zugegeben. Der Gasphase werden mittels gasdichter Spritze 500 µL Methan zugesetzt. Das Schlenkrohr wird vor einer blauen LED (50 W, Peakwellenlänge 470 nm) gerührt und die Temperatur mittels Ventilator auf Raumtemperatur gehalten.

Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden werden 500 µL Gasvolumen aus der Gasphase über dem Reaktionsgemisch entnommen und ohne weitere Aufarbeitung mittels GC analysiert.

## 7. LITERATUR

- [1] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994** 369, 727–729; b) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989** 111, 5962–5964.
- [2] O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, *Nature* **1999** 402, 276–279.
- [3] S. Kaskel, *Nachr. Chem.* **2005** 53, 394–399.
- [4] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002** 295, 469–472.
- [5] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, *Chem. Soc. Rev.* **2014** 43, 5561–5593.
- [6] M.-X. Wu, Y.-W. Yang, *Adv. Mater.* **2017**, 1606134.
- [7] A. Alshammari, Z. Jiang, K. E. Cordova in *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications* (Ed.: W. Cao), InTech, (2016).
- [8] K. P. Reis, V. K. Joshi, M. E. Thompson, *J. Catal.* **1996** 161, 62–67.
- [9] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006** 35, 583–592.
- [10] A. Aijaz, Q. Xu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014** 5, 1400–1411.
- [11] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005** 44, 6237–6241.
- [12] 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.* **2008** 47, 4144–4148.
- [13] Seo, Whang, Lee, Jun, Oh, Jeon, Kim, *Nature* **2000** 404, 982–986.
- [14] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127, 8940–8941.
- [15] C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007** 46, 1075–1078.
- [16] C. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011** 133, 4232–4235.
- [17] a) C. Wang, D. Liu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013** 135, 13222–13234; b) C. Wang, D. Liu, Z. Xie, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2014** 53, 1331–1338; c) T. Zhang, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2014** 43, 5982–5993.
- [18] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011** 133, 13445–13454.

- [19] T. Irrgang, D. Friedrich, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011** *50*, 2183–2186.
- [20] a) B. Blank, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2010** *132*, 924–925; b) B. Blank, S. Michlik, R. Kempe, *Chem. - Eur. J.* **2009** *15*, 3790–3799; c) S. Ruch, T. Irrgang, R. Kempe, *Chem. - Eur. J.* **2014** *20*, 13279–13285.
- [21] a) N. Deibl, K. Ament, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015** *137*, 12804–12807; b) T. Hille, T. Irrgang, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017** *56*, 371–374; c) S. Michlik, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2013** *5*, 140–144; d) S. Michlik, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013** *52*, 6326–6329.
- [22] a) D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Kempe, *Nat. Commun.* **2016** *7*, 13201; b) D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Huehne, W. Mader, G. Motz, R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014** *4*, 4188–4192.
- [23] H. Kim, H. Chun, G.-H. Kim, H.-S. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.* **2006** *101*, 2759–2761.
- [24] S. Proch, J. Hermannsdörfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, *Chem. - Eur. J.* **2008** *14*, 8204–8212.
- [25] a) F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008** *130*, 6119–6130; b) Y. K. Park, S. B. Choi, H. J. Nam, D.-Y. Jung, H. C. Ahn, K. Choi, H. Furukawa, J. Kim, *Chem. Commun.* **2010** *46*, 3086–3088; c) M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. van Tendeloo, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** *2010*, 3701–3714.
- [26] J. Hermannsdörfer, R. Kempe, *Chem. - Eur. J.* **2011** *17*, 8071–8077.
- [27] J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Q. Albuquerque, S. Kümmel, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2012** *124*, 11640–11644.
- [28] J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Q. Albuquerque, S. Kümmel, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012** *51*, 11473–11477.
- [29] J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, R. Kempe, *Chem. - Eur. J.* **2013** *19*, 13652–13657.
- [30] D. Tilgner, M. Friedrich, J. Hermannsdörfer, R. Kempe, *ChemCatChem* **2015** *7*, 3916–3922.
- [31] M. Zahmakiran, *Dalton Trans.* **2012** *41*, 12690–12696.

- [32] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006** *103*, 10186–10191.
- [33] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005** *309*, 2040–2042.
- [34] Natl. Bur. Stand. (U.S.), *Circ.* 539, **IV**, 9, (1955).
- [35] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995** *378*, 703–706.
- [36] C. K. Brozek, M. Dincă, *Chem. Soc. Rev.* **2014** *43*, 5456–5467.
- [37] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012** *335*, 1606–1610.
- [38] A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006** *128*, 3218–3227.
- [39] A. Vimont, H. Leclerc, F. Maugé, M. Daturi, J.-C. Lavalley, S. Surblé, C. Serre, G. Férey, *J. Phys. Chem. C* **2007** *111*, 383–388.
- [40] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007** *129*, 2607–2614.
- [41] a) A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009** *131*, 8784–8786; b) H. Jo, W. R. Lee, N. W. Kim, H. Jung, K. S. Lim, J. E. Kim, D. W. Kang, H. Lee, V. Hiremath, J. G. Seo et al., *ChemSusChem* **2017** *10*, 541–550; c) X. Huang, J. Lu, W. Wang, X. Wei, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.* **2016** *371*, 307–313; d) L.-J. Li, P.-Q. Liao, C.-T. He, Y.-S. Wei, H.-L. Zhou, J.-M. Lin, X.-Y. Li, J.-P. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015** *3*, 21849–21855; e) C. Chen, J. Kim, W.-S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.* **2014** *31*, 1919–1934; f) S.-N. Kim, S.-T. Yang, J. Kim, J.-E. Park, W.-S. Ahn, *CrystEngComm* **2012** *14*, 4142; g) J. G. Vtillo, M. Savonnet, G. Ricchiardi, S. Bordiga, *ChemSusChem* **2011** *4*, 1281–1290.
- [42] M. Wickenheisser, F. Jeremias, S. K. Henninger, C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta* **2013** *407*, 145–152.
- [43] B. B. Saha, I. I. El-Sharkawy, T. Miyazaki, S. Koyama, S. K. Henninger, A. Herbst, C. Janiak, *Energy* **2015** *79*, 363–370.
- [44] A. M. Ploskonka, J. B. DeCoste, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017** *9*, 21579–21585.

- [45] a) Z.-Y. Gu, X.-P. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010** *49*, 1477–1480; b) N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *Adv. Synth. Catal.* **2010** *352*, 2943–2948.
- [46] a) Y. Lin, H. Chen, C.-M. Chan, J. Wu, *Macromolecules* **2008** *41*, 9204–9213; b) Y. Lin, H. Chen, C.-M. Chan, J. Wu, *Polymer* **2010** *51*, 3277–3284.
- [47] P. Mahata, G. Madras, S. Natarajan, *J. Phys. Chem. B* **2006** *110*, 13759–13768.
- [48] a) M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena, H. Garcia, *Chem. - Eur. J.* **2007** *13*, 5106–5112; b) J.-J. Du, Y.-P. Yuan, J.-X. Sun, F.-M. Peng, X. Jiang, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, J.-F. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **2011** *190*, 945–951; c) K. G. M. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. de Vos, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013** *135*, 14488–14491; d) F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2007** *111*, 80–85.
- [49] M. Müller, X. Zhang, Y. Wang, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2009**, 119–121.
- [50] a) S. Abedi, A. Morsali, *ACS Catal.* **2014** *4*, 1398–1403; b) Y. Hu, Z. Huang, L. Zhou, D. Wang, G. Li, *J. Sep. Sci.* **2014** *37*, 1482–1488; c) R. Li, J. Hu, M. Deng, H. Wang, X. Wang, Y. Hu, H.-L. Jiang, J. Jiang, Q. Zhang, Y. Xie et al., *Adv. Mater.* **2014** *26*, 4783–4788.
- [51] D. Tilgner, R. Kempe, *Chem. - Eur. J.* **2017** *23*, 3184–3190.
- [52] a) Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012** *51*, 3364–3367; b) J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2014** *50*, 3786–3788.
- [53] X. Yu, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2015** *51*, 9880–9883.
- [54] Y. Quan, Q.-Y. Li, Q. Zhang, W.-Q. Zhang, H. Lu, J.-H. Yu, J. Chen, X. Zhao, X.-J. Wang, *RSC Adv.* **2016** *6*, 23995–23999.
- [55] Z. Zuo, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science* **2014** *345*, 437–440.
- [56] a) F. R. Petronijević, M. Nappi, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013** *135*, 18323–18326; b) L. Chu, C. Ohta, Z. Zuo, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014** *136*, 10886–10889; c) J. A. Terrett, M. D. Clift, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014** *136*, 6858–6861.
- [57] Z. Zuo, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014** *136*, 5257–5260.

- [58] A. G. Condie, J. C. González-Gómez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010** *132*, 1464–1465.
- [59] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999** *32*, 115–119.
- [60] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015** *71*, 3–8.
- [61] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012** *45*, 849–854.
- [62] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008** *41*, 466–470.

## 8. LISTE EIGENER PUBLIKATIONEN

1. J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Q. Albuquerque, S. Kümmel, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11473–11477.  
J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Q. Albuquerque, S. Kümmel, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 11640–11644.
2. J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13652–13657.
3. D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Hühne, W. Mader, G. Motz, R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 4188–4192.
4. J.-K. Ewert, C. Denner, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe, *Nanomaterials* **2015**, 5, 425–435.
5. J.-K. Ewert, D. Weingarth, C. Denner, M. Friedrich, M. Zeiger, A. Schreiber, N. Jäckel, V. Presser, R. Kempe, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 18906–18912.
6. D. Tilgner, M. Friedrich, J. Hermannsdörfer, R. Kempe, *ChemCatChem* **2015**, 7, 3916–3922.
7. S. Schwarz, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641, 2266–2271.
8. M. Irum, M. Zaheer, M. Friedrich, R. Kempe, *RSC Advances*, **2016**, 6, 10438 – 10441
9. S. M. Sachau, M. Zaheer, A. Lale, M. Friedrich, C. E. Denner, U. B. Demirci, S. Bernard, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15508 – 15512.
10. S. Fehn, M. Zaheer, C. E. Denner, M. Friedrich, R. Kempe, *New J. Chem.* **2016**, 40, 9252 – 9256
11. D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Kempe, *Nat. commun.* **2016**, 7, 13201.

## 9. DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer **Prof. Dr. Rhett Kempe** für die Bereitstellung des interessanten Themas, die stetige Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion und nicht zuletzt die gewährte Freiheit während der Bearbeitung meiner Dissertation.

Mein Dank gilt ebenfalls meinem Betreuer, Vorgänger, Laborkollegen und guten Freund **Dr. Justus Hermannsdörfer** für die nette Betreuung vieler Praktika, die Betreuung von Bachelor- und Masterarbeit, die Einarbeitung in das Promotionsthema, die Korrektur der vorliegenden Arbeit und die schöne Zeit gemeinsame Zeit am Lehrstuhl.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem langjährigen Laborkollegen und Mitstreiter auf dem Forschungsgebiet der MOFs **Dominic Tilgner** für die andauernde Diskussionsbereitschaft und die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Bei meinen Laborkollegen **Dr. Justus Hermannsdörfer, Dr. Adam Sobaczynski, Dr. Johannes Obenauf, Dominic Tilgner, Thomas Dietel, Andreas Gollwitzer, Dr. Muhammad Hafeez, Walter Kremnitz, Heidi Maisel, Simone Hoch** und **Mara Klarner** bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre im „Labor der Liebe“.

Vielen Dank auch an meine Bachelorstudenten **Theresa Schilling, Antonia Paar** und **Florian Guth**, sowie den zweiundzwanzig Praktikanten, welche ich während meiner Doktorarbeit betreut habe, für die meist angenehme Praktikumszeit sowie die tatkräftige Hilfe bei unterschiedlichen Projekten.

Den technischen Assistenten **Heidi Maisel, Anna Dietel, Sandra Keller, Simone Hoch** und **Walter Kremnitz** danke ich für die Entlastung bei täglichen Routinearbeiten im Labor. Ebenso danke ich der Sekretärin **Marlies Schilling** für die Unterstützung bei sämtliche Anträgen, Verträgen und Dienstreisen.

Dem akademischen Rat **Dr. Torsten Irrgang** danke ich für die ausdauernde Korrektur dieser Arbeit sowie für sämtliche wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Diskussionen während der letzten Jahre.

Allen anderen **ehemaligen und aktuellen Kollegen des Lehrstuhls ACII** sei für die gute Stimmung im Arbeitskreis und die vielen gemeinsamen Aktivitäten während der letzten Jahre gedankt.

Für die Messung der Pulverdiffraktogramme möchte ich mich bei **Bernd Putz** und **Florian Puchtler**, für die Cyclovoltametriemessungen bei **Tina Weller**, für die Röntgeneinkristallstrukturanalysen bei **Dr. Awal Noor** und für die Messung der HAADF-STEM und EDX-Mappings bei **Dr. Justus Hermannsdörfer** bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank den Kooperationspartnern **Bianca Fischer**, **Christoph Callsen** und **Prof. Dr. Volker Altstädt** vom Lehrstuhl für Polymerverarbeitung sowie **Dr. Linn Leppert**, **Sebastian Hammon** und **Prof. Dr. Stephan Kümmel** vom Lehrstuhl für Theoretische Physik IV.

Dem **BMBF**, der **Emil-Warburg-Stiftung** und dem **Deutsche Akademischen Austauschdienst** sei für die Gewährung eines PROMOS-Stipendiums, eines Forschungsstipendiums und eines Deutschlandstipendiums während meiner Ausbildung gedankt. Der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** sei für die Finanzierung meiner Dissertation im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB840 gedankt.

Bei **meinen Eltern Günter und Ingrid** bedanke ich mich für die ausdauernde Motivation und Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin **Anna** für die vielen gemeinsamen Jahre, ihre liebevolle Unterstützung sowie ihr vollstes Verständnis für die unmöglichsten Arbeitszeiten bedanken.

## **(EIDESSTATTLICHE) VERSICHERUNGEN UND ERKLÄRUNGEN**

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

*Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs 1 Satz 6 BayHSchG).*

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

*Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.*

(§ 8 Satz 2 Nr. 4 PromO Fakultät)

*Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –  
vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe  
noch künftig in Anspruch nehmen werde.*

(§ 8 Satz 2 Nr. 7 PromO Fakultät)

*Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung der Dissertation  
unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten  
Überprüfung unterzogen werden kann.*

(§ 8 Satz 2 Nr. 8 PromO Fakultät)

*Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen  
Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen  
Selbstkontrolle stattfinden können.*

Bayreuth, den 04.10.2017

Martin Friedrich