Metallorganische Gerüstsubstanzen für die selektive Adsorption und Katalyse

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von
cand. chem. Henrik Lund
geboren am 20.05.1983 Kühlungsborn

Rostock, August 2009

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2008 bis August 2009 am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

_____

Henrik Lund

Rostock, August 2009

Danksagung

Mein Dank gilt an erste Stelle Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und viele anregende Gespräche.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Dr. Jörg Harloff für die vielen Hinweise und Unterhaltungen, die Eigenschaft mich wieder auf den richtigen Weg zu lenken und das gute Verhältnis über die Laborarbeit hinaus bedanken.

Herrn Dr. Alexander Villinger danke ich für die aufwendigen Arbeiten an den Röntgenstrukturen und die Bereitschaft vieler meiner Fragen in diesem Themenbereich zu beantworten.

Außerdem danke ich Johannes für die Durchführung der Raman-Messungen, die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Verhältnis.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Eberhard Burkel für die Möglichkeit bedanken Pulverbeugung in seinem Arbeitskreis durchzuführen.

In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Eileen und Basti für die Einarbeitung in die Methodik und das Gerät für die Pulverbeugung. Ohne eure Hilfe wäre meine Arbeit in diesem Rahmen nicht möglich gewesen.

Ich danke den analytischen Abteilungen des Hauses und des LIKATs für die gute Zusammenarbeit.

Mein Dank gilt vielen Kommilitonen für die gemeinsame Zeit und gegenseitige Unterstützung im Verlauf des Studiums.

Ich möchte mich auch bei meinen Freunden bedanken, die mich während des Studiums begleitet haben.

Jenny, Dir danke ich für die schöne Zeit, für dein Verständnis und deine Geduld, die Du mir in der Diplomphase entgegengebracht hast. Ohne Dich wäre die Zeit nur halb so schön gewesen.

Meiner Familie, besonders meinen Eltern, möchte ich besonders für das Vertrauen, das Verständnis und die Unterstützung während des gesamten Studiums danken. Danke, dass Ihr mir dieses Studium ermöglicht habt.

Ich habe keine besondere Begabung,
sondern bin nur leidenschaftlich neugierig.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung 1

2. Grundlagen 3

2.1. Einteilung von porösen Materialien 3

2.2. Mikroporöse, anorganische Systeme 3

2.2.1. Silikate 3

2.2.2. Mikroporöse Phosphate 5

2.2.3. Mikroporöse Sulfide 5

2.3. Mikroporöse Hybridstrukturen 7

2.3.1. Einteilung 7

2.3.2. Metal-Organic Frameworks (MOFs) 8

2.3.3. Aufbau und Bausteine Metallorganischer Gerüste 9

2.4. Adsorption an Festkörpern aus der Gasphase 13

2.4.1. Einteilung, Charakteristik und Nomenklatur 13

2.4.2. Adsorptionsisothermen 13

2.5. Auswerten von Adsorptionsisothermen 15

2.5.1. Berechnung spezifischer Oberflächen 15

2.5.2. Porengrößenanalyse 18

2.6. Kinetik von Adsorptionsvorgängen 19

3. Ergebnisse und Diskussion 20

3.1. Darstellung und Charakterisierung verwendeter MOFs 20

3.1.1. Solvothermalsynthese 20

3.1.2. Auswahl verschiedener MOFs 21

3.1.3. Übertragen von Literatursynthesen 21

3.1.4. Syntheseparameter und Reproduzierbarkeit 22

3.1.4.1. IRMOF-8 22

3.1.4.2. IRMOF-10 24

3.1.4.3. Interpretation und Diskussion 26

3.2. MOFs als selektive Adsorbentien für die Aufbereitung von Biogas 28

3.2.1. Biogas-Herstellung und Zusammensetzung 28

3.2.2. Versuchsaufbau und Bedingungen 28

3.2.3. Verwendete MOFs 29

3.2.4. Entwicklung der Versuchsparameter 32

3.2.5. Herstellung und Eigenschaften gepresster Adsorbentien 33
3.2.6. Versuchsdurchführung und Auswertung 37
3.2.7. Zusammensetzung des synthetischen Testases 38
3.2.8. Auftrennungsversuche an Gasgemischen 39
3.2.8.1. Selektivität 39
3.2.8.2. Einfluss des Pressvorgang auf H_2S-Abtrennung 39
3.2.8.3. Vergleich der Adsorbentien 40
3.2.8.4. Einfluss von Aminofunktionalisierung 42
3.2.8.5. Andere aminsubstituierte Adsorbentien 43
3.2.8.6. Einfluss von koordinativ nicht gesättigten Metallzentren 43
3.2.8.7. Versuche mit Biogas 45
3.2.8.8. Stabilität und Regenerierung des Adsorbens 47
3.2.8.9. Interpretation und Diskussion 53
3.3. Anwendung von MOFs in der Katalyse 55
3.3.1. Hydroformylierung- MOF-5 als Trägersubstanz für Rh(I)-Spezies 55
3.3.1.1. Trägerung des Katalysators und Reaktionsbedingungen 55
3.3.1.2. Hydroformylierung von 1-Hexen 56
3.3.1.3. Stabilität des Trägers 57
3.3.1.4. Interpretation und Diskussion 59
3.3.2. Hydrosilylierung von Ketonen unter Beteiligung von Cu-MOFs 59
3.3.2.1. Auswahl von Reaktionsbedingungen 60
3.3.2.2. Hydrosilylierung verschiedener Substrate 60
3.3.2.3. Interpretation und Diskussion 61
4. Experimenteller Teil 64
4.1. Geräte und Methoden 64
4.2. Darstellung und Charakterisierung synthetisierter Verbindungen 65
4.2.1. μ_3-Oxo-triaquahexakis(aceto)triseisen(III)-chlorid-trihydrat 65
4.2.2. Catena-[(μ_8-1,2,4,5-benzentetracarboxylato)-bis(dimethylformamid-O)-dikupfer(II)] 65
4.2.3. catena-[bis(μ_2-(1,3,5-(4'-carboxylatophenyl)benzen)-(μ_4-oxo)-tetra-zink(II)] 66
4.2.4. rho-ZMOF 66
4.2.5. Catena-[tris(μ_4-terephthalato)-(μ_3-oxo)-diaqua-fluoro-tri-chrom (III)] 67
4.2.6. Catena-[bis(μ_6-benzen-1,3,5-tricarboxylato)-tri-kupfer(II) decahydrat] 68
4.2.7. Catena-[tris(μ_4-2-Amino-1,4-dicarboxylato-benzen-)-(μ_4-oxo)-tetra-zink(II)] 69

4.2.8. Catena-[tris(μ_4-1,4-dicarboxylato-benzen)-(μ_4-oxo)-tetra-zink(II)] 70
4.2.9. Catena-[(μ_4-terephthalato)-(μ_3-oxo)-bis(acetato-O,O')-di-eisen(III)] 71
4.2.10. Fe-MIL-88B_NH2 71
4.2.11. Catena-[(μ_4-2-amino-1,4-dicarboxylato-benzen-)-(μ_2-hydroxo)-aluminium(III)] 72
4.2.12. Catena-[(μ_4-1,4-benzendicarboxylato)-bis(dimethylformamid-O)-dikupfer(II)] 73
4.2.13. [(μ_4-4,4'-(1,1'-Biphenyl)dicarboxylato-)-bis(dimethylformamid-O)-dikupfer(II)] 73
4.2.14. Catena-[(μ_2-1,4-benzen-dicarboxylato)-aqua-zink(II)] 74
4.2.15. Catena-[tris(μ_4-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylato)-(μ_4-oxo)-tetra-zink(II)] 74
5. Anhang 75
5.1. Abbildungen 75
5.2. Literaturverzeichnis 81

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Ausgewählte SBUs in Zeolithen mit Bezeichnung, β-Käfig aus 24 SiO_4-Tetraedern 4

Abb. 2 Darstellung tetraedrischer Cluster T-2, M_4S_{10} und T-3, $M_{10}S_{20}$ 6

Abb. 3 Polyederdarstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von MIL-53 8

Abb. 4 Schematische Darstellung von SBU-Strukturen 10

Abb. 5 Verschiedene Polycarbonsäuren und stickstoffhaltige Liganden und jeweilige Kurzschreibweise 11

Abb. 6 Aufbau des MOF-5 Gerüstes 11

Abb. 7 Vertreter der IRMOF-Reihe 12

Abb. 8 Idealisierte Darstellung des Wechselwirkungspotentials als Funktion des Abstandes zu einer Festkörperoberfläche über den Querschnitt einer Pore 14

Abb. 9 Schematische Darstellung der Isothermen nach IUPAC-Klassifizierung 15

Abb. 10 Allgemeiner Verlauf der Adsorption und Desorption in Mesoporen 18

Abb. 11 Verlauf des Stofftransportes in einem Adsorbenspartikel 19

Abb. 12 Beugungsdiagramme Produkte IRMOF-8 Synthesen 23

Abb. 13 Darstellung der Pulverdiagramme der Syntheseversuche IRMOF-10 24

Abb. 14 Perspektivische Polyederdarstellung von Zn_4O(BPDC) 25

Abb. 15 Pulverbeugung an Zn_4O(BPDC) 26

Abb. 16 Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung zur Erfassung der Schwefelwasserstoffadsorption 29

Abb. 17 Vereinfachte Darstellung der Adsorption von H_2S an aminofunktionalisierten MOF-Strukturen 30

Abb. 18 Strukturmerkmale MIL-101 31

Abb. 19 Ausschnitt aus den Beugungsdiagrammen für MIL-101 Pellets 33

Abb. 20 Permanente und texturelle Porosität durch die Verdichtung 34

Abb. 21 Stickstoffadsorptionsisothermen für nicht verpresstes und verpresstes Cu_3btc_2 35

Abb. 22 Schematische Darstellung einer Durchbruchskurve 37

Abb. 23 Durchbruchskurven für CH_4, CO_2 und H_2S für MOF-5 Schüttschicht 39

Abb. 24 Durchbruchskurven H_2S für MOF-5 Einkristalle und Pellets 40

Abb. 26 Farbliche Veränderung von Cu_3btc_2 bei H_2S Abreicherung 43

Abb. 27 Veränderung der Kristallstruktur von Cu(bdc)·DMF zu Cu(bdc) 44

Abb. 28 Durchbruchskurven im Zusammenhang mit der Zugänglichkeit der Cu-Zentren 45
Abb. 29 Durchbruchskurven für MOF-5 und IRMOF-3 bei biologischem Gasgemisch ... 46
Abb. 30 Zeitabhängige Pulverbeugung an MOF-5 Pulver an Luft 48
Abb. 31 Zeitabhängige ATR-IR-Spektren von MOF-5 an Luft 49
Abb. 32 Beugungsdiagramme von MOF-5 nach der Verwendung als Adsorbens an synthetischen und natürlichen Gasmischungen 50
Abb. 33 MOF-5 IR-Spektren nach unterschiedlicher Dauer der Exposition mit H_2S 51
Abb. 34 Reflexlagen von Cu_3btc_2 vor und nach Verwendung als Adsorbens 52
Abb. 35 Zeitliche Veränderung des IR-Spektrums von Cu_3btc_2 bei H_2S Exposition 52
Abb. 35 Darstellung der Pulverbeugung am Träger im Vergleich zum nicht behandelten und berechneten Beugungsbild 56
Abb. 35 Vergleich der Beugungsbilder der Trägerkatalysatoren nach zweifacher Verwendung 58
Abb. 36 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild Cu(1,2,4,5-btc)·DMF 75
Abb. 37 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von $Zn_4O(C_{27}H_{15}O_6)$; Zn/BTB ant.... 75
Abb. 38 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von rho-ZMOF 76
Abb. 38 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von Cu_3btc_2 76
Abb. 39 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von IRMOF-3 77
Abb. 40 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von MOF-5 77
Abb. 41 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild MIL-85 78
Abb. 42 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild Fe-MIL-88B_NH2 78
Abb. 43 Vergleich des theoretischen Beugungsbildes von Cr-MIL-53 mit gemessenen Beugungsbild von Al-MIL-53_NH2 79
Abb. 44 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild con Cu(bdc)·DMF 79
Abb. 45 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild con Cu(bdc)·DMF 80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vergleich einiger Literaturangaben zur IRMOF-8 Synthese 22

Tabelle 2 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den N_2-Adsorptionsmessungen 36

Tabelle 3 Zusammensetzung des synthetischen Testgases mit Vertrauensgrenzen..... 38

Tabelle 4 Durchbruchszeiten t_D in Abhängigkeit des verwendeten Adsorbens und adsorbierter Stoffmenge bis zum Zeitpunkt des Durchbruchs 41

Tabelle 5 Adsorbierte Menge H_2S in mmol und Prozent nach 60 und 600 s für MOF-5 und IRMOF-3 42

Tabelle 6 Adsorbierte Menge H_2S in mmol und Prozent nach 60 s für verschiedene Cu-MOFs 45

Tabelle 7 Durchbruchszeiten und adsorbierte Menge H_2S in $mmolg^{-1}$ bei verschiedenen t_i 47

Tabelle 8 Umsatz und Aldehydverhältnis in Abhängigkeit der Reaktionszeit 56

Tabelle 9 Umsatz und Aldehydverhältnis in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei wieder verwendetem Katalysator 57

Tabelle 10 Umsatz des Ketons in Abhängigkeit der Si-H Quelle..... 60

Tabelle 11 Umsatz bei der Hydrosilylierung verschiedener Substrate 61

Tabelle 12 Umsatz der Hydrosilylierung von Acetophenon in Abhängigkeit des Lösungsmittels..... 62

Tabelle 13 Umsatz der Hydrosilylierung von Acetophenon in Abhängigkeit der Kupferspezies 62

Tabelle 14 Umsatz der Hydrosilylierung von verschiedenen Substraten ohne Anwesenheit eines Katalysators 63

Abkürzungen

@	geträgert auf
A_i	Fläche
A_x	Querschnittsfläche eines Moleküls
Abb.	Abbildung
adn	Adiponitril
as	*as synthesized*
ber.	Berechnet
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BG	Biogas
BJH	Barret, Joyner and Halenda
bpy	4,4'-Bipyridyl
bzw.	beziehungsweise
c_0	Ausgangskonzentration
COF	*covalent organic framework*
d.h.	das heißt
DEF	Diethylformamid
DMF	Dimethylformamid
DSC	*differential scanning calorimetry*
EK	Einkristalle
griech.	griechisch
HPP	1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
IR	Infrarot oder *isoreticular*
KG	Kalibriergas, synthetisch hergestellte Gasmischung
m	Masse
M^{n+}	Metallkation mit Ladung n
MIL	*Matériaux de l'Institut Lavoisier*
MOF	*metal-organic framework*
n_{ads}	adsorbierte Stoffmenge
N_i	Teilchenzahl
n_i	Stoffmenge
N_m	Teilchenzahl der Monolage

n_m	Stoffmenge in der Monolage
p	Druck
p/p_0	relativer Druck
PF	*parameter fit*
r	Radius
r_p	Radius einer zylindrischen Pore
RT	Raumtemperatur
S_i	spezifische Oberfläche nach Modell i
SBU	*secondary building unit*
ST	Supertetraeder
t	Dicke der Monolage
t_D	Durchbruchszeit in s
t_i	Zeitpunkt i in s
TGA	Thermogravimetrie
V_m	molars Volumen
υ	Wellenzahl in cm^{-1}
z.B.	zum Beispiel

Einheiten

Å	Ångström, 1 Å = 100 pm = 10^{-10} m
°C	Temperatur, 0 °C = 273,15 K
cm^{-1}	reziproke Zentimeter
g	Gramm
h	Stunde, 1 h = 60 s
hPa	hecto Pascal, 1 hPa = 100 Pa = 0,001 bar
l	Liter, 1 l = 1000 ml
ml	Milliliter
mmol	Millimol, 1 mol = 1000 mmol
nm	Nanometer, 1 nm = 10^{-9} m
ppm	*parts per million*, 200ppm = 0,002 Vol%
s	Sekunde
Vol%	Volumenprozent

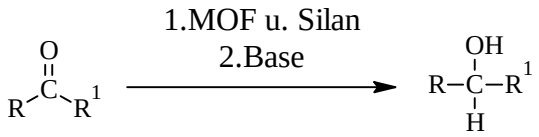
1. Motivation und Zielsetzung

Ausgehend von der Möglichkeit Zeolithe und andere mikroporöse Materialien synthetisch und quantitativ zu erzeugen, ist es in den letzten 20 Jahren gelungen Hybridverbindungen aus anorganischen und organischen Bestandteilen zu entwickeln. Diese Hybridverbindungen, auch als *metal-organic frameworks* (MOFs) bezeichnet, besitzen analog zu den herkömmlichen Materialien wie Zeolithe oder Aktivkohlen, Eigenschaften wie permanente Porosität, thermische Stabilität und hohe spezifische Oberflächen. Im Gegensatz zu den rein anorganischen Zeolithen ist es aber möglich, diese Eigenschaften durch die organische Komponente zu erweitern, z.B. durch funktionelle Ankergruppen. Durch die fast unendlich erscheinenden Möglichkeiten anorganische und organische Bausteine miteinander zu verbinden, ergibt sich ebenfalls die Möglichkeit Eigenschaften, wie die Porengröße je nach Anwendung anzupassen. Neben dem Vorteil der organischen Baugruppen existiert eine hohe Dichte an zugänglichen Metallzentren in diesen Hybridverbindungen, die in Abhängigkeit ihrer elektronischen Absättigung als katalytisch aktive Spezies genutzt werden können [1].

Ziel dieser Arbeit war es, auf der Basis einer Literaturrecherche, Grundlagen für die Synthese und Charakterisierung von Metallorganischen Gerüstverbindungen zu erarbeiten. Im Schwerpunkt stand hier vor allem die Reproduzierbarkeit der beschriebenen Systeme aus der Literatur und folglich die Herstellung verschiedener Vertreter im Gramm-Maßstab ohne aufwendige Optimierung von Syntheseparametern.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die potentiellen Anwendungen dieser Stoffklasse untersucht, wobei der Einsatz als Katalysator und als selektives Adsorbens im Mittelpunkt stand.

So wurde die katalytische Wirkung von MOFs bei der Reduktion von Ketonen durch Hydridosilane in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Beller untersucht (Schema 1).



Schema 1. ***Schematischer Ablauf der Reduktion von Ketonen durch Hydridosilane als Hydridquellen unter MOF-Katalyse***

Neben diesen Eigenschaften wurden im Zusammenhang mit einer katalysiert ablaufenden Reaktion die makroskopischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Dies wurde durch die Verwendung von MOFs als Träger für den eigentlichen Katalysator realisiert.

Die durch Rhodium katalysierte Hydroformulierungsreaktion verschiedener Alkene diente, durch Aufbringen von Rhodiumspezies auf einen porösen Träger, als Testreaktion. Neben den Aussagen zur Stabilität sind Aspekte wie Wiederverwendbarkeit und Selektivität des geträgerten Katalysators von Interesse.

Die Verwendungsmöglichkeit als selektives Adsorbens wurde durch die Abreicherung von Schwefelwasserstoff über eine Schüttschicht an synthetisch und biologisch hergestelltem Biogas getestet. Im Rahmen der Arbeit sollte die Kapazität, Selektivität, Stabilität und dementsprechend die Eignung der Materialien für die gewählte Fragestellung erarbeitet werden.

Um den verschiedenen Schwerpunkten der Arbeit gerecht zu werden, sind die Teilgebiete und deren Ergebnisse jeweils zu geschlossenen Kapiteln zusammengefasst. Einem allgemeinen Abschnitt (Kapitel 2) folgt die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse bezüglich der Synthese (Kapitel 3.1.) und der anwendungsorientierten Versuche der Arbeit (Kapitel 3.2-3.4).

2. Grundlagen

2.1. Einteilung von porösen Materialien

Materialien mit permanenter Porosität werden nach der Größe ihrer Poren eingeteilt, wobei sich die Einteilung auf den Durchmesser der jeweiligen Pore bezieht. Die Einteilung erfolgt nach den Vorgaben der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) und kann auf poröse Materialien übertragen werden:

- Mikroporöse Materialien mit einem Porendurchmesser bis 2 nm (20 Å),
- Materialien mit Mesoporen mit einem Durchmesser von 2-50 nm,
- Makroporöse Materialien, wobei der Porendurchmesser größer als 50 nm ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich mit mikroporösen Substanzen gearbeitet. Daher stehen Verbindungen mit Poren im meso- und makroporösen Bereich weniger im Fokus der Ausführungen.

2.2. Mikroporöse, anorganische Systeme

Feststoffe mit Poren bis 2 nm können formal in kristalline und amorphe mikroporöse Materialien eingeteilt werden [3]. Kristalline Materialien mit Mikroporen besitzen eine dreidimensionale Grundstruktur mit hohem Ordnungsgrad und besitzen demzufolge eine enge Porengrößenverteilung [3]. Auf Grund dieser Eigenschaft werden sie auch als Molekularsiebe bezeichnet, da die Trennung von Stoffgemischen auf Grund von Form und Größe möglich ist. Eine weitere Unterteilung kann über die verschiedenen Stoffgruppen, wie z.B. Silikate oder Phosphate erfolgen. Im Weiteren sollen einige dieser Materialien im Hinblick auf die Entwicklung von porösen Hybridverbindungen beschrieben werden, da viele Bezeichnungen zur Beschreibung von MOFs übernommen worden sind. Amorphe Materialien mit ähnlichen Eigenschaften sind vor allem ökonomisch relevant, waren für die Arbeit aber nicht von Interesse [3,4].

2.2.1. *Silikate*

Die wichtigste Substanzklasse innerhalb der Silikate bilden die Zeolithe (von zeo, griech. ich siede; lithos, griech. Stein), die erstmals 1756 von Crönstedt beschrieben wurden [5]. Die zu den Gerüstsilikaten gehörenden Zeolithe können durch die empirische Formel $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ beschrieben werden.

Seit der Endeckung Crönstedts sind 40 natürlich vorkommende Zeolithe entdeckt und ca. 100 poröse Silikate synthetisch hergestellt worden [6]. Wie auch andere Gerüstsilikate bestehen Zeolithe aus eckenverknüpften SiO_4-Tetraedern, wobei im Gerüst je nach Si/Al-Verhältnis, Silicium durch Aluminium ersetzt ist. Die entstehende negative Ladung wird durch die im Hohlraum befindlichen Kationen ausgeglichen, die prinzipiell austauschbar sind. Zeolithe werden nicht nach chemischen oder physikalischen Eigenschaften eingeteilt, sondern nach dem Aufbauprinzip, welches ihrer Struktur zugrunde liegt. Die unterschiedliche Verknüpfung von SiO_4- bzw. AlO_4-Tetraedern führt im ersten Schritt zu sekundären Bausteinen (s*econdary building unit*, SBU) [7]. Einige Beispiele sind schematisch in Abbildung 1 links dargestellt. Werden diese SBUs im nächsten Schritt weiter verknüpft, erhält man so genannte Polyeder oder Käfige.

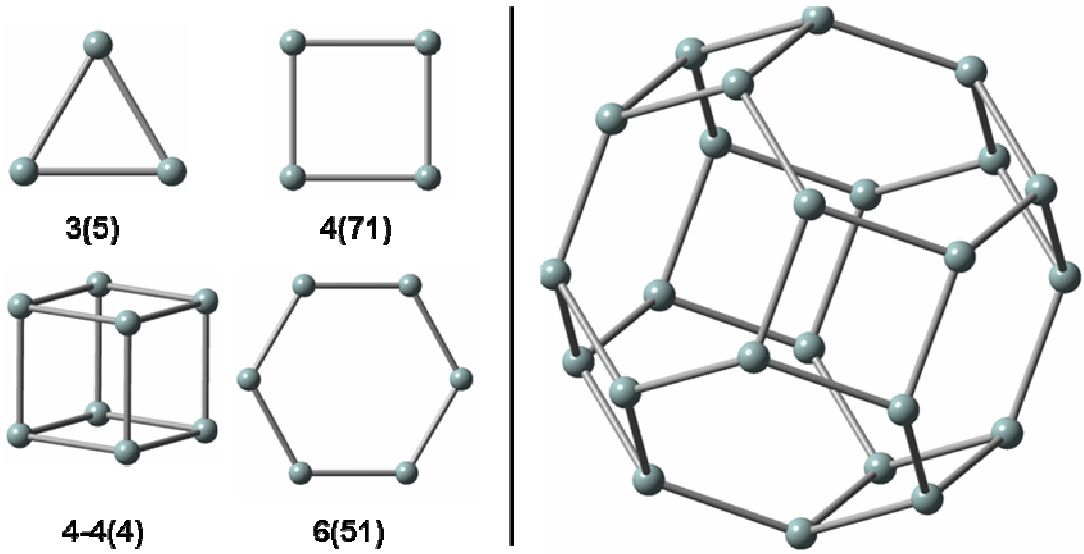


Abb. 1 Links: Ausgewählte SBUs in Zeolithen mit Bezeichnung (Häufigkeit); Rechts: β-Käfig aus 24 SiO_4-Tetraedern; Sauerstoff nicht dargestellt, nach Ref. [8]

Wird beispielsweise der in Abbildung 1 rechts dargestellte β- bzw. Sodalitkäfig über seine 4-Ringe in alle Raumrichtungen verknüpft, lässt sich die Zeolith-A Struktur aufbauen. Wird der gleiche Polyeder über die 6-Ringe verbunden, wird der Zeolith-X aufgebaut. Die unterschiedliche Verknüpfung lassen sich über die Synthesebedingungen steuern. Seit 1978 werden Zeolithe und verwandte Materialien nach dem so genannten *framework type code* (FTC) eingeteilt, welcher aus drei Buchstaben besteht und sich auf das Grundgerüst des Materials bezieht [9,10]. Verbindungen mit topologisch ähnlicher Grundstruktur erhalten dieselbe FTC-Bezeichnung. Beispielsweise besitzt Zeolith-A, die in der Natur nicht vorkommende LTA-(**L**inde-**T**yp **A**) Topologie und Zeolith-X den FAU (**Fau**jasite) Strukturtyp. Die ökonomische Bedeutung der Zeolithe beruht auf der Möglichkeit sie industriell im großen Maßstab synthetisch herzustellen [11-13].

2.2.2. *Mikroporöse Phosphate*

Die isoelektronische Beziehung zwischen einer Si - O - Si- und einer Al – O - P-Bindung ist die theoretische Grundlage für die Entwicklung von Aluminophosphaten ($AlPO_4$, allg. AlPOs). Die seit Beginn der 1980iger Jahre bekannten Materialien besitzen ähnliche Eigenschaften wie die beschriebenen Silikate [14]. Wie auch Zeolithe bestehen AlPOs aus eckenverknüpften TO_4-Tetraedern (T = Al, P) und weisen somit strukturelle Gemeinsamkeiten mit den Zeolithen auf.

Aus den AlPOs haben sich verschiedene Materialien abgeleitet. Wie auch in Zeolithen kann Aluminium durch andere Elemente der 13ten Gruppe, wie z.B. Ga ersetzt werden. Durch industrielles Interesse wurde das Konzept auf verschiedene Haupt- und Nebengruppenelemente erweitert, wobei Silicoaluminophosphate (SAPO-n), Metallaluminophosphate (MAPO-n) und Metallsilicoaluminophosphate (MAPSO-n) entwickelt worden sind. Durch die Dotierung mit z.B. Magnesium oder Silicium resultieren im Netzwerk negative Ladungen, welche durch austauschbare Kationen ausgeglichen werden.

Des Weiteren ist es, analog zu den Zeolithen möglich, über das Al/P - Verhältnis Eigenschaften zu verändern. So führt z.B. ein Al/P - Verhältnis kleiner eins zu terminalen Sauerstoffatomen am Phosphor und es resultieren anionische Strukturen [15]. Neben der tetraedrischen Koordinationsgeometrie können Aluminium oder Gallium auch fünf- oder sechsfach koordiniert sein, wobei eine Veränderung der Verknüpfung und letztendlich eine Veränderung von Eigenschaften, wie z.B. der Porengröße oder der Ladungsdichte erfolgt [16].

Das angedeutete Konzept über die Einführung verschiedener Elemente mit nicht tetraedrischer Koordinationsgeometrie setzt sich bei den Phosphaten von Übergangsmetallen und anderen Hauptgruppenelementen fort, wobei sich die strukturelle Vielfalt noch weiter vergrößert [16,17]. Bei diesen Systemen werden die Metalloxopolyeder, welche auch oligomer vorliegen können, über Phosphattetraeder verknüpft.

2.2.3. *Mikroporöse Sulfide*

Merkmal dieser Gruppe mikroporöser Materialien sind die Sulfid-Cluster, welche strukturell Zinkblendefragmenten entsprechen. Von diesen Clustern sind fünf unterschiedliche Größen T-n bekannt, wobei sich n auf die Anzahl der Metalllagen bezieht ($1 \leq n \leq 5$) [3]. Wie in Abbildung 2 gezeigt, sind diese Cluster aus eckenverknüpften MS_4-Tetraedern aufgebaut.

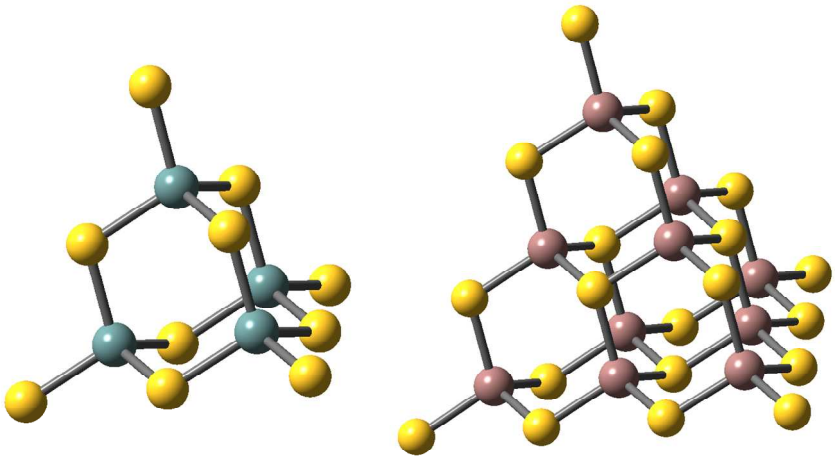


Abb. 2 Darstellung tetraedrischer Cluster T-2, M_4S_{10} und T-3, $M_{10}S_{20}$

Generell werden diese Cluster aus p-Block Metallen und Chalkogeniden aufgebaut, wobei eine Dotierung mit Übergangsmetallen möglich ist. Die Größe dieser Cluster ist hauptsächlich von der Art und Anzahl der Metalle abhängig. Kleine, hochgeladene Ionen wie Ga^{3+} bilden kleinere Cluster, während weniger harte Ionen wie In^{3+}, T-3 und größere Cluster bilden. Entscheidend für die Größe ist, dass der koordinierte Schwefel die Ladung der Lewis-Säure-Zentren lokal ausreichend zu kompensieren vermag. Durch zusätzlichen Einbau von Metallen M^{n+} ($n = 1,2,3$) können Cluster der Größe T-4 und T-5 synthetisiert werden [18].

Poröse Materialien sind über die Verknüpfung dieser Tetraeder durch verschiedene Metallkationen zugänglich. So lassen sich Strukturen über zweiwertige Kationen aufbauen, was zu einer diamantartigen Verknüpfung und einer negativen Gerüstladung führt. Die Hohlraumgröße kann durch die Wahl der Cluster T-n beeinflusst werden. Diese Methode zur Erzeugung größerer Hohlräume ist aber nur begrenzt anwendbar. Ist der vorhandene Hohlraum größer als einer der Sulfid-Cluster kommt es zur Durchdringung (*interpenetration*) verschiedener Netze und der zugängliche Hohlraum verkleinert sich deutlich. Neben der Verknüpfung von Clustern gleicher Größe über Metallionen sind auch Materialien bekannt in denen Cluster verschiedener Größe die Struktur aufbauen [3]. Alternativ können durch direkte Verknüpfung verschiedener T-n Cluster ebenfalls Materialien mit porösen Eigenschaften erzeugt werden [19].

Neben den beschriebenen Stoffklassen existieren eine Reihe weiterer Verbindungsklassen, die ebenfalls poröse Eigenschaften aufweisen, wie poröse Sulfate, Nitrate oder Zeolithanaloga mit schweren Elementen wie Arsen. Durch partielle Substitution von Sauerstoff durch organische Reste erweitern sich diese Möglichkeiten, sollen aber nicht weiter beschrieben werden.

2.3. Mikroporöse Hybridstrukturen

Die Entwicklung von Hybridmaterialien ist das Resultat der Grenzen, die bei der Herstellung reiner anorganischer, poröser Gerüste existieren. Hierbei spielen z.B. die räumlichen Abmessungen der verwendeten SBU und die Möglichkeiten zur Erzeugung von größeren Polyederaggregaten eine Rolle durch die, die zugängliche Porengröße limitiert ist [16]. Durch die Einführung von organischen Bestandteilen können Probleme, wie die Erzeugung größerer Hohlräume umgangen werden.

2.3.1. *Einteilung*

Es werden in der Literatur mehrere Einteilungen vorgeschlagen. Die 2001 von Férey vorgeschlagene Klassifizierung geht vom reinen anorganischen, porösen Festkörper aus und definiert fünf verschiedene Strukturtypen mit unterschiedlichem Hybridcharakter [16].
Ausgehend von dieser porösen, anorganischen Struktur, wie z.B. einem porösen Übergangsmetallphosphat, werden zunächst nur anorganische, zweidimensionale Schichten über organische Bestandteile verbunden, wobei hier der Begriff *pillared structures* verwendet wird. Wird das Verhältnis von anorganischen zu organischen Bauteilen weiter verkleinert, werden eindimensionale Ketten mit anorganischem Charakter zweidimensional über organische Bausteine vernetzt, wobei sich die gewünschten Hohlräume bilden. Letztlich werden anorganische Spezies vollständig über organische Einheiten zu einem dreidimensional Gerüst zusammengefügt. Als letzte Klasse werden poröse Materialien genannt, bei denen die poröse Struktur aus der Verknüpfung von Metall-Sauerstoff-Clustern über organische Liganden erfolgt [16, 17, 20-22].
Mit steigendem organischem Anteil können diese Verbindungen auch als Koordinationspolyeder bzw. -polymere bezeichnet werden.
Des Weiteren kann eine Einteilung über die Art bzw. Dimensionalität der vorhandenen Hohlräume erfolgen [23]. Diese Aufteilung gilt auch allgemein für alle anderen porösen Materialien. Neben ein-, zwei- und dreidimensionalen existieren auch nulldimensionale Hohlräume. Diese Hohlräume weisen keinerlei Verbindung zueinander auf und eingelagerte Moleküle können diese nicht verlassen, da er in sich geschlossen ist. Besitzt eine Verbindung eindimensionale Hohlräume bezeichnet man diese auch als Kanäle, wie sie in Abbildung 3 gezeigt sind. In diesem Beispiel sind eindimensionale anorganische Ketten über organische Liganden zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.

Zweidimensionale Hohlräume resultieren aus übereinander gelagerten Schichten. Sind die Hohlräume durch Poren miteinander verbunden, entstehen dreidimensionale Hohlräume.

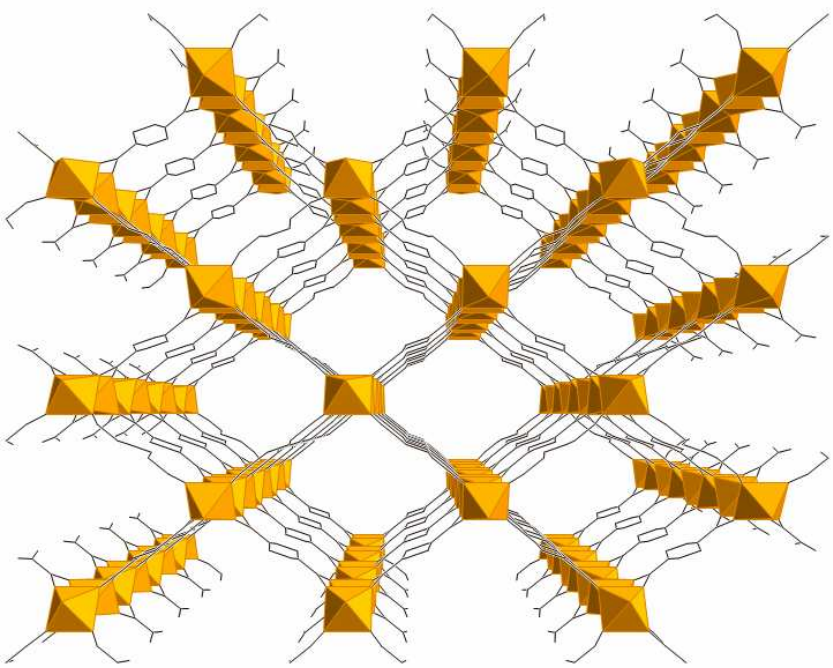


Abb. 3 Polyederdarstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von MIL-53 [26] entlang der z-Achse Orange Polyeder entsprechen Cr^{3+}-Koordinationsgeometrie

Mikroporöse Materialien können auch nach dem Verhalten der dreidimensionalen Grundstruktur beim Entfernen der Lösungsmittelmoleküle aus den Hohlräumen klassifiziert werden. Die Einteilung erfolgt in die Kategorien der ersten, zweiten und dritten Generation.
Werden bei einer mikroporösen Verbindung der ersten Generation die, im Hohlraum eingelagerten Moleküle entfernt, ist die Struktur nicht mehr stabil und zerfällt irreversibel. Im Gegensatz dazu sind die Grundstrukturen der zweiten Generation in Abwesenheit von Gastmolekülen stabil und intakt, d.h. sie weisen eine permanente Porosität auf. Die dritte Generation reagiert dynamisch auf die Einlagerung, wie auch auf die Entfernung von Molekülen aus den Hohlräumen durch reversible Veränderung in den Porendimensionen [23].

2.3.2. *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*

Metal-Organic Frameworks werden vor allem durch Yaghi als eine spezielle Klasse von Koordinationspolymeren diskutiert [24,25]. MOFs besitzen allgemein eine höhere thermische Stabilität als Koordinationspolymere und vor allem gehören sie zur zweiten oder dritten Generation von Hybridverbindungen. Koordinationspolyeder besitzen prinzipiell den gleichen Aufbau wie Berliner Blau, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Es werden Metallionen M^{n+} über einen Liganden mit mehreren Donoratomen, z.B. 4,4'-Bipyridin, in mehrere Raumrichtungen verbunden, was zum Aufbau des n-dimensionalen Koordinationspolymers führt. Klassische Beispiele dafür sind $[Cu(adn)_2]NO_3$ oder $[Ag(bpy)_2]NO_2$ [27,28].

Aus der Zusammensetzung folgt, dass es sich um kationische Netzwerke handelt, und das die dominierende Wechselwirkung, in unterschiedlicher Ausprägung, die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Metallion und Ligand ist. Weiterhin gehören diese Verbindungen meist zu den Koordinationspolyedern der ersten Generation.

Im Gegensatz dazu werden MOFs, nach Yaghi, vorwiegend aus Carboxylaten als organische Baugruppen aufgebaut [24,25]. So besitzt die Metall-Carboxylat-Bindung, auf Grund der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen der Bindungspartner, einen erhöhten ionischen Anteil und eine erhöhte Stabilität. Des Weiteren besitzen Carboxylate, im Gegensatz zu den meisten stickstoffhaltigen Liganden, die Eigenschaft zu chelatisieren oder mehrere Metallionen zu verbrücken. Werden mehrere Metallionen durch Carboxylatliganden miteinander verbrückt, werden diese formal in ihrer Position festgehalten.

2.3.3. *Aufbau und Bausteine Metallorganischer Gerüste*

Metallorganische Gerüstsubstanzen bestehen, wie bereits erwähnt, aus zwei verschiedenen Bausteinen. Zum einen aromatische, organische Säuren und zum anderen Metallionen, die in den meisten Fällen in Metall-Sauerstoff-Clustern vorliegen. Diese Metall-Sauerstoff-Cluster werden analog komplexer Säuren als SBUs bezeichnet. Wie auch bei den Zeolithen und Phosphaten geben diese SBUs die Topologie des dreidimensionalen Netzwerkes vor. Generell ist eine Einteilung nach der Anzahl der Verknüpfungspunkte, die in der jeweiligen SBU vorhanden sind, möglich [29].

Da verschiedene MOFs in dieser Arbeit synthetisiert und verwendet worden sind, sollen die für die Eigenschaften wichtigen SBUs beschrieben werden. Abbildung 4 zeigt die in den verwendeten MOFs vorliegenden anorganischen SBUs. Strukturell entsprechen die anorganischen Metall-Sauerstoff-Cluster den korrespondierenden Acetaten. So liegen in Kupfer-MOFs, entsprechend der Struktur des Kupfer(II)acetats, ebenfalls vierfach durch Carboxylatgruppen verbrückte Kupferdimere vor (Abbildung 4, links) [6,30]. Wie auch im Acetat sind in den Hybridverbindungen die ungepaarten d-Elektronen der Kupferionen antiferromagnetisch gekoppelt und ein weiterer Ligand ist an den apikalen Positionen gebunden [31-33].

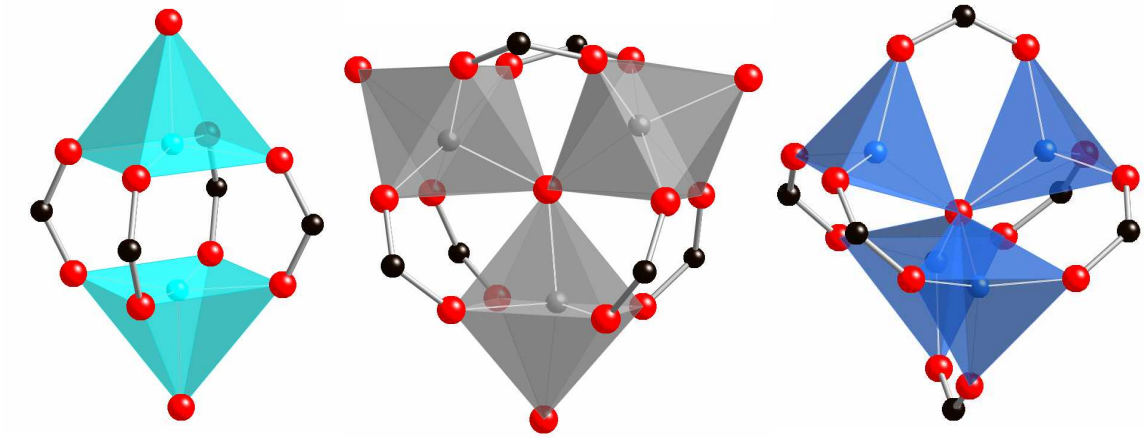


Abb. 4 Schematische Darstellung von SBU-Strukturen, Polyeder-Koordinationsgeometrie M^{n+}, C-Schwarz, O-rot

Neben Kupfer bilden auch andere Metalle dieses Dimer. Die während der Arbeit synthetisierten MOFs mit dieser SBU enthalten aber nur Kupfer [29,34].

Dreiwertige Metallionen bilden in vielen Fällen einen trimeren Metall-Sauerstoff-Cluster (Abbildung 4, Mitte). Um ein O^{2-}-Ion sind, trigonal planar, drei Metallionen mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie angeordnet und jeweils über zwei Carboxylatfunktionen mit einem benachbarten Metallion verbunden. Ein Wasserligand komplettiert die oktaedrische Koordinationsumgebung der Metallionen. Die positive Gesamtladung für die SBU kann durch Gegenionen in den Hohlräumen oder durch das Ersetzen von einen der drei Wasserliganden durch ein Anion ausgeglichen werden [35-37]. Wie bei Kupfer sind Monocarboxylate von dreiwertigen Metallionen (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}) mit analogen Strukturen bekannt [38,39]. In den Versuchen wurden vorwiegend die Eigenschaften von MOFs mit Cr^{3+}- und Fe^{3+}- Sauerstoff-Clustern untersucht.

Die in Abbildung 4 (rechts) gezeigte SBU entspricht strukturell dem basischen Zinkacetat, $Zn_4O(OAc)_6$, welches sich durch Erhitzen und unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid aus normalem Zinkacetat darstellen lässt. Die Struktureinheit wird in Hybridsystemen hauptsächlich aus Zn^{2+}-Ionen aufgebaut [40,41]. Formal sind vier Zn^{2+}-Ionen um ein Oxidion angeordnet und bilden einen Zn_4O^{6+}-Tetraeder. Die Ecken des Tetraeders sind über sechs Carboxylateinheiten miteinander verknüpft. Die jeweiligen Kohlenstoffatome der μ_2-verbrückenden Carboxylatfunktion entsprechen den Verknüpfungspunkten der SBUs. Durch imaginäre Verbindung dieser Punkte können die SBUs bestimmten geometrischen Formen zugeordnet werden. So kann das Kupferdimer auch als quadratisch planare *paddle-wheel* Einheit beschrieben werden. Ein trimerer Chrom-Sauerstoff-Cluster entspricht einem trigonalen Prisma und das basische Zinkacetat einem Oktaeder.

Neben den anorganischen Bestandteilen besitzen die verwendeten mehrzähnigen Liganden eine große Vielfalt. Eine Auswahl verschiedener aromatischer Polycarbonsäuren und Stickstoffliganden ist in Abbildung 5 dargestellt.

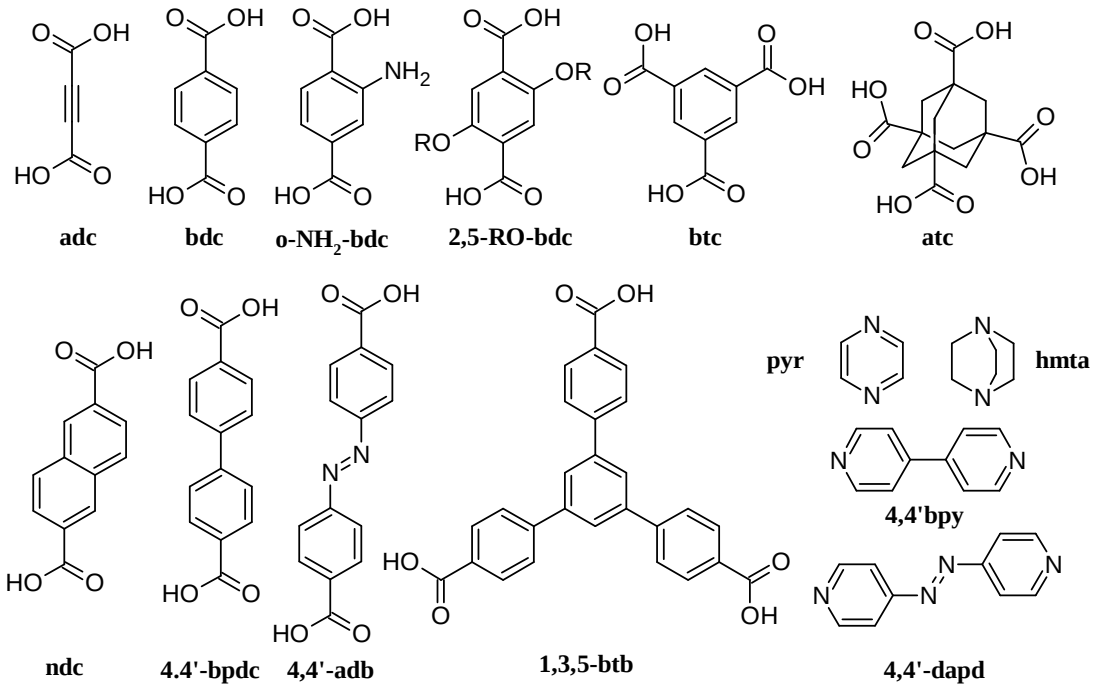


Abb. 5 Verschiedene Polycarbonsäuren und stickstoffhaltige Liganden und jeweilige Kurzschreibweise

Auch die organischen Liganden lassen sich auf einfache, geometrische Formen reduzieren. So kann Terephthalat (bdc) auf die Darstellung einer Verbindungslinie zwischen den anorganischen Gruppen oder ein komplexerer Ligand, wie 1,3,5-btc, auf die Geometrie eines Dreiecks reduziert werden. Durch diese Vereinfachung kann die Struktur von z. B. $[Zn_4O(bdc)_3]_n$ (MOF-5) als Verknüpfung des Zink-Sauertoff-Clusters mit Oktaedergeometrie und linearen Terephthalsäureresten beschrieben werden.

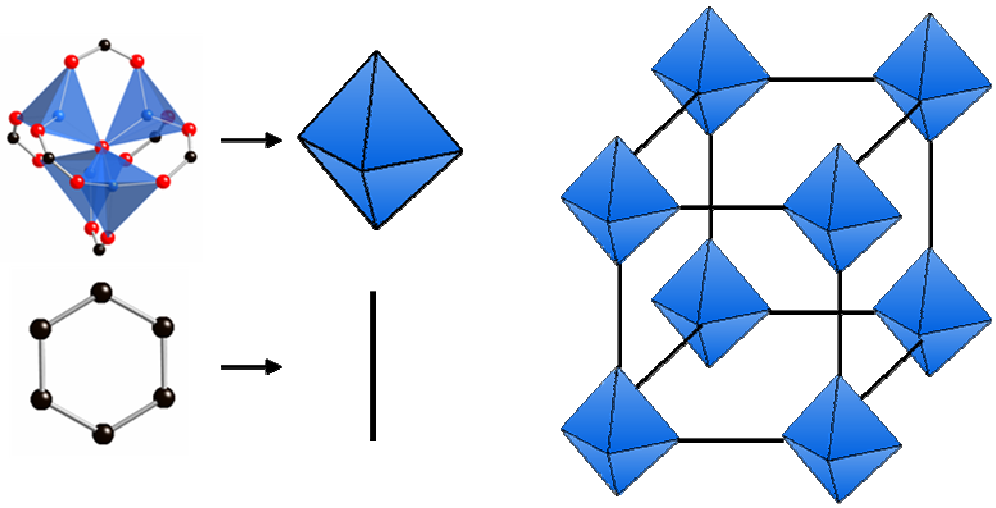


Abb. 6 Aufbau des MOF-5 Gerüstes über $Zn_4O(COO)_6$-Oktaeder und lineare Terephthalsäurereste

Aus den Möglichkeiten des modularen Aufbaus der MOFs kann die Struktur bei Kenntnis der Reaktionsbedingungen, durch Ersetzen eines der beiden Bestandteile, verändert werden.
Bei der Kombination des Kupferdimers mit Terephthalat wird eine zweidimensionale Schichtstruktur gebildet. Wird z.B. der divalente durch einen trivalenten Linker, wie 1,3,5-Tribenzoat ersetzt, resultiert eine Hybridverbindung mit dreidimensionalen Hohlräumen.
Ein weiteres Beispiel für die Einflussnahme auf Eigenschaften ist die Veränderung der Größe der organischen Säure oder die zusätzliche Einführung funktioneller Gruppen an das aromatische Grundgerüst. In Abbildung 7 sind diese Möglichkeiten durch Anwendung auf die MOF-5 Struktur gezeigt.

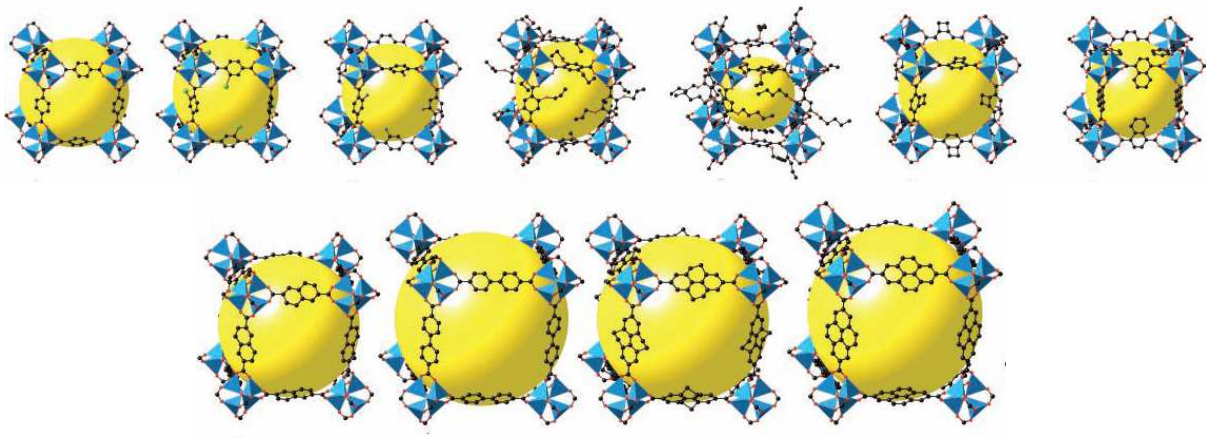


Abb. 7 Vertreter der IRMOF-Reihe, oben: IRMOF-1,-2,-3,-4,-5,-6,-7; unten: IRMOF-8,-10,-12,-14 Zink (Polyederdarstellug, blau), Kohlenstoff (schwarz), gelbe Kugel entspricht Hohlraum

Die so entstehende Reihe verschiedener MOFs leitet sich vom MOF-5 Strukturtyp mit kubischer Elementarzelle ab und wird als IRMOF-Reihe bezeichnet [41]. Der Zusatz IR steht für *isoreticular* und beschreibt die topologische Übereinstimmung der Gerüste. Neben diesem sind auch andere Beispiele bekannt, die nicht auf der MOF-5 Topologie aufbauen [37].
Eine weitere Möglichkeit der Veränderung beruht auf der Einführung von mehrzähnigen Stickstoffliganden. So ist es prinzipiell möglich die apikalen Liganden der dimeren Cu-SBU, meist H_2O oder ein Formamid, zu entfernen und entsprechend zu ersetzen. So kann aus einem zweidimensionalen System anschließend ein dreidimensionales aufgebaut werden [42]. Bei dieser Methode spielt das Problem der Durchdringung verschiedener Netze eine große Rolle, vor allem wenn die Synthese in einem Schritt durchgeführt wird und die Stickstoffliganden zu einem großen Hohlraum führen würden [43].

2.4. Adsorption an Festkörpern aus der Gasphase

Die Anreicherung von einer oder mehrerer Komponenten an einer Grenzfläche wird als Adsorption bezeichnet. Adsorption an der Phasengrenze fest/gasförmig wird bei porösen Feststoffen zum einen als eine wichtige Charakterisierungsmethode genutzt und ist zum anderen aber auch ein wichtiges Anwendungsgebiet [44-46]. Im Verlauf der Arbeiten sind verschiedene Adsorptionsmessungen durchgeführt worden. Deshalb werden im nächsten Abschnitt einige theoretische Grundlagen skizziert.

2.4.1. *Einteilung, Charakteristik und Nomenklatur*

Wird durch eine Wechselwirkung zwischen Festkörperoberfläche (Adsorbens) ein Gas (Adsorptiv) an der Grenzfläche angereichert, so kann dieser Vorgang in zwei Kategorien eingeteilt werden. Ist das Gas aus dem adsorbierten Zustand (Adsorbat) reversibel entfernbar, spricht man von Physisorption. Im irreversiblen Fall liegt eine chemische Bindung zwischen Festkörper und Adsorbat vor und die Oberfläche verändert ihre Eigenschaften. Da bei der Chemisorption vor allem die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv relevant sind, bilden sich nur Monolagen aus. Chemisorption wird häufig bei höheren Temperaturen beobachtet, da die Bindungsbildung in vielen Fällen eine Aktivierungsenergie benötigt [44].
Im Gegensatz dazu beruht die Physisorption auf Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv, bei denen sich die Eigenschaften der Oberfläche nicht verändern. Neben der Interaktion zwischen Festkörper und dem adsorbierten Gas ist auch eine Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen möglich, wobei es zur Ausbildung von Polylagen kommt. Die Ursachen für Physisorption sind van der Waals-Kräfte wie z.B. Dispersions-wechselwirkungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Aus der Stärke dieser Wechsel-wirkungen resultiert die Reversibilität der Physisorption.

2.4.2. *Adsorptionsisothermen*

Über eine Adsorptionsisotherme wird die adsorbierte Menge bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit des Druckes und der Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Gas dargestellt. Die Einteilung von Adsorptionsisothermen, nach den Richtlinien der IUPAC in sechs verschiedene Typen, ist vor allem auf die unterschiedliche Wechselwirkung von Adsorbens und Adsorptiv bei verschiedenen Porengrößen zurückzuführen [44,47]. Diese unterschiedliche Wechselwirkung lässt sich über die Auftragung der potentiellen Energie des Adsorptivs gegen den Abstand zur Festkörperoberfläche verdeutlichen (Abbildung 8).

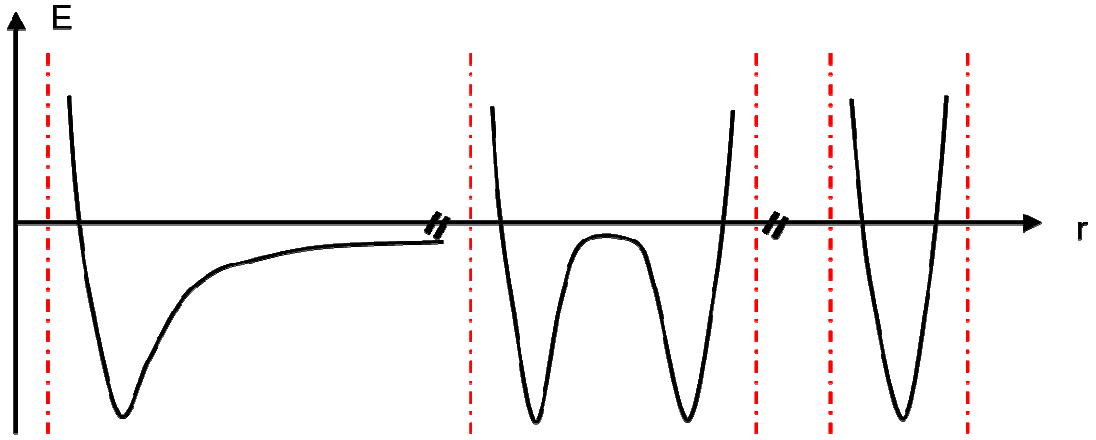


Abb. 8 Idealisierte Darstellung des Wechselwirkungspotentials als Funktion des Abstandes zu einer Festkörperoberfläche über den Querschnitt einer Pore; Makropore (links), Mesopore (mitte), Mikropore (rechts), idealisierte Porenwände (rot)

Wie in Abbildung 8 gezeigt, wirken bei großen Abständen r vor allem attraktive Anziehungskräfte was zu einer Absenkung der potentiellen Energie führt. Wird der Abstand weiter verkleinert, sind Abstoßungskräfte wirksamer, wobei die potentielle Energie nach Durchlaufen eines Minimums wieder ansteigt. Durch eine idealisierte Betrachtung unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Gas alle gleichartig sind, stellt das Minimum die Lage der ersten Monoschicht dar. Die sechs verschiedenen Isothermentypen können in Zusammenhang mit Abbildung 8 erläutert werden.

Eine Typ I-Isotherme besitzt einen charakteristisch konkaven Verlauf zur p/p_0-Achse und ist typisch für Chemisorption, sowie für mikroporöse Materialien. Bei Chemisorption strebt die Isotherme nach starkem Anstieg, durch Ausbildung der Monoschicht, einem Grenzwert entgegen. Bei mikroporösen Materialien ist der Anstieg bei kleinen p/p_0-Werten durch das Füllen der Poren begründet. Die begrenzte Aufnahme resultiert aus der Porengröße und der starken Überlagerung der Potentialfelder. Vor allem abstoßende Wechselwirkungen haben großen Einfluss und begrenzen die Adsorption (Abbildung 8, rechts).

Nichtporöse bzw. makroporöse Materialien sind häufig durch Typ II-Isothermen gekennzeichnet. Wichtiges Merkmal ist das Knie bei kleinen p/p_0-Werten, welches vollständige Monolagenbedeckung anzeigt. Bei höherem Druck werden Polylagen gebildet.

Sind bei der Adsorption die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Festkörperoberfläche und Gas im Verhältnis zur Adsorptiv-Gas-Wechselwirkung schwach, so liegt eine Typ III-Isotherme vor, welche konvex zur p/p_0-Achse verläuft.

Eine Hystereschleife und die damit verbundene Porenkondensation sind charakteristisch für mesoporöse Materialien. Eine Typ IV-Isotherme zeigt diese Eigenschaften.

Nach Ausbildung der Monolage bei kleinen Drücken erfolgt die Aufnahme bis die Poren vollständig gefüllt sind. Wie mittig in Abbildung 8 zu sehen, sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat nicht über den gesamten Porendurchmesser dominant. Vor allem resultieren Unterschiede im Adsorptions- und Desorptionsverhalten auch aus anderen Faktoren, wie der Druckdifferenz über eine gekrümmte Grenzfläche.

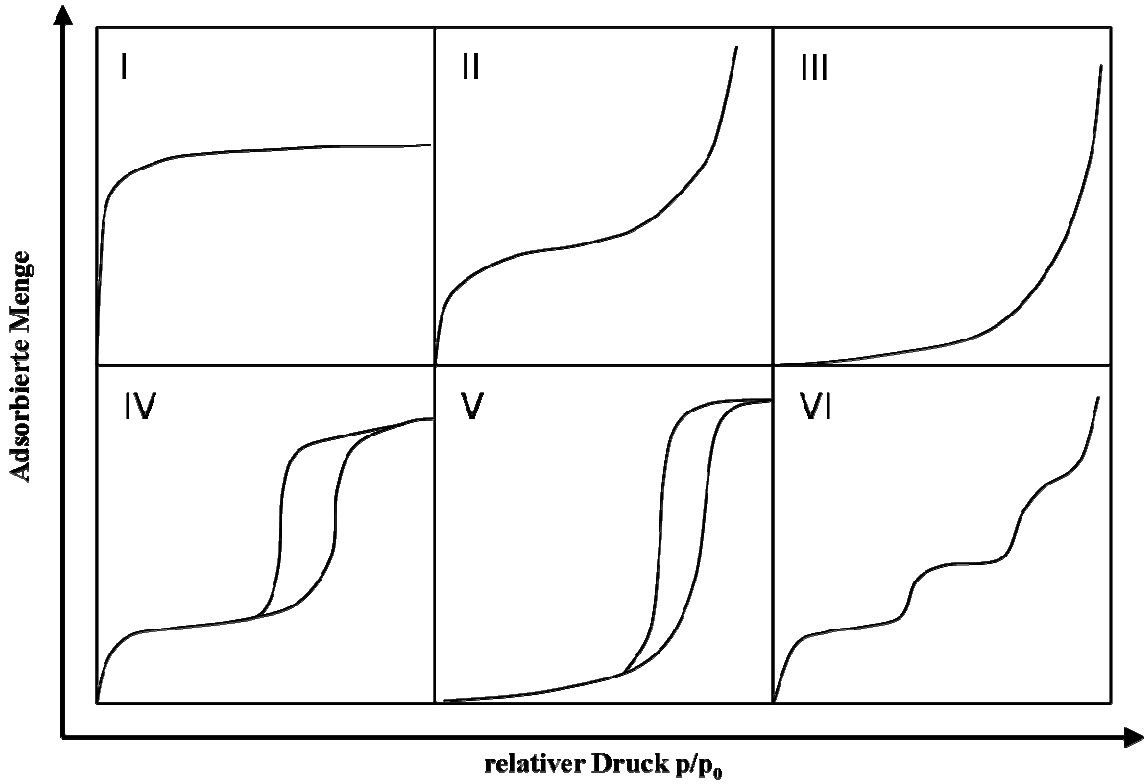


Abb. 9 Schematische Darstellung der Isothermen nach IUPAC-Klassifizierung

Weisen mesoporöse Materialien eine Typ V-Isotherme auf, so sind die Wechselwirkungen ähnlich wie bei Isothermen des Typs III. Der Unterschied liegt in der Polylagenbildung.
Stufenweise Adsorption von Multilagen, an einer nicht porösen Oberfläche, ist durch eine Typ VI-Isotherme charakterisiert. Die beschriebenen Isothermentypen sind in Abbildung 9 dargestellt.

2.5. Auswerten von Adsorptionsisothermen

2.5.1. *Berechnung spezifischer Oberflächen*

In der Literatur sind viele Methoden beschrieben, über welche die verschiedenen Adsorptionsisothermen ausgewertet werden können. Im Rahmen der Arbeit wurden die spezifischen Oberflächen nach den Modellen von Langmuir oder Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt. Die Theorien sollen kurz dargestellt werden.

Das Langmuir-Modell geht von Monolagenbedeckung der Festkörperoberfläche aus, wobei die Gasteilchen an bestimmten Stellen N des Festköpers adsorbiert werden. Die Oberfläche wird als energetisch homogen angenommen und die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen werden vernachlässigt. Bei gegebenem Druck p des Gases wird das Verhältnis der Zahl der besetzten Adsorptionszentren N_i zur maximalen Anzahl N_m durch den Bedeckungsgrad θ beschrieben (Gleichung 1)

$$\theta = \frac{N_i}{N_m} \qquad (1)$$

Die Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption kann über die Änderung des Bedeckungsgrades beschrieben werden (Gleichung 2 und 3):

$$v_A = \frac{d\theta}{dt} = k_A p(1-\theta) \qquad (2)$$

$$v_D = \frac{d\theta}{dt} = k_D p\theta \qquad (3)$$

Die Konstante k_i resultiert aus dem kinetischen Ansatz der Beschreibung nach Langmuir (kinetische Gastheorie). Auf die exakte Herleitung der Isotherme nach Langmuir soll an dieser Stelle verzichtet werden.

Der Ausdruck $(1-\theta)$ beschreibt die freien Adsorptionsplätze. Im thermodynamischen Gleichgewicht hat die Geschwindigkeit der Adsorption v_A den gleichen Betrag wie die Geschwindigkeit der Desorption v_D:

$$k_A p(1-\theta) = k_D p\theta \qquad (4)$$

Die Konstanten k_A und k_D können zusammengefasst werden ($K = k_A / k_D$) und durch Umstellen, ergibt sich die Isotherme nach Langmuir (6):

$$\frac{k_A}{k_D} p(1-\theta) = Kp(1-\theta) = p\theta \qquad (5)$$

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \qquad (6)$$

Aus den Gleichungen 1 und 6 folgt:

$$\frac{N_i}{N_m} = \frac{Kp}{1+Kp} \qquad (7)$$

Eine Umstellung ergibt die Gleichung 8, durch die eine Gerade beschrieben werden kann:

$$N_i = \frac{1}{KN_m}\frac{1}{p} + \frac{1}{N_m} \text{ bzw } n_i = \frac{1}{Kn_m}\frac{1}{p} + \frac{1}{n_m} \qquad (8)$$

Über die Darstellung von N_i bzw. n_i gegen 1/p kann, aus einer Regression nach Gleichung 8, die Anzahl der Teilchen N_m in der Monolage berechnet werden.
Mit der molekularen Querschnittsfläche A_x des Adsorbates ergibt sich die spezifische Oberfläche $S_{Langmuir}$ (Gleichung 9).

$$S_{Langmuir} = N_m A_x \qquad (9)$$

Die Theorie nach Langmuir ist auf die Auswertung von Typ I-Isothermen beschränkt. Chemisorption wird nur ungenau beschrieben, da im realen Festkörper Chemisorption nur an bestimmten bzw. den chemisch aktiven Oberflächenplätzen stattfindet. Die Auswertung von mikroporösem Material ist ungenau, da die berechnete Oberfläche durch auffüllen der Mikroporen resultiert und Monolagen in diesen schwer zu erfassen sind [45].

Wie auch die Theorie nach Langmuir beruht die Beschreibung der Adsorptionisotherme nach BET auf einem kinetischen Ansatz. Das Modell unterscheidet sich von der Beschreibung nach Langmuir durch folgende Annahmen:

- Moleküle der ersten Lage können als Adsorptionsplätze für die nächste Lage dienen, die der zweiten für die dritte, usw;
- es existieren unbesetzte Adsortionsplätze, Mono- und Polylagen nebeneinander;
- die Adsorptionsschicht besitzt keine einheitliche Dicke t;
- das Adsorbat hat flüssigkeitsähnliche Eigenschaften.

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption im Gleichgewicht gleich groß sind, resultiert die allgemeine BET-Isotherme (10):

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1-(p/p_0)(1-(p/p_0)+C(p/p_0))} \qquad (10)$$

Der Quotient p/p_0 beschreibt den relativen Druck und die Konstante C, die auftretende Adsorptionswärme. Wird die Anzahl der Adsorptionslagen n durch Poren im untersuchten Material begrenzt verändert sich Gleichung 10 zu:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C}{(1-(p/p_0))} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + N(p/p_0)^{n+1}}{1+(C-1)(p/p_0)+C(p/p_0)^{n+1}} \qquad (11)$$

Der nicht lineare Zusammenhang (11) wird als 3-Parameter Gleichung bezeichnet (N, C, n). Ist die Anzahl der Adsorptionslage n gleich eins, geht (11) in die Langmuir-Isotherme (7) über. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich wenn unendlich viele Adsorptionslagen angenommen werden, wodurch die 2-Parameter-BET-Gleichung resultiert:

$$\frac{1}{N(p/p_0-1)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{(C-1)}{N_m C}\frac{p}{p_0} \qquad (12)$$

Über die Regressionsgerade der Form $y = ax + b$ können die Werte für N_m und C ermittelt werden (Gleichung 13.1 und 13.2). Die Oberfläche $S_{BET,\ 2PF}$ ergibt sich analog zu Langmuir aus Gleichung 9.

$$N_m = \frac{1}{a+b} \qquad (13.1) \qquad C = \frac{a}{b} + 1 \qquad (13.2.)$$

Allgemein lässt sich die Beschreibung der Isotherme nach BET auf Typ II bis Typ IV anwenden.

2.5.2. *Porengrößenanalyse*

Die Porengröße kann ausgehend von der Druckdifferenz über eine gekrümmte Grenzschicht berechnet werden, der über die Gauss-LaPlace-Gleichung beschrieben ist (Gleichung 14, links). Wobei sich die Gleichung, bei Annahme eines Kugelsegmentes, vereinfacht (Gleichung 14, rechts). Die Berechnung des Radius erfolgt über die Kelvin-Gleichung (15):

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \xrightarrow{r_1 = r_2} \Delta p = \frac{2\sigma}{r} \qquad (14)$$

$$\Delta G_m = \Delta\mu_m = -RT \ln\frac{p}{p_o} = -S_m \Delta T + V_m \Delta p \quad \text{für } \Delta T = 0 \text{ folgt:}$$

$$-RT \ln\frac{p}{p_o} = V_m \Delta p = V_m \frac{2\sigma}{r} \qquad (15)$$

Ausgehend von der Annahme, dass sich die Poren beim hohen relativen Drücken vollständig gefüllt haben, können Porenradien aus der Desorptionskurve berechnet werden, da hier der besser ausgebildete Meniskus vorliegt. Einen schematischen Ablauf des Adsorptions- und Desorptionsvorganges in Mesoporen zeigt Abbildung 10.

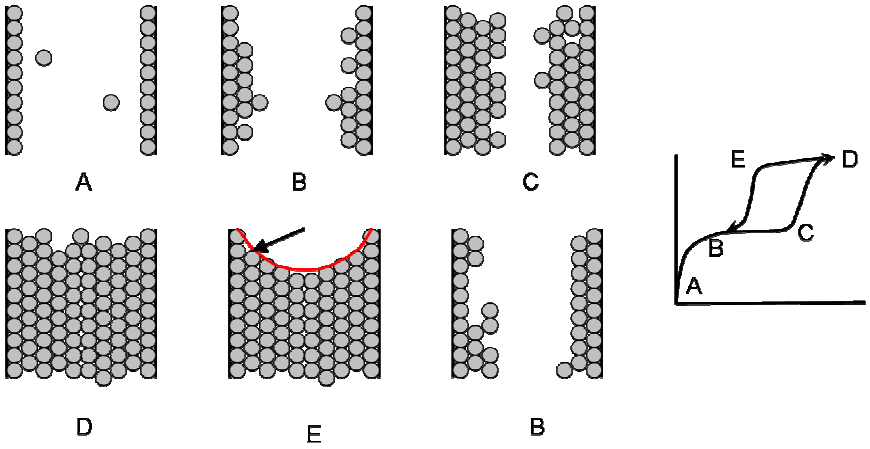


Abb. 10 ***Allgemeiner Verlauf der Adsorption und Desorption in Mesoporen ausgehend von Monolagen- (A) und Multilagenbedeckung (B) über Porenkondensation (D) und Ausbilden einer gekrümmten Grenzfläche (E, rot) bei der Desorption***

Eine gekrümmte Grenzfläche bildet sich durch Desorption des Adsorbates in einer Mesopore, entsprechend ist die Berechnung der Radien über die Kelvin-Gleichung auf Mesoporen beschränkt. Das molare Volumen entspricht dem des Adsorbates im flüssigen Zustand.
Über eine Auftragung von dV_m/dr gegen r erhält man die Porengrößenverteilung. Bei einer Auswertung, z.B. nach Barret, Joyner and Halenda (BJH), werden weitere Annahmen gemacht. Der Porenradius r der Kelvin-Gleichung in Abbildung 10 (E), entspricht z. B. dem Radius des Kugelsegmentes und nicht dem Radius der Pore. Er muss, wie abgebildet, durch die Dicke der Monoschicht t korrigiert werden. Unter Annahme einer zylindrischen Pore ergibt sich:

$$r_p = r + t$$

Auf Grund des Umfangs der weiteren Annahmen soll im Rahmen dieser Arbeit auf die weitere Beschreibung verzichtet werden.

2.6. Kinetik von Adsorptionsvorgängen

Bei der Auftrennung von Gasgemischen ist neben der thermodynamischen Triebkraft auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wichtig. Der Adsorptionsvorgang eines Teilchens, aus einem Volumenstrom an einem Adsorbenspartikel, ist vereinfacht in Abbildung 11 dargestellt.

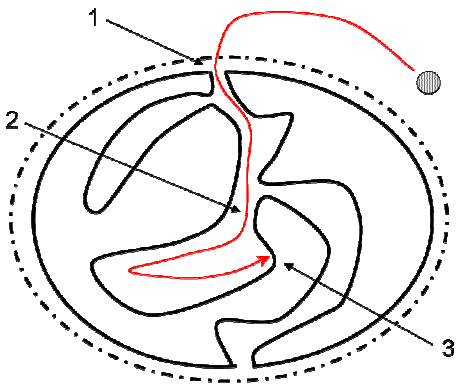


Abb. 11 Verlauf des Stofftransportes in einem Adsorbenspartikel, nach [46]

Nach konvektivem Transport im Volumenstrom diffundiert das Molekül durch die laminare Grenzschicht (1) und anschließend durch die inneren Poren (2), wo es letztlich adsorbiert wird (3). Die Stofftransportwege können über verschiedene Modelle beschrieben werden. Die mathematische Modellierung soll aber nicht Thema dieser Arbeit sein. Eine Möglichkeit der kinetischen Einflussnahme ist z.B. Diffusionsgeschwindigkeiten durch die Grenzschicht oder die Poren. Weiterhin kann die Auftrennung über die Größe und Gestalt der zu adsorbierenden Spezies bzw. über die Poren des Adsorbens erfolgen.

3. Ergebnisse und Diskussion

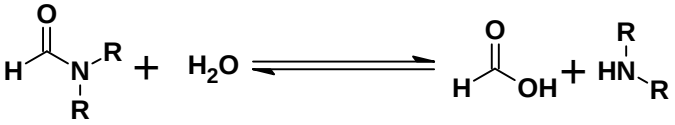
3.1. Darstellung und Charakterisierung verwendeter MOFs

Die Möglichkeit MOFs im Gramm-Maßstab zu synthetisieren, bildet die Grundlage der potentiellen Anwendung für diese Materialklasse. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche, mehrere Vertreter über ein Scale-Up der beschriebenen Literatursynthesen zu erhalten, sollen vorgestellt werden.

3.1.1. *Solvothermalsynthese*

Mit solvothermalen Synthesemethoden ist vor allem das Arbeiten über dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels und Drücken von 1 bar oder größer verbunden. Durch die ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen können Lösungseigenschaften, pH-Wert oder Viskosität der Reaktionsmischung stark beeinflusst werden. Entsprechend existiert die Möglichkeit ungewöhnliche Modifikationen oder hochreine Materialien als Produkt zu erhalten, was vor allem bei der industriellen Produktion von Quarzeinkristallen und Zeolithen Anwendung gefunden hat [48]. Diese Vorteile können auf die Synthese von Hybrid-verbindungen übertragen werden.

In den durchgeführten Synthesen wurden meist aprotische, polare Formamide als Lösungsmittel eingesetzt. So lösen sich in den meisten Fällen die hydrophilen Metallsalze und die aromatischen, hydrophoben Säuren. Das Verwenden von Zwei-Phasen-Systemen kann somit umgangen werden. Weiterhin wird die zur Deprotonierung benötigte Base entsprechend Schema 2 während der Reaktion aus dem Lösungsmittel erzeugt.



Schema 2. ***Hydrolyse von Formamiden***

Die Verwendung dieser Lösungsmittel hat im Vergleich zur älteren Methoden mit größerem Aufwand mehrere Vorteile, da z.B. das Amin nicht über Dampfdiffusion in die Reaktionslösung einzuführen ist. Damit verkürzen sich die Reaktionszeiten deutlich [32,34,40]. Des Weiteren ist die thermische Stabilität der Formamide ein wichtiger Faktor, da Synthesen auch über 100 °C möglich sind, ohne das sich der Dampfdruck und somit der autogene Druck stark ändert.

3.1.2. *Auswahl verschiedener MOFs*

Wie in Kapitel 1 erwähnt, sollten MOFs mit unterschiedlichen Eigenschaften synthetisiert werden. Ziel war es einen möglichst großen Querschnitt an Strukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten. Auf Grundlage der Literaturrecherche und den in Kapitel 2.3.3. vorgestellten Möglichkeiten, die Eigenschaften zu variieren, sollten folgende Vertreter dargestellt werden:

- IRMOF-1,-7,-8,-9 und -10 (unterschiedliche Porengröße bei gleicher Grundstruktur),
- IRMOF-1,-2,-3 sowie (Al)-MIL-53_NH2 und Fe-MIL-88_NH2 (Anwesenheit von funktionellen Gruppen),
- MOF-2, Cu(bdc), Cu(1,2,4,5-btc), Cu_3btc_2, MIL-101, MOF-101 (Anwesenheit koordinativ ungesättigter Metallzentren, Möglichkeit zur Darstellung der pillared structures),
- MIL-88A/B/C/D (unterschiedliche Porengröße bei gleicher Grundstruktur, MOFs der dritten Generation).

3.1.3. *Übertragen von Literatursynthesen*

In vielen Fällen konnten die in der Literatur beschrieben Synthesen nicht im Original übernommen werden, was vor allem auf praktischen Gegebenheiten wie vorhandene Autoklaven und ihre Volumina zurückzuführen ist. Um dennoch gleiche Reaktions-bedingungen zu gewährleisten, wurden die Angaben, wie Lösungsmittelmenge oder Stoffmenge über die entsprechenden Verhältnisse angepasst.

Die Durchführung der Synthese ist für die meisten dargestellten Vertreter fast identisch. Die Edukte wurden separat im angegebenen Lösungsmittel gelöst und die Lösungen miteinander vermischt. Nach Überführung in einen Autoklaven und dem Durchlaufen der jeweiligen thermischen Behandlung wurden die Rohprodukte abfiltriert. Die Formamide wurden anschließend gegen leicht flüchtige Lösungsmittel wie $HCCl_3$ ausgetauscht. Eine anschließende Trocknung im Vakuum ergab das Produkt.

Vor allem durch die Versuche recherchierte Literatursynthesen auf die vorhandenen Möglichkeiten der Synthese zu übertragen, können die Reproduzierbarkeit und die Charakterisierung poröser Systeme vorgestellt werden. Dies soll am Beispiel der IRMOF-Reihe diskutiert werden.

3.1.4. *Syntheseparameter und Reproduzierbarkeit*

Die wichtigste Methode für eine eindeutige Identifikation der Syntheseprodukte war die Röntgenbeugung an Pulvern (*powder x-ray diffraction*, PXRD), da mit einigen Ausnahmen meist mikrokristallines Pulver erhalten wurde. Neben der eindeutigen Identifizierung sind auf Basis der PXRD-Messungen weitere Aussagen zu den Eigenschaften der Verbindung möglich. So können Aussagen über Stabilität der untersuchten Materialien in Abhängigkeit verschiedener Bedingungen anhand des Beugungsdiagramms getroffen werden. Ebenfalls kann die Phasenreinheit der Probe bestimmt werden, wenn die Verunreinigungen kristallin vorliegen. Neben diesen Aspekten sind auch die Bestimmung und Verfeinerung von Gitterparametern oder die Korngrößenbestimmung aus Pulverdaten möglich. Die letzteren Anwendungen stehen aber in dieser Arbeit weniger im Mittelpunkt.

Entsprechend Abschnitt 3.1.2 wurde versucht mehrere Vertreter der IRMOF-Reihe zu synthetisieren. Die kleinporigen Vertreter wie IRMOF-1 (MOF-5) oder IRMOF-3 waren ohne Probleme in großen Mengen herstellbar. Die Anzahl der Literaturquellen, die sich mit diesen beiden Verbindungen oder mit den Optimierungen der Syntheseparameter für diese befassen, reflektiert diesen Befund [49-53].

An den Versuchen, großporige Vertreter wie IRMOF-8 und IRMOF-10 zu synthetisieren, soll repräsentativ die Übertragung der Literaturmethoden diskutiert werden.

3.1.4.1. IRMOF-8

In mehreren Versuchen war es im Rahmen der Arbeit nicht möglich die Literatursynthesen für IRMOF-8 zu reproduzieren. Eine Auswahl verschiedener Versuche und deren Syntheseparameter zeigt Tabelle 1.

Zn-Salz	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
n(Zn-Salz)/ mmol	257,76	4	0,0846
n(2,6-H_2NDC)/ mmol	34,69	2	3,76
n(Zn)/n(ndc)	7,43	2	0,023
Temperatur	130°C	RT	90°C
Lösungsmittel	DEF	DMF, NEt_3	DEF
Reaktionszeit	4h	1h	40h
Referenz	[49]	[54]	[55]

Tabelle 1 Vergleich einiger Literaturangaben zur IRMOF-8 Synthese

Durch Pulverbeugung wurden aus diesen Versuchen mehrere Phasen identifiziert, wobei keine den bekannten Systemen zugeordnet werden konnte [41,55]. Abbildung 12 zeigt die Beugungsdiagramme der unbekannten Produkte im Vergleich zum theoretischen Beugungsbild von IRMOF-8.

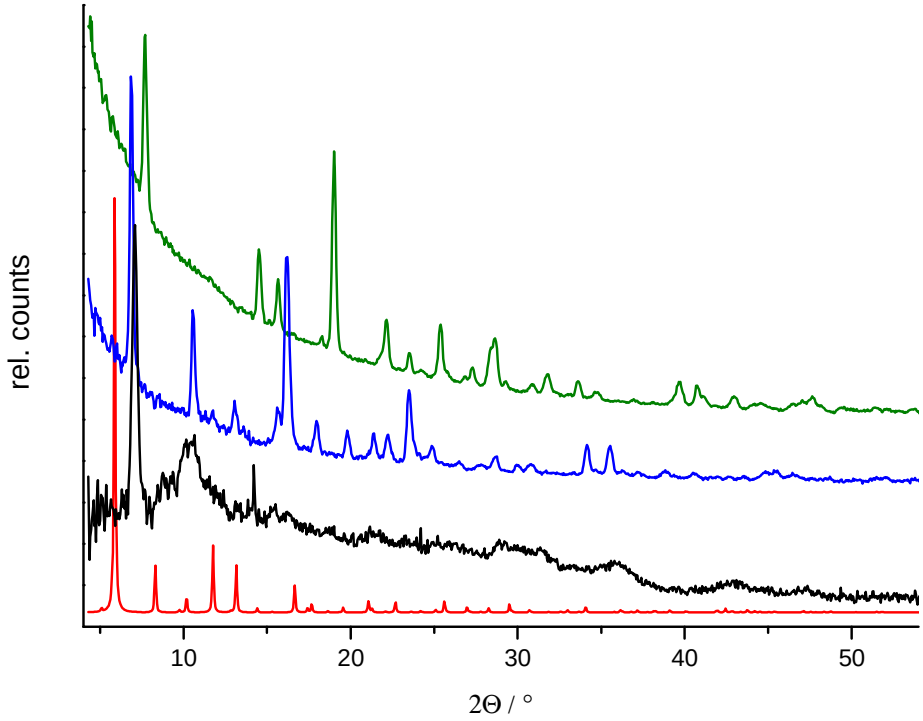


Abb. 12 ***Beugungsdiagramme der Produkte aus IRMOF-8 Synthesversuche im Vergleich zum theoretischen Beugungsbild (rot), Synthese nach Ref. [54] (schwarz), Synthese nach Ref. [55] (blau), Synthese nach Ref. [49] (grün)***

Aus Abbildung 12 geht hervor, dass weder Lage noch Intensität der Reflexe mit der berechneten Vorlage übereinstimmen. Durch Vergleiche über theoretische Beugungsbilder mit anderen MOFs, welche sich aus dem System Zn^{2+} und 2,6-Naphthalendicarboxylat aufbauen, konnte ebenfalls keine der Substanzen identifiziert werden. Auffällig scheint jedoch das Auftreten eines Reflexes im Bereich von $5° \leq 2\Theta \leq 10°$. Reflexe bei kleinen 2θ-Winkeln deuten formal auf große Elementarzellen hin, welche charakteristisch für MOFs sind, da sie meist große Elementarzellen besitzen. Eine IR-spektroskopische Charakterisierung zeigt in vielen Fällen das Auftreten einer Bande im Bereich $\upsilon = 1500\ cm^{-1}$, die bei IRMOF-8 in dieser Form nicht auftreten sollte. Stickstoff-Adsorptionsmessungen konnten nicht durchgeführt werden. Die Alternative, die Syntheseparameter zu optimieren und Einkristalle der unbekannten Phasen zu erhalten, wurde nicht durchgeführt, da dieses nicht das eigentliche Ziel der Arbeit war.

3.1.4.2. IRMOF-10

Neben IRMOF-8 wurde ebenfalls die Herstellung des IRMOF-10 angestrebt. Die Verbindung wurde entsprechend Referenz [55] versucht zu synthetisieren, wobei sich kristallines Material ergab, welches durch Pulverbeugung untersucht wurde (Abbildung 13).

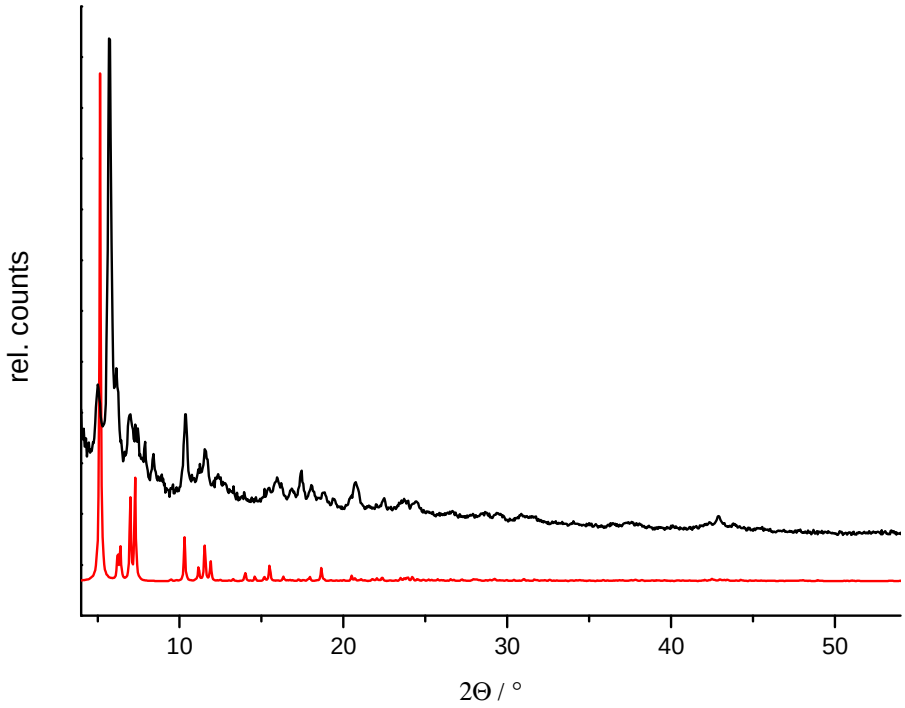


Abb. 13 Darstellung der Pulverdiagramme der Syntheseprodukte nach Ref. [55] (schwarz) im Vergleich zu berechneten Daten von IRMOF-9 (rot)

Die erhaltene Verbindung entsprach nicht dem erwarteten Produkt. Auch die Möglichkeit, dass es sich um eine Modifikation (IRMOF-9) handeln könnte, wurde durch den Vergleich mit den berechneten Pulverdaten ausgeschlossen (Abbildung 13).

Die Untersuchung mittels Einkristallstrukturbestimmung lieferte qualitativ schlechte Ergebnisse. Durch diffuse Beugung an statistisch eingelagerten Lösungsmittelmolekülen (DEF) in den Hohlräumen der Struktur kann Elektronendichte nicht eindeutig zugeordnet werden. Entsprechend ist die Struktur nicht vollständig verfeinerbar, was durch die Gütefaktoren (R_1 = 0,2385, wR_2 = 0,6212) verdeutlicht wird. Die Verknüpfung der Bausteine des Syntheseproduktes konnte trotz dieser Faktoren aufgeklärt werden. Auf eine vertiefende Diskussion wird aber aus genannten Gründen verzichtet. Die Verknüpfung und die dreidimensionale Anordnung der Bausteine sind in Abbildung 14 dargestellt.

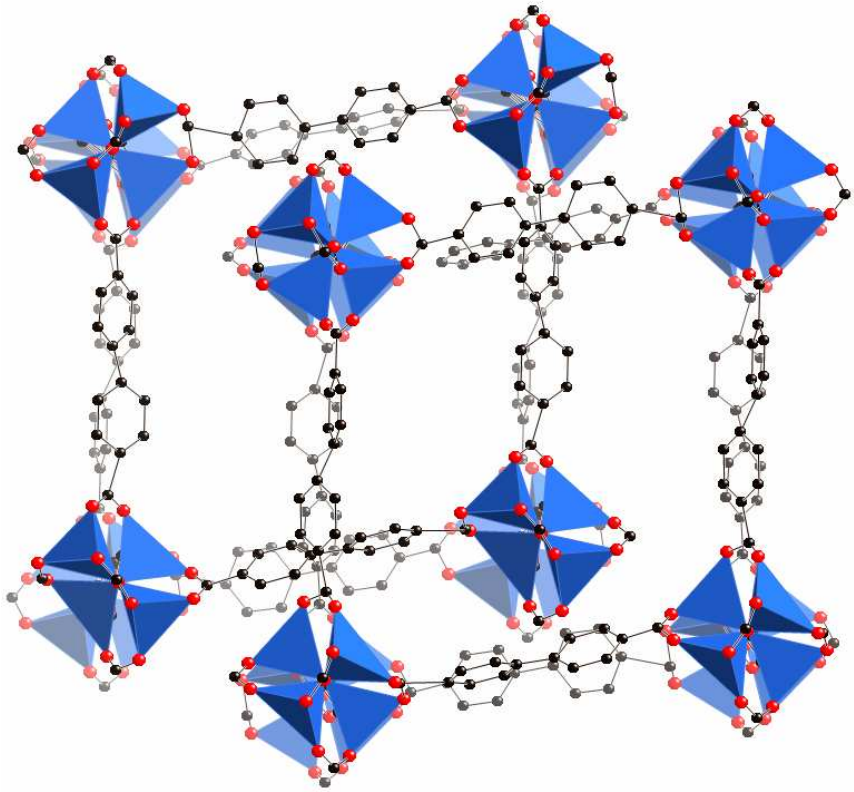


Abb. 14 ***Perspektivische Polyederdarstellung von Zn_4O(PBDC)-zweifache Durchdringung der einzelnen Netze entlang einer der Verknüpfungsrichtung (Blaue Polyeder-Zink; schwarz-Kohlenstoff, rot-Sauerstoff, Wasserstoff nicht dargestellt)***

Trotz der Qualität der Gütefaktoren können minimale Aussagen über die Struktur gemacht werden. So kristallisiert die Verbindung monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Wie auch in der orthorhombischen IRMOF-10 Struktur liegt die Verknüpfung der oktaedrischen Zn-O-SBUs über 4,4'-Biphenyldicarboxylat vor. Wie in Abbildung 14 dargestellt, durchdringen sich zwei Netzwerke, was zu einer Verkleinerung des Hohlraums führt. Weiterhin wurde auf Basis der erhaltenen Kristalldaten die gemessenen Beugungsdiagramme mit einem theoretischen auf Übereinstimmung geprüft werden, um unter anderem die Reinheit der Bulkphase zu ermitteln. Aus Abbildung 15 kann abgeleitet werden, dass neben einigen nicht indizierbaren Reflexen das gemessene Beugungsbild mit dem berechneten übereinstimmt, wobei hier ebenfalls die Qualität der Einkristallstrukturdaten berücksichtigt werden muss. Auffällig ist, dass sich das Beugungsbild durch eine Wiederholungsmessung nicht exakt reproduzieren lässt (Vergrößerung Abbildung 15). Die Intensität des Reflexes bei $2\Theta = 5{,}7°$ nimmt innerhalb von zwei Messungen stark zu, während die Intensität bei $2\Theta = 5°$ stark abnimmt. Es ist wahrscheinlich, dass die Verbindung entweder nicht phasenrein vorliegt oder sich durch Lösungsmittelverlust, Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff verändert, wie es auch bei anderen Vertretern (z.B. MOF-5) bekannt ist [56].

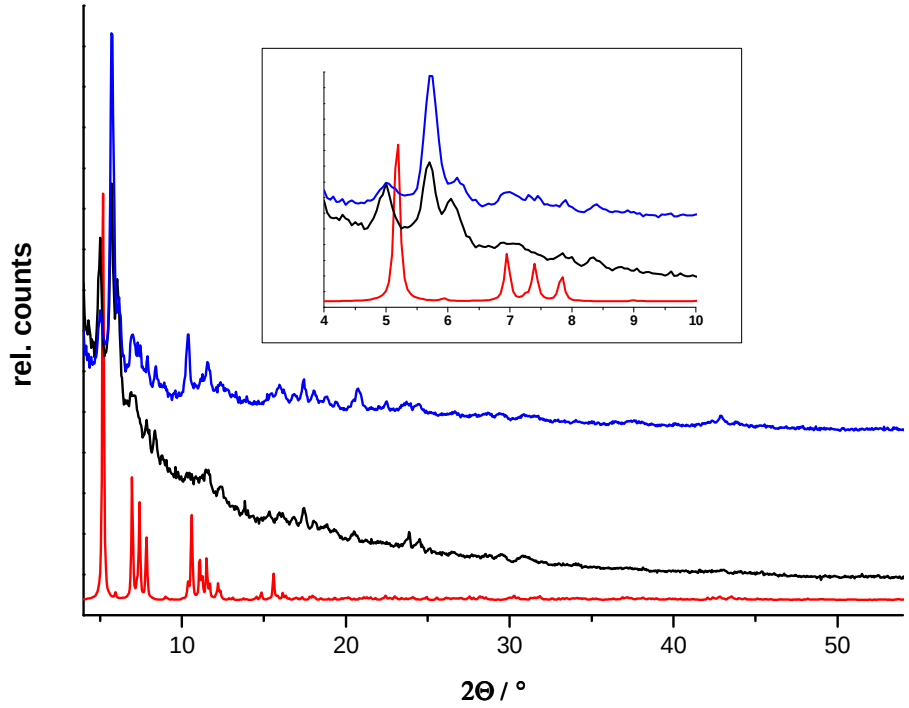


Abb. 15 ***Pulverbeugung von (1) nach ~1 min an Luft (schwarz) und ~3 min an Luft(blau) im Vergleich zu dem aus den Einkristallstrukturdaten berechneten Beugungsbild (rot); Vergrößerung zeigt detaillierten Ausschnitt im Bereich $4° \leq 2\theta \leq 10°$***

Die Untersuchungen im Zusammenhang mit der vorgestellten Verbindung stehen noch am Anfang und sollen in weiteren Arbeiten fortgesetzt werden. In anderen Versuchen konnte keine Verbindung dargestellt werden, die durch Beugungsmethoden als IRMOF-10 zu identifizieren war.

3.1.4.3. Interpretation und Diskussion

Wie am Beispiel der IRMOF-Reihe angedeutet werden soll, sind viele der durchgeführten Synthesen nicht oder nur schlecht zu übertragen. Vor allem die Synthese der großporigen Systeme war während der Arbeit nur im begrenzten Maßstab möglich.

Es ist deshalb zu diskutieren, ob eine Übertragung der Literatursynthesen auf die existierenden Möglichkeiten ohne Optimierung der Reaktionsparameter möglich ist, auch wenn einige Vertreter ohne aufwendige Optimierung und in guten Ausbeuten dargestellt werden konnten. Diese Verbindungen stellen vielleicht unter leicht veränderten Bedingungen, die thermodynamisch oder kinetisch begünstigte Form dar und werden unabhängig von Schwankungen in den Syntheseparametern erhalten.

Eine weitere Hürde für die quantitative Synthese ergibt sich dadurch, dass die meisten Literatursynthesen im qualitativen Maßstab durchgeführt werden und mit erheblichem Zeitaufwand nur geringe Ausbeuten liefern [57].

Auch in der Literatur werden Probleme über die Reproduzierbarkeit beschrieben und zu einem großen Teil im Zusammenhang mit der Synthese von MOF-5 diskutiert. So sind durch Veränderungen in den Reaktionsbedingungen der MOF-5 Synthese verschiedene poröse Hybridverbindungen auf der Basis des Zink-Terephthalsäure-Systems zugänglich [34,40,58-63]. Diese Vielfalt kann theoretisch auf die vorliegenden Systeme übertragen werden. So sind unterschiedliche Produkte bei Veränderung der Variablen wie in Tabelle 1 angegeben die logische Konsequenz.

Im Vergleich zu den Hydrothermalsynthesen stehen die Untersuchungen zu den Mechanismen und Abläufen während der MOF-Synthese noch am Anfang und meist werden nur die beobachteten Effekte zusammengefasst wiedergegeben [65,66]. Eine eindeutige Identifikation der Faktoren ist auf Basis von wissenschaftlichen Argumenten entsprechend schwer möglich.

Die Schlussfolgerung, die aus den dargelegten Problemen gezogen werden kann, ist, dass die tiefgründige Optimierung von Synthesen in nachfolgenden Untersuchungen intensiviert werden muss. Vor allem die Möglichkeit Hochdurchsatzsynthesen durchzuführen, kann die Optimierung in vielen Fällen vereinfachen und beschleunigen, da in einer kurzen Zeit relativ viele Syntheseparameter erfasst werden können. Entsprechend wären auch die angesprochenen Modifikationen der gewünschten Verbindungen einfacher zugänglich und könnten besser charakterisiert werden. Weiterhin könnten die Faktoren, die zur Bildung verschiedener Phasen führen, besser eingeschätzt werden.

Aus den Ergebnissen kann abgelesen werden, dass die Synthese im Gramm-Maßstab nur bei wenigen Verbindungen gelungen ist. Entscheidend ist, wie die Reaktionsbedingungen für ein Up-Scaling verändert werden müssen. Entsprechend stellt dieses eine weitere Schwierigkeit bei der Synthese von MOFs dar.

Die vorgestellten Vertreter bilden nur einen kleinen Ausschnitt der Syntheseprobleme. Von den rund 20 genannten MOFs konnten etwa die Hälfte erfolgreich hergestellt werden.

3.2. MOFs als selektive Adsorbentien für die Aufbereitung von Biogas

Adsorption ist eines der wichtigsten Anwendungsfelder für mikroporöse Materialien. Besonders Hybridverbindungen eignen sich als selektive Adsorbentien, da sich ihre Eigenschaften an die Problemstellung anpassen lassen. In den durchgeführten Versuchen wurde die selektive Abreicherung von Schwefelwasserstoff aus dem Mehrkomponentengemisch Biogas, anhand der Adsorption über eine MOF-Schüttschicht, untersucht.

3.2.1. *Biogas-Herstellung und Zusammensetzung*

Mit der Bezeichnung Biogas wird im Allgemeinen das Produkt der anaeroben Zersetzung von Biomasse durch Mikroorganismen bezeichnet und es stellt eine Alternative zu dem fossilen Brennstoff Erdgas dar. Der biochemische Prozess kann in der Summe durch die Gleichung von Buswell, die die maximale Ausbeute an Methan beschreibt, zusammengefasst werden (Schema 3) [67].

$$C_cH_hO_oN_nS_s + yH_2O \longrightarrow xCH_4 + (c-x)CO_2 + nNH_3 + sH_2S$$

$$\text{Mit: } x = 1/8(4c + h - 20 - 3n - 2s \text{ und } y = 1/4(4c - h - 20 + 3n + 3s).$$

Schema 3. ***Zusammenfassung der biochemischen Abläufe***

Die Hauptbestandteile der Mischung sind CH_4, CO_2, H_2S bzw. R-SH und Wasserdampf. Dazu kommen variable Mengen an Stickstoff, Sauerstoff, Siloxanen sowie Halogene oder aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Zusammensetzung des Biogases ist von vielen Faktoren, vor allem aber von der Zusammensetzung und der Art des Substrates, abhängig. So liefern proteinreiche Agrarprodukte Biogas anderer Zusammensetzung als kommunale Abwässer [68].

Wie auch Erdgas muss Biogas als Vielkomponentensystem vor der energetischen Verwertung aufgereinigt werden, um einen höheren Brennwert durch CO_2-Entfernung zu erhalten und Umweltbelastungen durch Emissionen von Schwefel- oder Stickoxiden zu vermeiden [69].

3.2.2. *Versuchsaufbau und Bedingungen*

Die Versuchsapparatur bestand im Wesentlichen aus zwei Vorratsbeuteln für benötigte Gase, einem Druckmesser, einem Glasröhrchen mit Fritte und einem Messgerät für die Analyse der Gaszusammensetzung. Bei den verwendeten Gasen handelte es sich um Stickstoff als Spülgas und synthetisch oder biologisch erzeugtes Gas. Das Glasröhrchen hatte bei allen Versuchen die gleichen Abmessungen.

Die Fritte diente in erster Linie als Träger der Schüttschicht, wobei die Schüttung zusätzlich durch Glaswolle am oberen Ende fixiert ist. Das Gas wird durch eine Pumpe im Messgerät, über die Schüttschicht, den Sensoren zugeführt. Über die Sensoren wird eine Durchbruchskurve aufgezeichnet, durch die sich die Adsorption interpretieren und auswerten lässt. Der Druckabfall über diese Schüttschicht wurde über ein Manometer erfasst. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 16 gezeigt.

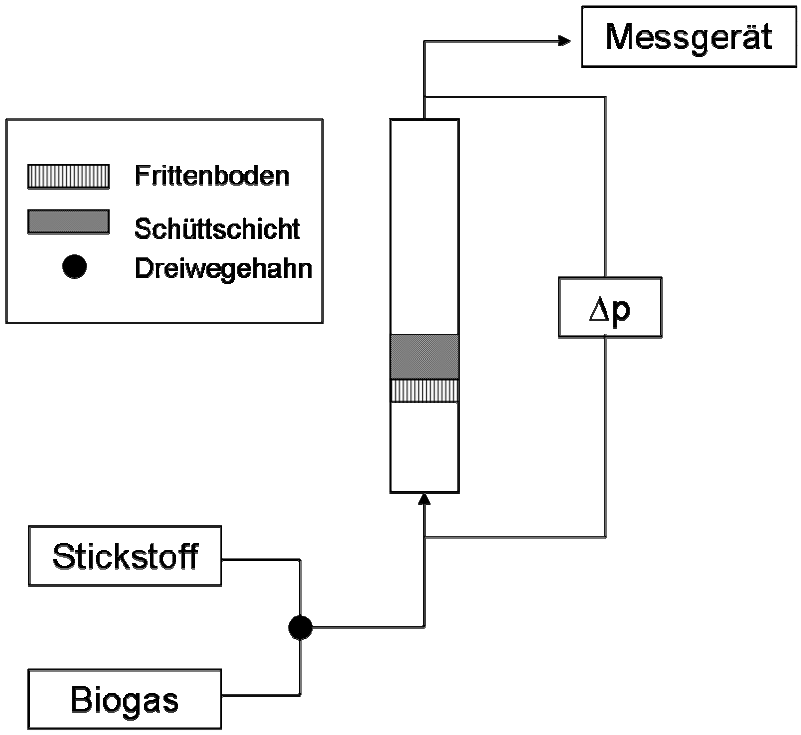


Abb. 16 Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung zur Erfassung der Schwefelwasserstoffadsorption

Das Messgerät erfasst die CH_4-, CO_2-, H_2S- und die O_2-Konzentration im verwendeten Gas. Weiterhin wird die Umgebungstemperatur aufgezeichnet.

3.2.3. *Verwendete MOFs*

Im Idealfall besitzt ein Adsorbens eine hohe Affinität zur Gasphasenkomponente, die abgetrennt werden soll. Diese Affinität kann bei Adsorbentien über die Adsorptionsisotherme beurteilt werden, wobei die in Abbildung 8 dargestellten Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen. Eine Wahl von Adsorbentien auf Grund dieser thermodynamischen Daten war im Rahmen der Arbeit nicht möglich, da das H_2S-Adsorptionsverhalten unter Gleichgewichtsbedingungen experimentell nicht bestimmbar war.

So erfolgte die Auswahl nach theoretischen Aspekten und nach Verfügbarkeit der Verbindungen. Es wurden verschiedene Hybridverbindungen getestet:

- MOFs, die Aminofunktionen in ihrem Gerüst aufweisen (IRMOF-3, Al-MIL-53_NH2, Fe-MIL-88B_NH2), um H_2S entsprechend Abbildung 17 binden zu können;

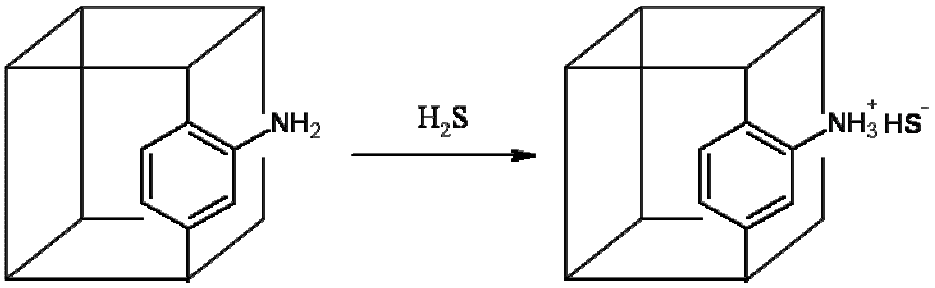


Abb. 17 Vereinfachte Darstellung der Adsorption von H_2S an aminofunktionalisierten MOF-Strukturen

- MOF-5 und MIL-101, auf Grund der guten Verfügbarkeit und als Vergleich-substanzen,
- Cu_3btc_2, auf Grund seiner bekannten Affinität zu S-haltigen Verbindungen und dem Vorliegen koordinativ ungesättigter Metallzentren [49];
- Cu(bdc), Cu(1,2,4,5-btc) als Möglichkeit, den Einfluss von koordinativ ungesättigten Metallzentren zu untersuchen.

Im Weiteren wurden mit Aktivkohle, Siral 20 und Siral 40, als industriell hergestellte Aluminosilikate, Vergleichs- und Referenzsubstanzen vermessen.

Der Aufbau des MOF-5-Netzwerkes wurde in Kapitel 2.3.3. beschrieben. IRMOF-3 entspricht der aminofunktionalisierten Form des MOF-5-Gerüstes. Die porösen Materialien besitzen dreidimensional miteinander verbundene Hohlräume mit einem Durchmesser von 18,5 bzw. 18,6 Å. Diese Hohlräume sind über Öffnungen in der Größe von 11,2 bzw. 9,2 Å miteinander verbunden [41].

Der Aufbau von Cu_3btc_2 erfolgt durch die Verknüpfung der quadratischen Cu-SBU mit dem trivalenten 1,3,5-Benzendicarboxylat (btc) auf. Entsprechend der Verknüpfungspunkte der Bausteine kann die Struktur als 4,3-verbundenes Netz beschrieben werden. Es sind verschiedene Hohlraumgrößen vorhanden. Der größere Hohlraum besitzt einen Durchmesser von 13,2 bzw. 11,1 Å. Die Größe des Hohlraums ist abhängig von der jeweiligen räumlichen Orientierung der Cu-SBU und wird unabhängig von dieser aus 12 Kupferdimeren und 24 Trimesinatresten gebildet. Die Hohlräume sind durch Öffnungen mit einem Durchmesser von 6,9 Å miteinander in allen Raumrichtungen verbunden. Der Durchmesser des kleineren Hohlraums beträgt 6,9 Å und er besitzt eine 4,9 Å große Öffnung [70].

MIL-101 (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*, Material des Instituts Lavoisier) besitzt Hohlraumdurchmesser im mesoporösen Bereich. Die für dreiwertige Metallionen typische trimere SBU (Abbildung 4, Mitte) bildet mit den Terephthalatresten so genannte Supertetraeder (ST) mit einem mikroporösen Hohlraum, der durch einen Durchmesser von 8,6 Å charakterisiert ist. Durch Eckenverknüpfung dieser Tetraeder werden zwei Hohlräume verschiedener Größe gebildet. Einer dieser Käfige wird durch 20 STs gebildet, der andere durch 28. Der kleinere Käfig weist einen Durchmesser von rund 39 Å auf, der größere von etwa 34 Å. Diese verschiedenen Käfige sind über fünf- und sechseckige Fenster unterschiedlicher Größe miteinander verbunden (12 Å für fünfeckiges und 14,7 x 16 Å für sechseckiges Fenster). MIL-101 besitzt die MTN-Topologie, die auch bei Alumosilikaten bekannt ist [35]. Abbildung 18 zeigt einige der beschriebenen Details.

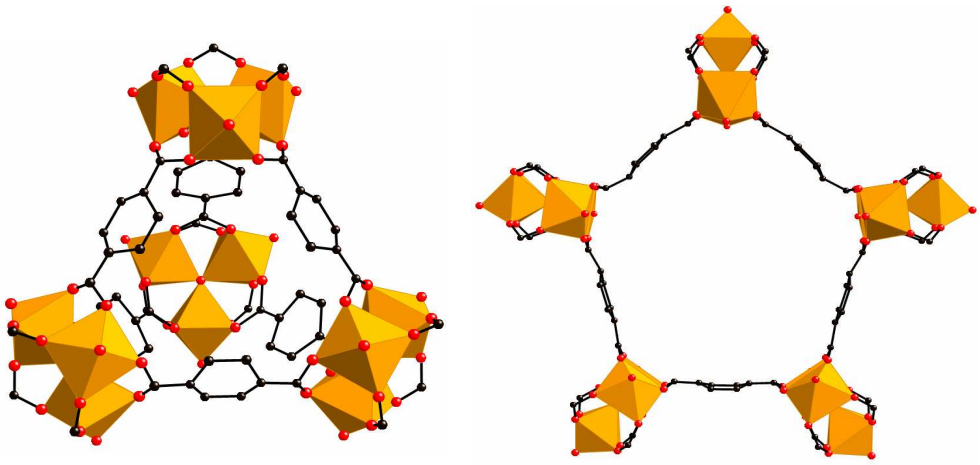


Abb. 18 Strukturmerkmale MIL-101, links: Supertetraeder (ST), rechts: pentagonales Fenster der Hohlräume

Die Hybridstruktur Fe-MIL-88B_NH2 enthält ebenfalls die trimere, trigonal-prismatische SBU, nur ist Cr^{3+} durch Fe^{3+} ersetzt. Charakteristisch sind die Kanäle entlang der kristallographischen a- und c- Achse, die abhängig von der Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen ihre Abmessungen verändern [71].

Das gleiche Verhalten zeigt Al-MIL-53_NH2. Die Hohlraumgeometrie ist identisch mit den in Abbildung 3 gezeigten Kanälen entlang der c-Achse. Gebildet werden die Kanäle durch die zweidimensionale Vernetzung eckenverknüpfter $AlO_4(OH)_2$-Oktaeder.

Die weiteren Kupfer-Hybridverbindungen weisen keine Hohlräume in ähnlichen Größenverhältnissen auf. Die zweidimensionalen Schichten aus Kupferdimer und entsprechender Benzensäure bilden über die Wechselwirkungen der apikalen Kupferliganden mit den aromatischen Systemen der benachbarten Schicht dreidimensionale Strukturen (C-H···π-Wechselwirkungen) [32,33].

3.2.4. *Entwicklung der Versuchsparameter*

In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Verfahrenstechnik und Biotechnologie der Universität Rostock wurden grundlegende Untersuchungen über die Eignung von MOFs als Adsorbens für H_2S durchgeführt. Die Ergebnisse sind für die vorliegende Arbeit insoweit relevant, da durch diese die Versuchsdurchführung verändert wurde. Die Grundaussage dieser Versuche ist:

- Abreicherung von H_2S durch Adsorption an MOF-5 und IRMOF-3,
- geringe Adsorption an Cu_3btc_2.

Die Versuche können aus mehreren Gründen nur als Anhaltspunkte dienen. Durch die Verwendung von MOF-5- und IRMOF-3-Einkristallen gibt es keine definierte Korngrößenverteilung in der Adsorbensschüttung. Weiterhin variiert die Höhe der Schüttschicht bei gleicher Masse verschiedener Verbindungen was zu einer unterschiedlichen Verweilzeit des Adsorbates in der Schüttschicht führt.
Weiterhin sind viele MOFs nur als mikrokristallines Pulver zugänglich. Im Rahmen des Versuchsaufbaus ist es nicht möglich, diese auf ihre Adsorptionseigenschaften zu untersuchen. So bildet sich bei kleinen Schüttschichthöhen durch die Konvektion des Gases eine Wirbelschicht aus. Proportional zur Höhe steigt aber auch der Druckabfall, was zu Abweichungen der Messwerte führen kann. Die Abweichungen lassen sich durch die Verwendung von IR-Sensoren im Messgerät begründen. Durch die Schüttschicht erniedrigt sich der Druck in der Messzelle und führt zu einer kleineren Zahl von detektierbaren Teilchen pro Volumeneinheit.
Ein Vergleich war entsprechend schwer möglich. Weiterhin ist es schwer die erhaltenen Durchbruchskurven quantitativ auszuwerten. Durch die verwendeten Mengen (1 g) wurde die Versuchsdauer durch erhöhte Kapazität erheblich verlängert.
Um Vergleichbarkeit und eine weniger zeitaufwendige Versuchsdurchführung zu gewährleisten, wurden die Versuchsparameter in folgender Weise verändert:

- verwenden einer Schütthöhe von 10 mm für alle Adsorbentien,
- gepresste Adsorbentien in Form von Pellets,
- definierte Korngrößenverteilung für die Schüttschicht.

Entsprechend diesen Bedingungen sollten Variablen, wie z.B. die Verweilzeit eines Volumenelementes in der Schüttschicht bei allen Versuchen, vergleichbar sein.

3.2.5. *Herstellung und Eigenschaften gepresster Adsorbentien*

Alle Materialien wurden im Vorfeld der Herstellung gepresster Adsorbentien in Chloroform über Nacht langsam gerührt. Dieser Schritt konnte gut mit den Aufarbeitungsmethoden kombiniert werden. Das erhaltene feinpulvrige Material wurde im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Ein Pellet wurde durch das Pressen von ungefähr 100 mg Substanz, bei einer Tonne Druck, über einen Zeitraum von drei Minuten erzeugt. Die pelletierten Adsorbentien wurden zerkleinert und mit Hilfe von Prüfsieben in definierte Größenfraktionen aufgeteilt. Durch die Verwendung der Fraktion von 400 bis 800 µm konnte die erwähnte Korngrößenverteilung realisiert werden.

Im Zusammenhang mit dem Verpressen der Adsorbentien können sich Eigenschaften durch die mechanischen Belastungen verändern, wobei maximal der Verlust der dreidimensionalen Hohlraumstruktur zu erwarten ist. So kann über Beugungsuntersuchungen die Stabilität der Kristallstruktur bewertet werden. Der Vergleich zwischen den Beugungsdiagrammen vor und nach dem Verpressen mit dem theoretischen Beugungsbild ist für MIL-101 exemplarisch in Abbildung 19 dargestellt.

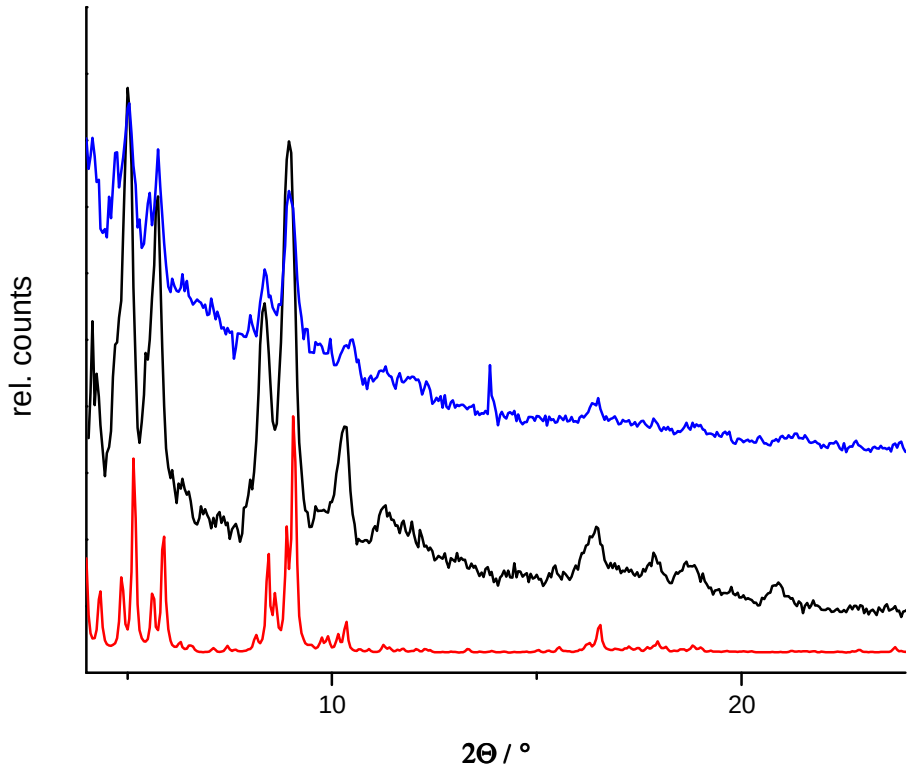


Abb. 19 ***Ausschnitt aus den Beugungsdiagrammen für MIL-101 Pellets; berechnetes Beugungsbild (rot), ungepresstes Adsorbens (schwarz), gepresstes Adsorbens (blau)***

Durch den Vergleich der Beugungsdiagramme konnte gezeigt werden, dass die Struktur der Hybridverbindungen durch das Pressen nur wenig beeinflusst wird. Bei der Abschätzung der Stabilität über Pulverbeugungsmethoden muss aber berücksichtigt werden, dass Faktoren wie Luftfeuchtigkeit im Verlauf des eigentlichen Messvorgangs einen gewissen Einfluss besitzen können. Eine Darstellung dieses Sachverhalts erfolgt in Abschnitt 3.2.8.6. Das erneute zerkleinern der gepressten Pellets zu einem Pulver hatte im Verlauf der Röntgenbeugung einen erheblichen Einfluss. Das Vermessen der gepressten Pellets erhöhte hingegen deutlich den auftretenden Untergrund und folglich sinkt die Anzahl der eindeutig zuzuordnenden Reflexe. Der auffällige Reflex bei $2\Theta = 13{,}85$ konnte nicht zugeordnet werden (Abb. 16, blaues Beugungsbild). Er tritt aber auch in Beugungsmessungen anderer verpresster Adsorbentien bei gleicher 2Θ-Lage auf und kann so einem gerätespezifischen Effekt zugeordnet werden.

Neben der mikroskopischen sind auch die makroskopischen Eigenschaften interessant. Die Veränderung der porösen Hybridstruktur wurde aus diesem Grund durch Stickstoff-Adsorptionsmessung untersucht. Durch das Verdichten kann neben der strukturellen auch texturelle Porosität auftreten. Den Vorgang beschreibt Abbildung 20.

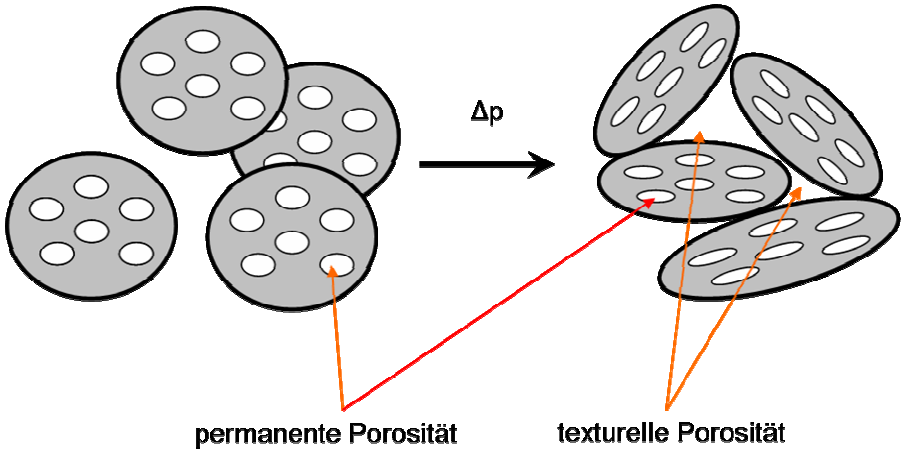


Abb. 20 Permanente und texturelle Porosität durch die Verdichtung

Da nicht alle gepressten Verbindungen, während der Arbeit untersucht werden konnten, ist es so nur mögliche substanzspezifische Aussagen zu treffen und keinen allgemeinen Trend abzuleiten. Weiterhin war es nicht möglich für alle Pellets die Oberflächenbestimmung auszuwerten, da die Isotherme nicht in der benötigten Qualität aus den Messdaten gewonnen werden konnte (z.B. für IRMOF-3). Da auf der Isotherme die weitere Auswertung basiert, können nur einige Beispiele vorgestellt werden.

Die Einflüsse des Pressens waren im Vergleich zu den anderen verfügbaren Daten bei Cu_3btc_2 stark ausgeprägt. Die Darstellung der Adsorptionsisothermen des unverpressten und verpressten Adsorbens zeigt diesen Einfluss (Abbildung 21).

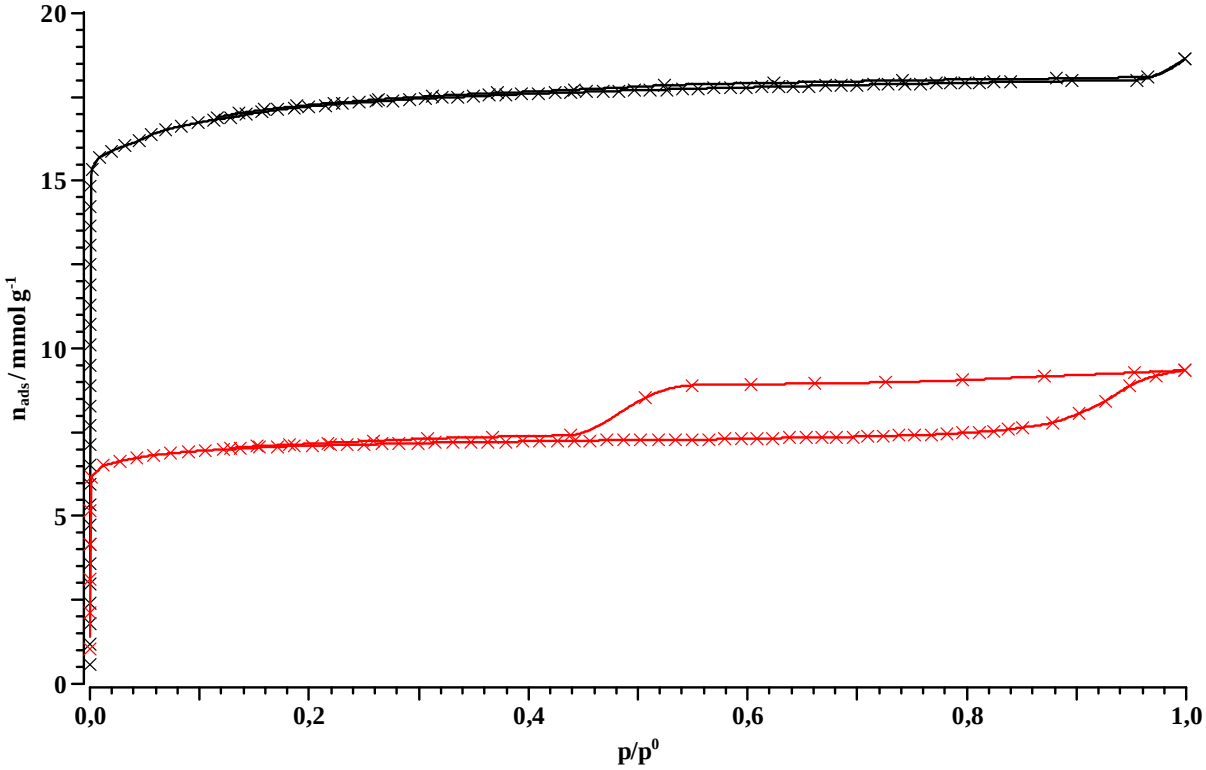


Abb. 21 Stickstoffadsorptionsisothermen für nicht verpresstes (schwarz) und verpresstes (rot) Cu_3btc_2

Beide Adsorptionsisothermen weisen einen starken Anstieg bei geringen p/p_0-Werten auf. Das verpresste Material weist, ähnlich wie das nicht verpresste Material, mikroporöse Eigenschaften auf. Unterschiedlich ist in diesem Fall nur die aufgenommene Stoffmenge im gleichen Druckbereich. Ein Vergleich des Mikroporenvolumens war auf Grund von Fehlermeldungen der Auswertesoftware nicht möglich. Für die untersuchten Materialien kann die Aussage getroffen werden, dass die Mikroporen erhalten bleiben, sich aber die aufgenommene Stoffmenge im Vergleich zum unverpressten Zustand verändert. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, müssten verschiedene Messungen wiederholt und die Softwareprobleme gelöst werden. Im Gegensatz zum geformten Adsorbens liegen im Ausgangsmaterial keine mesoporösen Bereiche vor. Die Hystereseschleife für das verpresste Cu_3btc_2 im Bereich ab $p / p_0 \geq 0{,}4$ verdeutlicht dies. Eine Auswertung der Desorptionskurve nach Gleichung 15 und BJH ergibt einen Porendurchmesser von durchschnittlich 3,97 nm im Bereich $0{,}4 \leq p / p_0 \leq 0{,}95$. Nach Einteilung der IUPAC kann die Hystereseschleife als Typ H4 klassifiziert werden. Dies deutet auf schlitzförmige Mesoporen hin, welche Mikroporen enthalten [44,45].

Die auftretenden mesoporösen Bereiche können entsprechend Abbildung 20 erklärt werden und sind somit eine Folge des Verpressens. Bei anderen Adsorbentien konnten ebenfalls mesoporösen Bereiche in dieser Größenordung gefunden werden (MOF-5 und MIL-101).
In den meisten durchgeführten Messungen besitzen viele Verbindungen eine kleine Hystereseschleife. Dies kann aber auch auf texturelle Porosität zurückgeführt werden. Ein weiterer Effekt des Verpressens ist die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche der gepressten Adsorbentien. Tabelle 2 zeigt die berechneten Daten zusammenfassend.

Adsorbens	**$S_{Langmuir}$**	**$S_{BET,\ 3\text{-}PF}$**
MOF-5	2153	1449
MOF-5 Pellets	1329	1197
Cu_3btc_2	1740	1660
Cu_3btc_2 Pellets	717	6723
MIL-101	2707	-
MIL-101 Pellets	2022	-

Tabelle 2 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den N_2-Adsorptionsmessungen

Wie bereits erwähnt, verändert sich die aufgenommene N_2-Menge der Mikroporen in Folge des Pressvorgang. Da die innere Oberfläche von Hybridsystemen aber zum großen Teil aus den Poren in diesem Bereich stammt, ist die Verkleinerung der Oberfläche die logische Konsequenz (aus dem Plateau der Typ I-Isotherme, welche charakteristisch für die meisten MOFs ist, kann abgeleitet werden, dass MOFs formal keine äußere Oberfläche besitzen). Ebenso wäre es möglich, dass durch das Verpressen nicht alle vorhandenen Poren zugänglich sind. Die Auswertung der Isothermen nach der BET 2-Parameter Gleichung ergab negative Werte für die Konstante C, was nach Beziehung 16 keine klassische Lösung zulässt. Wie in Abschnitt 2.5.1. bereits dargestellt, beschreibt der Parameter C die Adsorptionswärme deren numerischer Wert durch Q gegeben ist.

$$C = e^{\frac{Q}{RT}} \qquad (16)$$

3.2.6. *Versuchsdurchführung und Auswertung*

Die zerkleinerten Pellets wurden in der Fritte zu einer 10 mm hohen Schüttschicht gepackt und mit Glaswolle fixiert. Anschließend wurde das Adsorbens für zehn Minuten mit Stickstoff gespült, um identische Bedingungen für alle Versuche zu erzeugen und andere Gase zu desorbieren. Der Druckabfall über die Schüttung wurde während der Spülung vermerkt.
Im Anschluss wurde über einen Dreiwegehahn auf Biogas gewechselt und die zeitliche Änderung der Zusammensetzung in Form einer Durchbruchskurve verfolgt.
Der Versuch wurde nach 600 bis 800 s Messzeit oder nach schnellem Durchbruch von H_2S und Erreichen der bestimmten H_2S-Konzentration des Testgases beendet.
Die zeitliche Begrenzung war notwendig, um die verbrauchte Gasmenge pro Versuch zu reduziere da diese bei 0,8 l Gasmischung pro Minute lag. Um die Durchbruchskurven über längere Messzeiten auswerten zu können, wurden für einige Adsorbentien Messungen über größere Zeiträume durchgeführt. Die Versuche wurden bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt.

Die Auswertung der erhaltenen Durchbruchskurven wird im Zusammenhang mit Abbildung 22 erläutert.

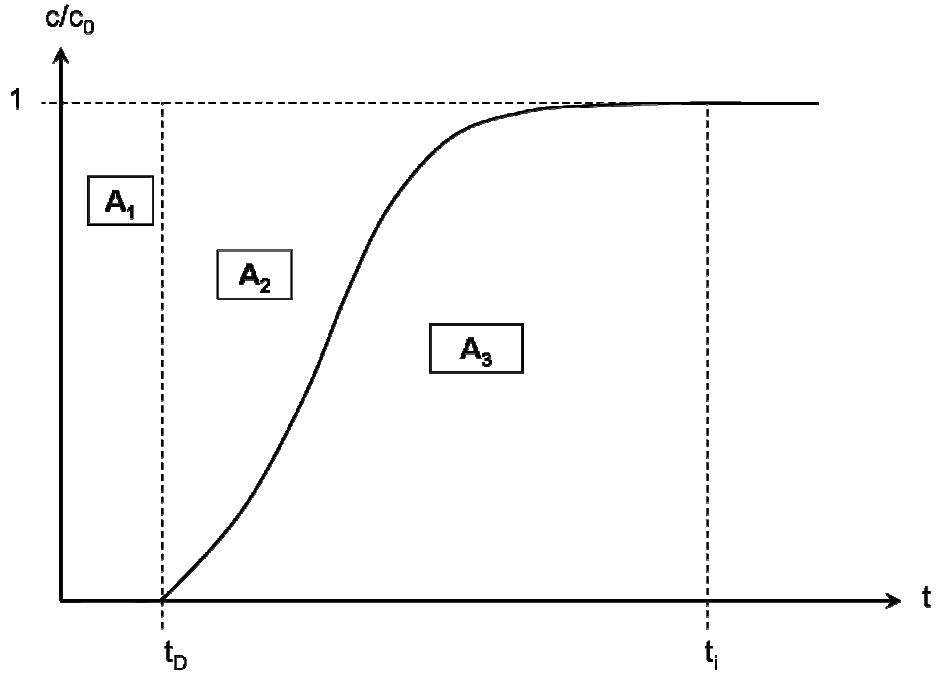


Abb. 22 Schematische Darstellung einer Durchbruchskurve und Einteilung in 3 Bereiche zur Auswertung t_D = Durchbruchszeit

Wie in der Darstellung erkennbar entspricht die gesamte Menge der Komponente i während der Versuchszeit dem Produkt A_i aus Konzentration c_0 und Versuchszeit t_i. Die Gesamtfläche A_i setzt sich zusammen aus:

$$A_i = A_1 + A_2 + A_3 = c_0 t_D + (t_i - t_D) c_0 \qquad (17)$$

Die adsorbierte Menge ist proportional der Summe aus A_1 und A_2, wobei A_2 zugänglich ist über:

$$A_2 = (t_i - t_D) c_0 - A_3 \qquad (18)$$

Ausgehend von der Kenntnis der Zusammensetzung des Mehrkomponentengemisches und der Bestimmung von A_3 durch Integration kann die adsorbierte Menge berechnet werden. Neben der adsorbierten Menge bis zur Zeit t_i ist die Durchbruchszeit t_D eine charakteristische Größe. Im Rahmen der Arbeit erfolgt ein Vergleich der Adsorbentien über die Größen t_D, $t_i = 60$ bzw. $600\,\mathrm{s}$ und die entsprechenden adsorbierten Stoffmengen. Die Berechnungen erfolgen unter der Annahme des idealen Verhaltens der Gasmischung und mit einem molaren Volumen $V_m = 22{,}413996\,\mathrm{l mol^{-1}}$.

3.2.7. *Zusammensetzung des synthetischen Testases*

Die Zusammensetzung des synthetischen Mehrkomponentengemisches wurde bei jeder Befüllung des Vorratsbehälters bestimmt. Aus den verschiedenen Messungen ergab sich folgende Zusammensetzung der Gasmischung (Tabelle 3).

H_2S	**CH_4**	**CO_2**
ppm	Vol%	Vol%
200,00±2,63	52,07±0,41	43,92±0,42

Tabelle 3 Zusammensetzung des synthetischen Testgases mit Vertrauensgrenzen

Mit den angegebenen Konzentrationen sind alle nachfolgenden Berechnungen durchgeführt worden. Eine Berücksichtigung des Fehlers erfolgte bei der Berechnung nicht. Die fehlenden vier Volumenprozente können auf Verunreinigungen im Gas oder auf Grund von Durchlässigkeiten innerhalb der Versuchapparatur zurückgeführt werden.

3.2.8. *Auftrennungsversuche an Gasgemischen*

3.2.8.1. Selektivität

Bei der Verwendung der verschiedenen Adsorbentien konnte bis zur Durchbruchszeit t_D die Schwefelkomponente selektiv abgetrennt werden. Auf Basis der Durchbruchszeiten resultiert die Aussage, dass eine Abtrennung von CO_2 oder CH_4 bei keinem der getesteten Materialien erfolgte. Der Durchbruch dieser beiden Bestandteile erfolgte sofort und zum gleichen Zeitpunkt. Der Durchbruch wird in der Auswertung der H_2S-Adsorption als zeitliche Referenz genutzt, indem $t_D(CO_2)$ und $t_D(CH_4)$ dem ersten Messwert $t = 0$ der dargestellten H_2S-Durchbruchskurven entsprechen.

Eine Darstellung der Durchbruchskurven für die drei Bestandteile zeigt Abbildung 23 am Beispiel von MOF-5. Der zeitliche Verlauf der Konzentration von CO_2 und CH_4 wird im Folgenden nicht weiter mit dargestellt.

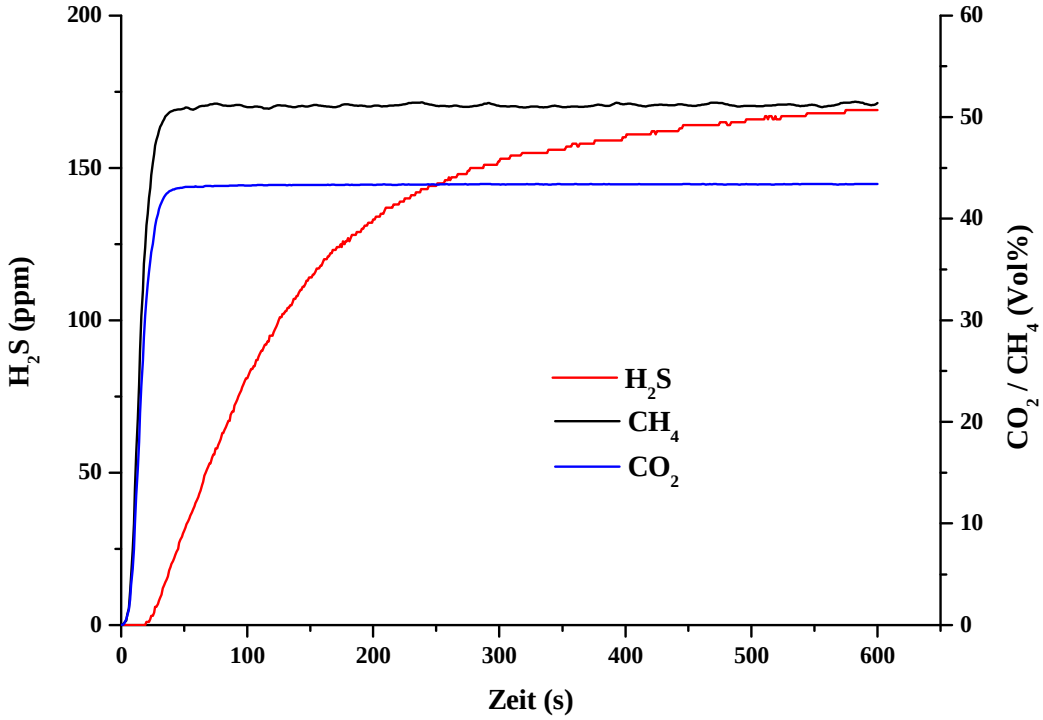


Abb. 23 Durchbruchskurven für CH_4, CO_2 und H_2S für MOF-5 Schüttschicht

3.2.8.2. Einfluss des Pressvorgang auf H_2S-Abtrennung

Im ersten Versuchsabschnitt wurde untersucht, ob die präparierten Adsorbentien das gleiche Adsorptionsverhalten aufweisen, wie die bereits verwendeten MOF-Einkristalle (Kapitel 3.2.4). Das Verhalten von MOF-5 soll als repräsentativ angenommen werden. Die Durchbruchskurven für eine 10 mm hohe Schüttschicht von Pellets und Einkristallen (EK) sind für die Größenverteilungen von 200-400 µm und 400-800 µm in Abbildung 24 gezeigt.

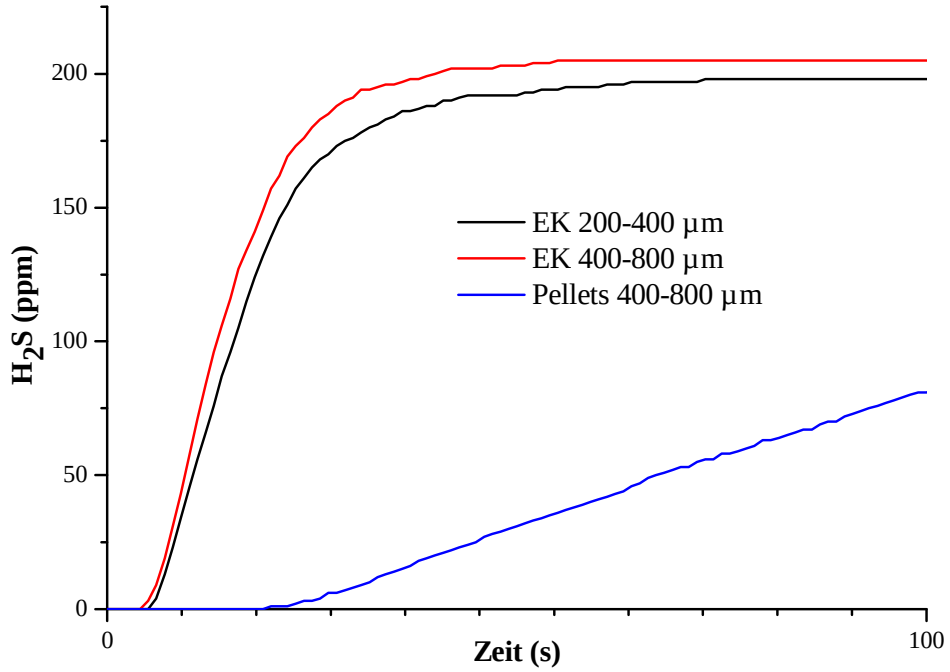


Abb. 24 Durchbruchskurven H_2S für MOF-5 Einkristalle (EK) und MOF-5 Pellets

Wird die Durchbruchszeit t_D als Basis der Auswertung benutzt, so resultiert aus Abbildung 24, dass die MOF-5-Pellets bei gleichen Versuchsbedingungen eine höhere Aufnahmekapazität als die Einkristalle bei verschiedener Größenverteilung besitzen. Da durch den Pressvorgang die Menge des Adsorbens bei gleicher Höhe der Schüttschicht erhöht wird, entspricht das gefundene dem erwarteten Verhalten. Die Verwendung unterschiedlicher Korngrößen hat bei der geringen Höhe der Schüttschicht von 10 mm und dem großen Volumensstrom nur einen geringen Einfluss auf die Trennleistung (Abbildung 24). Ein Einfluss ergibt sich aber auf den Druckabfall über die Schüttschicht, der bei einer Größenverteilung von 400-800 µm 3,43 hPa und bei 200-400 µm 8,33 hPa entspricht. Der zulässige Unterdruck für die Messzelle liegt bei 50 hPa, der bei zu kleinen Adsorbenspartikeln oder zu großer Schütthöhe überschritten wird und zu Messfehlern führt.

3.2.8.3. Vergleich der Adsorbentien

Die verschiedenen Durchbruchskurven wurden entsprechend Kapitel 3.2.6 ausgewertet. Auf eine grafische Darstellung aller erhaltenen Durchbruchskurven soll auf Grund ihrer Anzahl verzichtet werden. In Abbildung 25 sind H_2S-Durchbruchskurven in Abhängigkeit des verwendeten Adsorbens im untersuchten Bereich bis 600 s dargestellt. Einige charakteristische Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

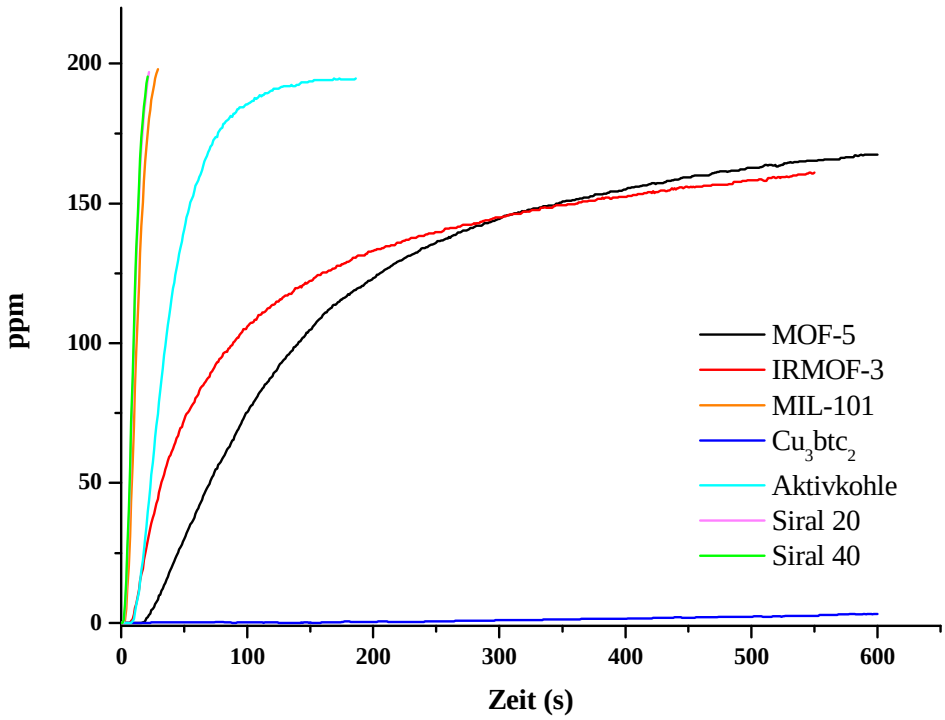


Abb. 25 ***Durchbruchskurven H_2S für verschiedene Adsorbentien***

	t_D	$n_{ads}(H_2S)$, $t = t_D$	$n_{ads}(H_2S)$, $t = t_D$
	in s	in mmol	in $mmol g^{-1}$
MOF-5	19,00	$2{,}83 \cdot 10^{-3}$	0,023
IRMOF-3	9,00	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	$8{,}724 \cdot 10^{-3}$
MIL-101	2,67	$3{,}97 \cdot 10^{-4}$	$4{,}529 \cdot 10^{-3}$
Cu_3btc_2	225,75	$3{,}36 \cdot 10^{-2}$	0,215
Aktivkohle	9,67	$1{,}44 \cdot 10^{-3}$	0,014
Siral 20	2,67	$3{,}97 \cdot 10^{-4}$	$2{,}916 \cdot 10^{-3}$
Siral 40	2,33	$3{,}47 \cdot 10^{-4}$	$3{,}031 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4 Durchbruchszeiten t_D in Abhängigkeit des verwendeten Adsorbens und adsorbierter Stoffmenge bis zum Zeitpunkt des Durchbruchs

Aus der Darstellung und der Tabelle ist abzulesen, dass vor allem MOF-5, IRMOF-3 und Cu_3btc_2 den H_2S-Gehalt über einen größeren Zeitraum reduzieren. Die Durchbruchszeiten für MOF-5 und IRMOF-3 sind mit der der verwendeten Aktivkohle vergleichbar. Im Gegensatz zur Aktivkohle reichern Hybridadsorbentien, wie Cu_3btc_2 die Schwefelkomponente aber über einen längeren Zeitraum ab. Eine starke Abweichung zu diesen drei MOF-basierenden Adsorbentien stellt MIL-101 dar, wo bereits nach rund drei Sekunden ein Durchbruch beobachtet wird. Wie auch MIL-101 weisen die Adsorbentien auf Silikatbasis eine geringe Abreicherungstendenz für H_2S unter den Versuchsbedingungen auf.

Die Durchbruchszeit beschreibt formal, wie stark das Adsorbens in der Lage ist H_2S vollständig abzureichern. Neben der Höhe der Schüttschicht ist die Abreicherung von mehreren Faktoren, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, abhängig. So könnte die Affinität von H_2S zu den Adsorbentien MOF-5, IRMOF-3 und Cu_3btc_2 relativ groß im Vergleich zu MIL-101 oder den Silikaten sein. Ein schneller Durchbruch, wie z.B. bei MIL-101 würde resultieren. Da keine Literaturdaten zur Abschätzung der Affinität zum Zeitpunkt der Arbeit vorlagen, kann eine Diskussion auf dieser Grundlage nicht erfolgen. Die Menge des benötigten Adsorbens um eine 10 mm Schüttschicht aufzufüllen, spielt ebenfalls eine Rolle, wie aus den Daten in $mmolg^{-1}$ hervorgeht. Die Durchbruchskurven sollen im Folgenden im Zusammenhang mit der Struktur der Adsorbentien und den adsorbierten Mengen pro Zeitintervall diskutiert werden.

3.2.8.4. Einfluss von Aminofunktionalisierung

Aus Abbildung 25 geht hervor, dass das Adsorptionsverhalten von MOF-5 und dem aminofunktionalisierten Analoga IRMOF-3 relativ ähnlich ist. Der Durchbruch erfolgt in Abbildung 25 bei IRMOF-3 wesentlich früher als bei MOF-5, der Anstieg der Durchbruchskurve unterscheidet sich aber. So sollte die abgereicherte Menge ab einem Zeitraum über 325 s für IRMOF-3 größer als für MOF-5, was durch den Schnittpunkt der beiden Durchbruchskurven verdeutlicht wird. Bei einer Auswertung der Kurven über einen Zeitraum von 600 s sollten sich die adsorbierten Stoffmengen annähern (Tabelle 5).

	$n(H_2S)_{ads}$, 60 s	**$n(H_2S)_{ads}$, 60 s**	**$n(H_2S)_{ads}$, 600 s**	**$n(H_2S)_{ads}$, 600 s**
	in $mmolg^{-1}$	in %	in $mmolg^{-1}$	in %
MOF-5	0,067	93,34	0,271	37,97
IRMOF-3	0,046	79,11	0,212	36,49

Tabelle 5 Adsorbierte Menge H_2S in mmol und Prozent nach 60 und 600 s für MOF-5 und IRMOF-3

So kann kein eindeutiger Einfluss der Aminogruppe über die Durchbruchskurven, entsprechend Abbildung 25, gefunden werden. Eventuell könnte die um 2 Å kleinere Pore des IRMOF-3 die Diffusion in das innere des porösen Systems behindern und so der vermuteten Funktion der Aminogruppe entgegenwirken. Aussagen dieser Art könnten eventuell durch quantenchemische Simulationen bekräftigt werden. Eine weitere Möglichkeit zur möglichen Nutzung der Aminofunktion wäre die Vergrößerung der Pore, bei gleichzeitiger Einführung einer Aminofunktion.

3.2.8.5. Andere aminsubstituierte Adsorbentien

Neben IRMOF-3 wurden auch zwei weitere Adsorbentien verwendet, die eine NH_2-Gruppierung aufweisen. Die Adsorbentien Fe-MIL-88B_NH2 und Al-MIL-53_NH2 zeigen nur eine geringe Aufnahmekapazität. Der Durchbruch erfolgt nach maximal 4 s und strebt sehr schnell der Ausgangskonzentration von 200 ppm H_2S entgegen. Die Verbindungen erscheinen unter den gegeben Bedingungen nicht geeignet und wurden nicht weiter untersucht.

3.2.8.6. Einfluss von koordinativ nicht gesättigten Metallzentren

Die H_2S-Aufnahme bei Verwendung von Cu_3btc_2 als Adsorbens ist mit einer makroskopischen Veränderung des Materials verbunden, die in Abbildung 26 gezeigt wird. Das Adsorbens verfärbt sich während des Abreicherungsprozesses von blau nach schwarz. Aus der Farbe des Adsorbens vor Beginn des Versuches kann geschlossen werden, dass die apikalen Kupferliganden der SBU Wassermoleküle sind, welche trotz der Entfernung im Vakuum in der Versuchsapparatur teilweise wieder adsorbiert wird.
Durch die Verfärbung kann Chemisorption als Abreicherungsmechanismus angenommen werden, wobei entweder Wasser durch H_2S verdrängt wird oder H_2S sich direkt an die freie Koordinationsstelle anlagert. Der Einfluss des Vorliegens dieser SBU soll an Cu(bdc)·DMF und Cu(1,2,4,5-btc) DMF illustriert werden.

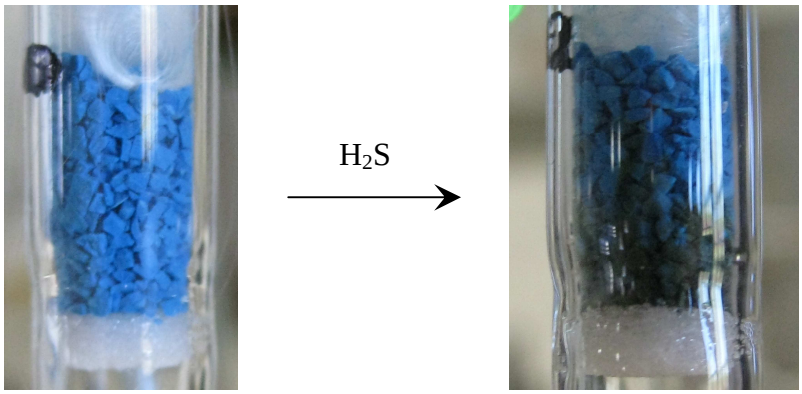


Abb. 26 Farbliche Veränderung von Cu_3btc_2 bei H_2S Abreicherung

Die Struktur der beiden Cu-MOFs wurde bereits erläutert. Entsprechend ist Kupfer in diesen Systemen koordinativ durch die Carboxylat- und Carbonylsauerstoffatome abgesätigt.

Bei Cu(bdc)·DMF kann das an der apikalen Position koordinierte DMF durch thermische Behandlung bei 200 °C teilweise und bei entsprechend langer Dauer vollständig entfernt werden, wobei die Kupfer-Dimer-Verknüpfung intakt bleibt. Abbildung 27 zeigt die Veränderungen in der Kristallstruktur durch das Entfernen des Formamids.

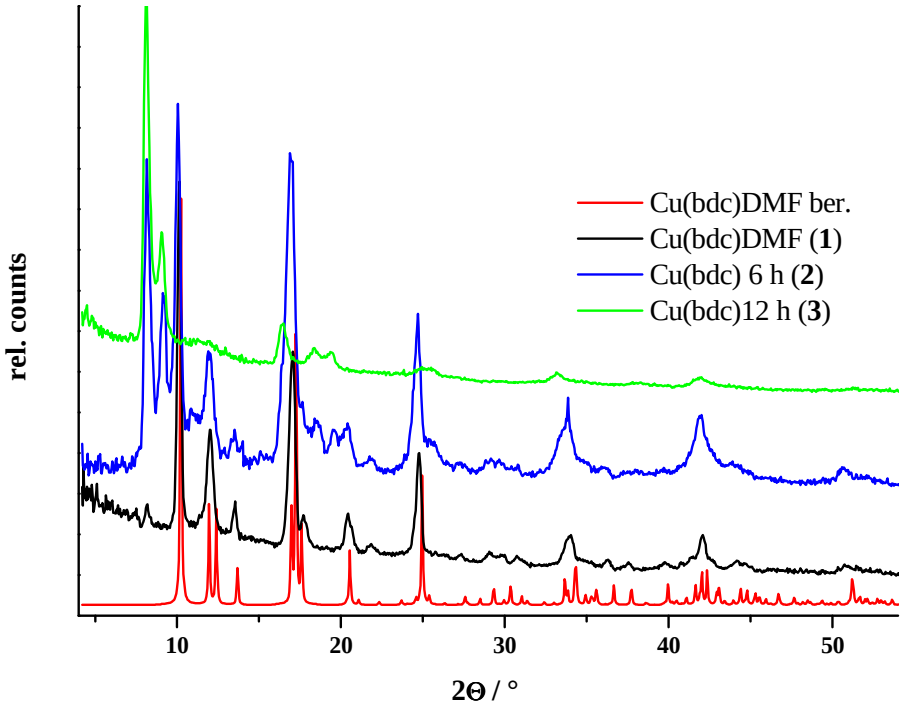


Abb. 27 ***Veränderung der Kristallstruktur von Cu·(bdc)DMF zu Cu(bdc) im Vergleich zum theoretischen Beugungsbild (ber., rot)***

Cu(bdc) (**2**) und Cu(bdc) (**3**) aus Abbildung 27 entsprechen dem Produkt der thermischen Behandlung über einen unterschiedlichen Zeitraum. Durch Vergleich der Beugungsdiagramme kann (**2**) als eine Mischung aus (**1**) und (**3**) charakterisiert werden.

Im Verlauf der Messungen wurden (**1**) und (**2**) als Adsorbens eingesetzt, wobei sich die Aufnahmekapazität und die Durchbruchszeit mit zunehmendem Anteil der koordinativ nicht gesättigten Metallzentren erhöhte. Wie auch beim Cu_3btc_2 verfärbte sich das Adsorbens (**2**). Da sich (**1**) nicht verfärbte und Kupfer hier vollständig abgesättigt vorliegt, ist davon auszugehen, dass H_2S an den apikalen Positionen des Kupfer-Dimers bindet. Das beobachtete Verhalten verdeutlichen die Durchbruchskurven von (**1**) und (**2**) in Abbildung 28.

Das wiederholte, vollständige Entfernen des DMFs gelang nicht, weshalb ein Einsatz der vollständig DMF freien Form als Adsorbens nicht möglich war.

Wie (**1**) zeigt auch Cu(1,2,4,5-btc)·DMF keine ausgeprägte Affinität zu H_2S, was aus den in Abbildung 28 gezeigten Durchbruchskurven hervorgeht.

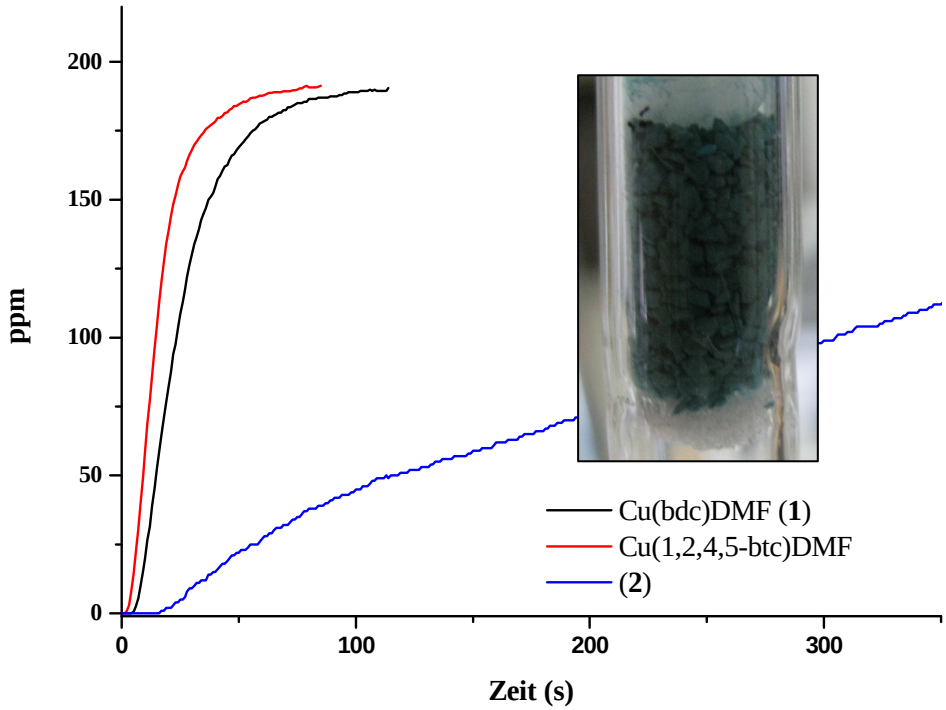


Abb. 28 ***Durchbruchskurven im Zusammenhang mit der Zugänglichkeit der Cu-Zentren; Verfärbung von (2)***

	t_D	$n_{ads}(H_2S)$, t=60 s	$n_{ads}(H_2S)$, t=60 s
	in s	in mmol	in %
Cu(1,2,4,5-btc)·DMF	2,50	$2{,}82 \cdot 10^{-3}$	31,60
Cu(bdc)·DMF	6,00	$4{,}13 \cdot 10^{-3}$	46,31
Cu(bdc) (**2**)	17,00	$8{,}47 \cdot 10^{-3}$	94,89

Tabelle 6 ***Adsorbierte Menge H_2S in mmol und Prozent nach 60 s für verschiedene Cu-MOFs***

Neben Cu_3btc_2 können auch bei MIL-101 die Wasserliganden durch thermische Behandlung entfernt werden. Ein analoger Effekt konnte jedoch nicht beobachtet werden, wie bereits in Kapitel 3.2.8.2 dargestellt. Dieses Verhalten kann aber auch auf die geringe Menge MIL-101 unter den gewählten Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. Diese Eigenschaft sollte weiter untersucht und begründet werden. In Tabelle 6 ist die adsorbierte Stoffmenge für die verschiedenen Cu-MOFs gezeigt.

3.2.8.7. Versuche mit Biogas

Neben Versuchen mit einer synthetischen Gasmischung wurden auch einige Versuche mit Biogas durchgeführt. Da für Cu_3btc_2 Chemisorption angenommen werden kann, eventuell CuS-Bildung, ist bei Biogas ein ähnliches Adsorptionsvermögen zu erwarten und so wurden nur für MOF-5 und IRMOF-3 Versuche durchgeführt.

Das verwendete Biogas besitzt eine höhere H_2S-Konzentration, welche bei verschiedenen Biogasproben von 50 bis 1000 ppm variieren kann. Es können für diese Versuche nur Teilergebnisse präsentiert werden, da diese Versuche erst am Anfang stehen. In Abbildung 29 sind verschiedene Durchbruchskurven für MOF-5 und IRMOF-3 für Biogas mit einer Zusammensetzung von 42,36 Vol% CH_4, 35,58 Vol% CO_2 und 328 ppm H_2S dargestellt.

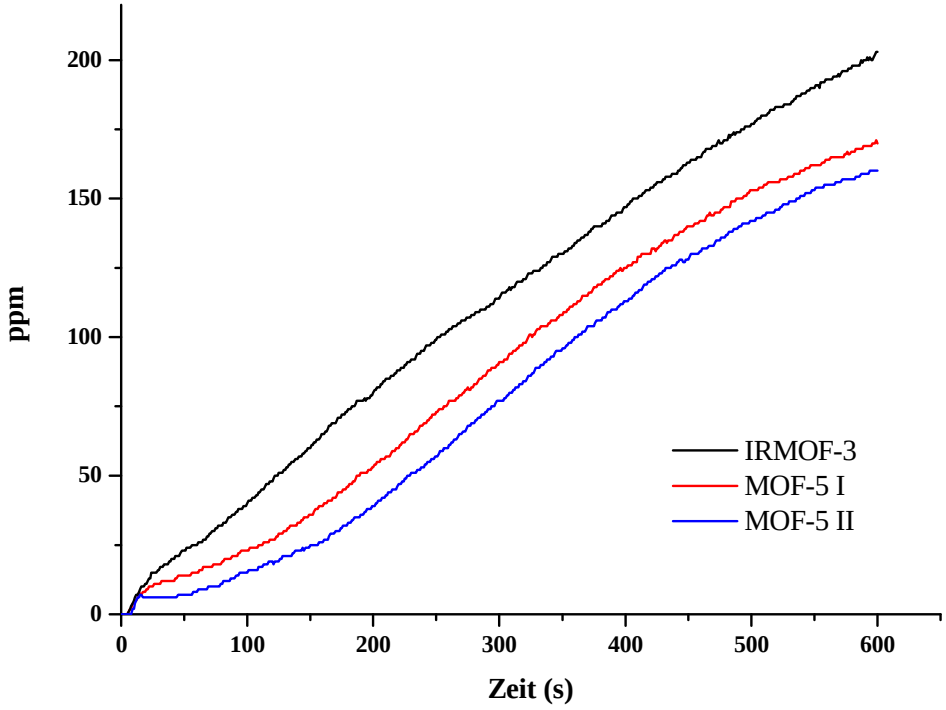


Abb. 29 Durchbruchskurven für MOF-5 und IRMOF-3 bei natürlichem Biogas als H_2S-Quelle

Da maximal drei Messungen mit einer Biogasprobe möglich waren, ist eine Vergleichbarkeit nur bei gleichem Adsorbens gegeben. Weiterhin wird das Biogas bei ungefähr 38 °C und hoher Luftfeuchte hergestellt und gelagert. Die Messungen wurden aber bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch den Temperaturabfall kann Wasser im Vorratsbehälter auskondensieren und sich H_2S lösen (Löslichkeit bei 20 °C 2,61 l H_2S pro l H_2O [6]). Die Durchbruchskurven sind entsprechend schwer zu interpretieren und zu reproduzieren. Der Durchbruch erfolgte zwischen 6 s (IRMOF-3) und 6-9 s (MOF-5). Im Gegensatz zu IRMOF-3 steigt die Durchbruchskurve bei MOF-5 nicht gleichmäßig an. Der Anstieg erhöht sich erst nach rund 100 s Messzeit. In Tabelle 7 sind die wesentlichen Daten aus dem zeitlichen Verlauf der H_2S-Konzentration erfasst.

	t_D	$n_{ads}(H_2S)$, 60 s	$n_{ads}(H_2S)$, 600 s
	in s	in $mmolg^{-1}$	in $mmolg^{-1}$
MOF-5 I	9	0,066	0,508
MOF-5 II	6	0,066	0,497
IRMOF-3	6	0,063	0,434

Tabelle 7 Durchbruchszeiten und adsorbierte Menge H_2S in $mmolg^{-1}$ bei verschiedenen t_i

Das gefundene Verhalten ist mit den Ergebnissen unter Verwendung des synthetischen Gasgemisches, im Rahmen der Versuche, vergleichbar. Für genaue Untersuchungen müssten größere Mengen Biogas unter konstanten Bedingungen wie z.B. Gastemperatur und H_2S-Gehalt vermessen werden.

3.2.8.8. Stabilität und Regenerierung des Adsorbens

Neben der Selektivität und der Kapazität sind auch Stabilität und die damit zusammenhängende Regenerierung des Adsorbens eine wesentliche Rolle. Die Stabilität der Adsorbentien MOF-5 und Cu_3btc_2 wurde entsprechend über Pulverbeugungsdaten und IR-Spektroskopie untersucht.

Die erste Analyse der verwendeten Adsorbentien über Elementaranalyse sind wenig bis gar nicht interpretierbar, da die Ergebnisse in extremen Grenzen schwankten bzw. Schwefel gefunden wurde oder auch nicht. Dies scheint das Resultat der Analyse im großen Zeitabstand zur eigentlichen Adsorptionsmessung zu sein, da sich das eventuell physisorbierte Gas im Laufe der Zeit wieder desorbierte.

Im Zusammenhang mit der Stabilität des Adsorbens steht nicht nur das Verhalten gegenüber den Komponenten des Biogases, sondern auch die allgemeine Stabilität gegenüber Luft bzw. Luftfeuchtigkeit. Diese Einflüsse sollen am Beispiel vom MOF-5 erläutert werden.

Wird MOF-5 Luft bzw. Feuchtigkeit ausgesetzt, so wird eine langsame Umwandlung in MOF-69C vermutet [55,72]. Dieses Verhalten konnte auch im Rahmen der Arbeit aufgezeigt werden und wird durch die zeitabhängige Veränderung der Pulverbeugungsdiagramme dargestellt (Abbildung 30). Durch den Vergleich mit anderen berechneten Beugungsdiagrammen konnten nicht alle Reflexe eindeutig zugeordnet werden, das Adsorbens ist aber als MOF-5 identifiziert. Der Reflex bei $2\theta = 8{,}8°$ war keiner bekannten Verbindung durch Vergleich mit anderen berechnetet Beugungsbildern eindeutig zuzuordnen. Auffällig ist jedoch, dass dieser Reflex in Abhängigkeit der Zeit deutlich zunimmt.

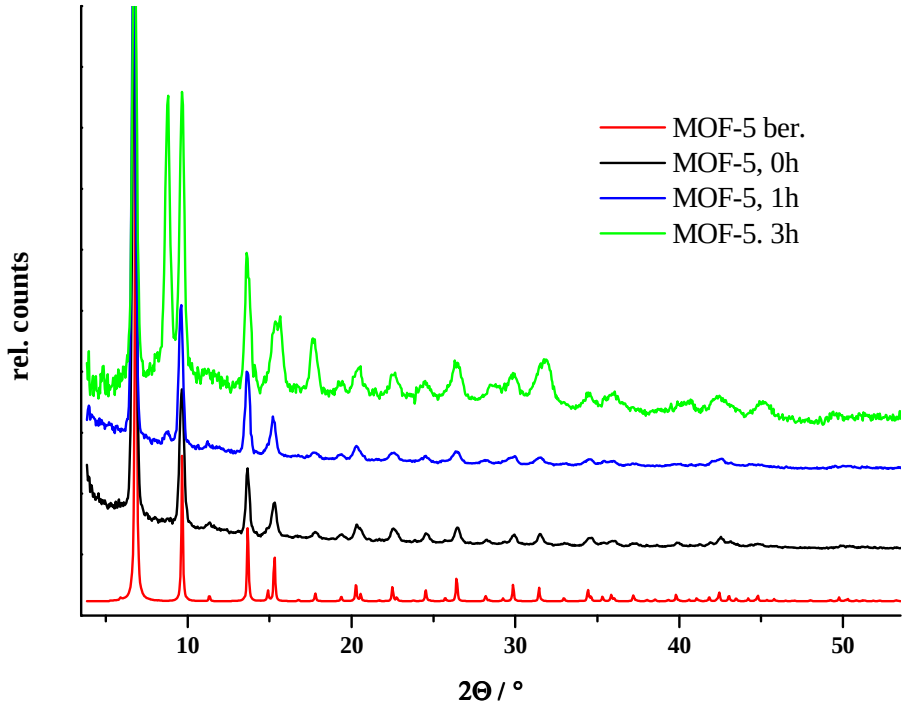


Abb. 30 Zeitabhängige Pulverbeugung an MOF-5 Pulver an Luft bei 0, 1 und 3h im Vergleich mit den berechneten (ber.) Daten von MOF-5

Zur weiteren Untersuchung wurde die Strukturveränderung IR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 31 zeigt verschiedene IR-Spektren über einen Zeitraum von fünf Stunden.

Die IR-Spektren von MOFs sind allgemein schwer zu interpretieren, da es sich bei MOF-5 um einen Molekülkristall handelt bei dem Schwingungen einzelner funktioneller Gruppen auch Schwingungen anderer Gruppen anregen. Über quantenchemische Berechnungen aus der Literatur sind IR- und Raman-Schwingungen für MOF-5 eindeutig zuzuordnen [73]. Charakteristisch sind die Banden bei 1650 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} für die asymmetrische und symmetrische C - O-Streckschwingungen der Carboxylatgruppierung. Das Fehlen von Banden im OH-Bereich weist ebenfalls auf das Vorliegen von Carboxylaten hin. Im Bereich zwischen 1400 und 700 cm^{-1} sind Banden des organischen Grundgerüstes zu finden, wie z.B. in-plane und out-of-plane Ring-Deformationsschwingungen. Wichtige Banden sind im Wellenzahlenbereich von 600 cm^{-1}zu finden, die die Zn – O (Carboxylat)-Streckschwingungen darstellen. Die in Abbildung 31 gezeigten Spektren zeigen die Veränderung von MOF-5 durch Luftfeuchtigkeit, wobei mehrere Veränderungen auffällig sind.

Es kommt zum einen zu einer Ausbildung einer OH-Bande bei 3606 cm^{-1}, ab einer Zeit von 3 h, deren Intensität zeitabhängig zunimmt.

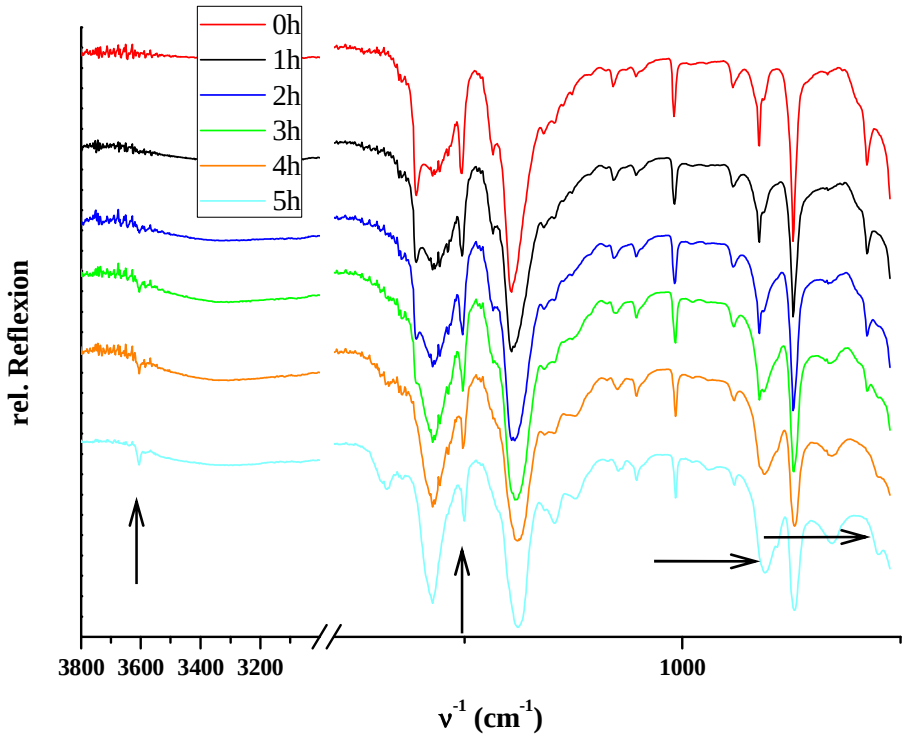


Abb. 31 Zeitabhängige ATR-IR-Spektren von MOF-5 an Luft

Eine Bande zwischen 1700 und 1650 cm^{-1} kann als C=O Valenzschwingung gewertet werden. Diese tritt allerdings auch vor der Luftexponierung auf. Die Verschiebung der asymmetrischen O–C–O– Schwingung bei 823 cm^{-1} über den gesamten Zeitraum nach 810 cm^{-1} kann eventuell als Protonierung der Carboxylatgruppe gewertet werden, da eine Vergrößerung der relativen Masse zu kleineren Wellenzahlen führt. Weiterhin verschiebt sich die Zn–O (Carboxylat)-Streckschwingungen um 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen und verliert deutlich an Intensität, was ebenfalls auf Protonierung oder auf Zersetzung der Carboxylat-Zink-Verknüpfung zurückzuführen wäre.

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Literatur, wobei verschiedene Zersetzungs-mechanismen diskutiert werden. Aus den PXRD-Diagrammen und den IR-Spektren kann abgeleitet werden, dass sich MOF-5 bei Luftexposition zeitabhängig verändert. Diese Beobachtung lässt sich auf die Beugungsuntersuchungen nach Exposition mit H_2S-haltigen Gasen übertragen. Wie auch bei der Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit tritt vor allem bei natürlich produziertem Gasgemischen der Reflex bei $2\theta = 8{,}8°$ erneut auf. Da die Messungen mit Biogas (BG) nicht den Zeitraum der Beugungsuntersuchungen überschreiten, kann die Strukturveränderung auch durch die Wechselwirkung von Wasser und H_2S resultieren. Der Reflex tritt aber auch mit abgeschwächter Intensität nach der Messung mit synthetischen Gas (KG) auf, dass vergleichsmäßig geringe Wasserspuren enthält.

Die vorgestellte Strukturveränderung zeigt Abbildung 32 durch Darstellung der Beugungsdiagramme.

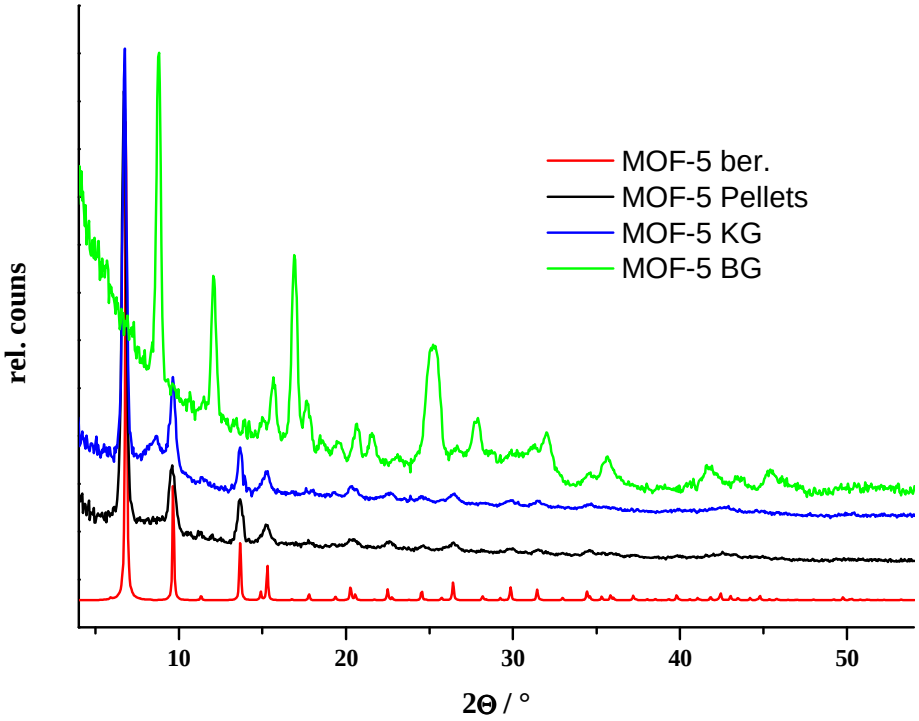


Abb. 32 Beugungsdiagramme von MOF-5 nach der Verwendung als Adsorbens an synthetische (KG) und natürlicher Gasmischung (BG)

Die Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff mit MOF-5 wurde ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde ein ähnlicher Versuchsaufbau wie bei der Aufnahme der Durchbruchskurven gewählt. Schwefelwasserstoff wurde chemisch aus einem Sulfid erzeugt und mit Argon als Trägergas zur Trocknung über Molsiebe geleitet, um anschließend durch eine pelletierte MOF-5 Schüttschicht zu strömen. Wie auch bei der Abreicherung an Biogas wurde das Adsorbens gespült, in diesem Fall mit Argon. Die zeitliche Veränderung des IR-Spektrums ist in Abbildung 33 dargestellt. Wie auch bei den Untersuchungen zur Luftfeuchte verliert die Bande der Zn–O (Carboxylat)-Streckschwingungen an Intensität, was auf eine Veränderung innerhalb der Zn-SBU hindeutet. Weiterhin tritt nach 10 min eine intensive Bande bei 1280 cm^{-1} auf. Im Zusammenhang mit den Banden bei 1400 und 1396 cm^{-1} kann dies als Bildung von COOH-Gruppen gedeutet werden. Neben dieser Veränderung sind im Bereich von 3500-2500 cm^{-1}, nach einer Zeit von 10 Minuten, breite Adsorptionsbanden zu finden, die ebenfalls auf COOH-Gruppierungen schließen lassen.

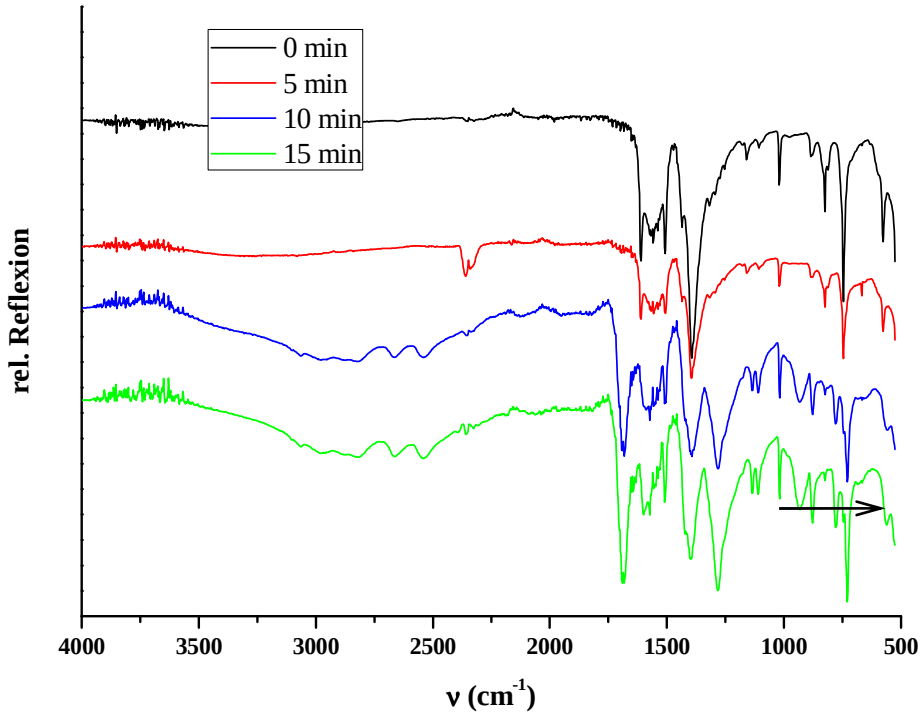


Abb. 33 MOF-5 IR-Spektren nach unterschiedlicher Dauer der Exposition mit H_2S

Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass MOF-5 als Adsorbens für die reversible Entfernung von H_2S aus Gasen mit Feuchtigkeitsspuren weniger geeignet ist. Weiterhin würden zu hohe H_2S-Konzentrationen in der Gasmischung ebenfalls zu einer Veränderung in der Struktur führen, wobei eine Regenerierungsmöglichkeit zum Ausgangssystem weniger wahrscheinlich ist.

Aus dieser Untersuchung heraus, sollte ein Adsorbens untersucht werden, welches in Wasser stabil ist und eine hohe Aufnahmekapazität besitzt, wobei Cu_3btc_2 diese Eigenschaften erfüllt. Wie erwartet, konnte durch Pulverbeugungsuntersuchungen eine höhere Stabilität aufgezeigt werden (Abbildung 34). Die Qualität der eigentlichen Messung ist durch das Verpressen der Substanz vermindert. Die Veränderung in den Reflexintensitäten kann auf Vorzugs-orientierungen durch das Pressen beim Vermessen einer Flächenprobe zurückgeführt werden. Die Reflexe sind aber eindeutig indizierbar.

IR-spektroskopische Untersuchungen analog zu MOF-5 zeigen ebenfalls eine Veränderung, wobei die Zuordnung bestimmter Banden hier deutlich schwieriger ist. Im Gegensatz zu MOF-5 konnten keine Literaturangaben zu quantenchemischen Berechnungen recherchiert werden. Wie auch bei MOF-5 zeigen sich breite Banden zwischen 3500-2500 cm^{-1}, eventuell für eine COOH Gruppe. Zwischen 1800-1000 cm^{-1} sind die Banden nicht eindeutig zuzuordnen, da sie sich im Fingerprintbereich befinden (Abbildung 35).

Wie auch bei den Adsorptionsversuchen verfärbte sich Cu_3btc_2 bei Kontakt mit der H_2S/ Argon Gasmischung sofort schwarz.

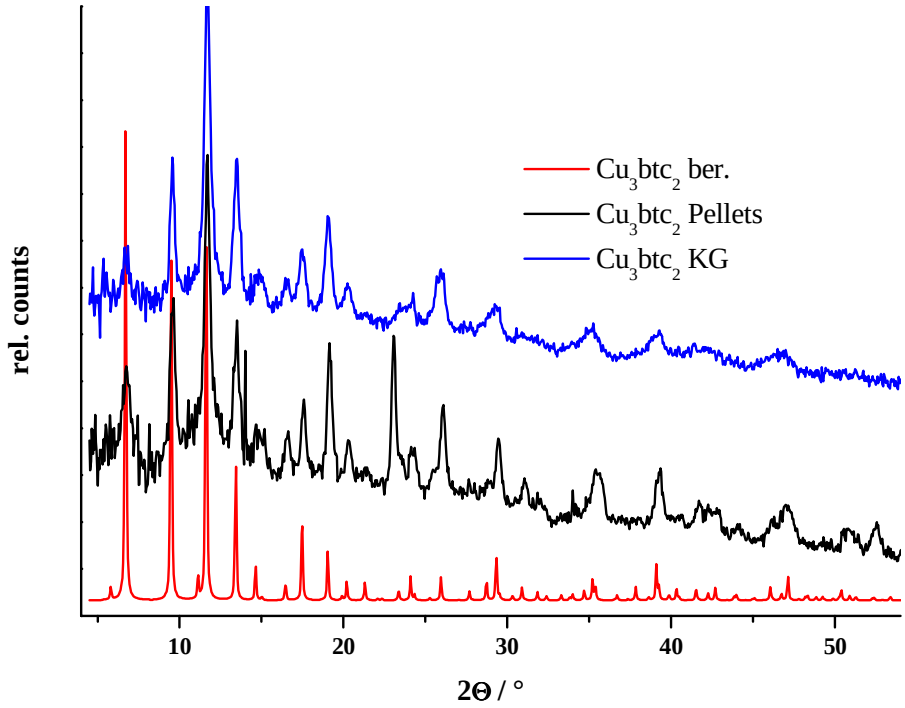


Abb. 34 Reflexlagen von Cu_3btc_2 vor und nach Verwendung als Adsorbens

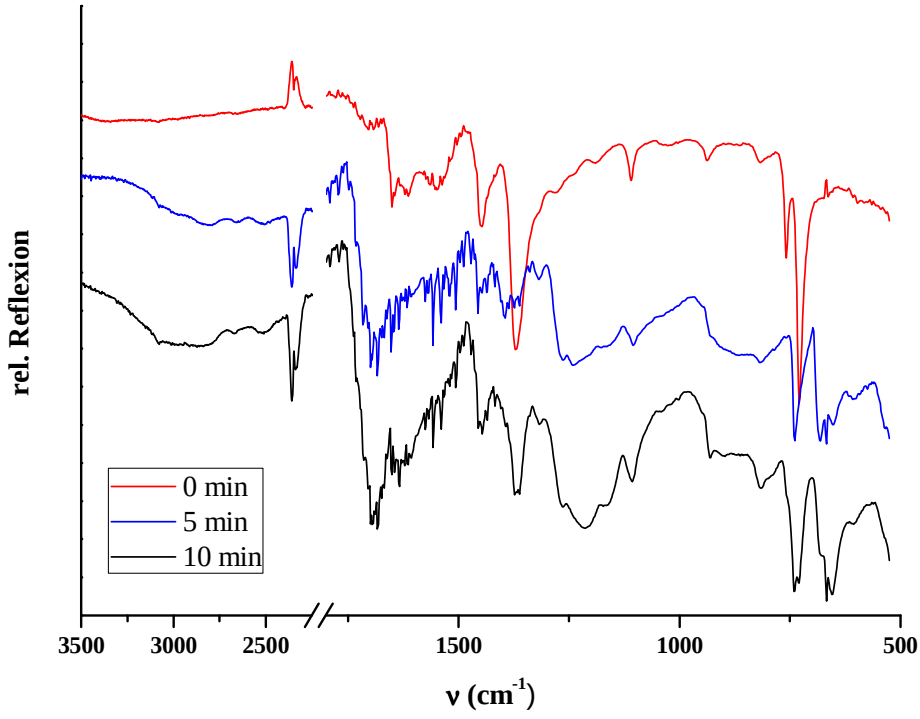


Abb. 35 Zeitliche Veränderung des IR-Spektrums von Cu_3btc_2 bei H_2S Exposition

Ein Vergleich über Pulverbeugung der mit H_2S behandelten Proben und den Adsorbentien muss noch durchgeführt werden, um den Einfluss der Schwefelkomponente exakt bewerten zu können. Im Gegensatz zu MOF-5 ist Cu_3btc_2 stabil gegen atmosphärische Einflüsse, scheint sich aber bei Kontakt zu Gasgemischen mit hoher H_2S-Konzentration ähnlich wie MOF-5 zu verhalten. Die Ergebnisse sollen im folgenden Kapitel noch einmal zusammenfassend diskutiert werden.

3.2.8.9. Interpretation und Diskussion

Aus den Versuchen und Untersuchungen resultiert mit Einschränkungen, dass einige MOFs in der Lage sind, Schwefelkomponenten aus einem Gasgemisch selektiv abzutrennen. Vor allem Kupfer-MOFs, nach Entfernung der apikalen Liganden, sind in der Lage, H_2S in großen Mengen und über eine lange Zeit abzutrennen. Die Ergebnisse können aber grundsätzlich nicht auf die Breite der Hybridverbindungen verallgemeinert werden. Dies ist vor allem durch den Versuchsaufbau und die Versuchsbedingungen zu begründen.

In erster Linie stellt Wasser aus der Atmosphäre oder auch aus Biogas, eine Schwierigkeit bei der Bewertung der Ergebnisse dar. Wie an mehreren Beispielen gezeigt, ist vor allem MOF-5 unter Wassereinfluss nicht stabil. Im Versuchsaufbau ließ sich Wasser aus beiden verwendeten Gasgemischen nicht abtrennen. Eine mögliche Verwendung einer Kühlfalle würde zum Lösen der Schwefelkomponente und somit zu einer nicht konstanten H_2S-Konzentration führen. Weiterhin war es im Rahmen des Versuchsaufbaus nicht möglich, ein wasserfreies Arbeiten zu ermöglichen, da die Versuche außerhalb des Institutes durchgeführt wurden. So kann zwischen Einfluss des Wassers und des H_2S nicht klar unterschieden werden, auch wenn gezeigt werden konnte, dass beide Verbindungen das Adsorbens verändern.

Hinsichtlich der Kapazität sind die verwendeten MOFs durchaus mit den Aktivkohlen zu vergleichen. Die Anwendung der MOFs zur H_2S-Abtrennung sollte in zukünftigen Versuchen weiter verfeinert werden.

Denkbar wäre es, in Kupfer-MOFs mit dreidimensionalen Hohlräumen die apikalen Liganden durch aliphatische Amine zu ersetzen. Die basische Funktion wäre für die H_2S-Anbindung nutzbar, da durch den sauren Charakter der Schwefelverbindung eine Reaktion gemäß Abbildung 17 möglich wäre. Eine direkte Anbindung am MOF-Gerüst könnte so verhindert werden und das gebildete Hydrogensulfid in Lösung abgetrennt werden.

Neben den mikroskopischen sind auch makroskopische Eigenschaften des Adsorbens entscheidend. Die angedeutete Veränderung der Eigenschaften von gepressten Adsorbentien ist im Rahmen der Arbeit nur für den verwendeten Druck erfasst.
Presslinge, die unter geringeren Druck oder unter Verwendung eines Bindemittels erzeugt werden, könnten andere Charakteristika und somit auch andere Auftrennungseigenschaften haben.
Ein weitere Problemstellung sind die äußeren Bedingungen im Laufe der Versuchsdurchführung. So wurden Messungen zwischen 15 °C und 23 °C durchgeführt, wobei ein isothermes Arbeiten für Vergleichbarkeit zu bevorzugen ist. Dies trifft vor allem für den Vergleich mit Literaturdaten zu, da die Untersuchungen meist bei Temperaturen von 173 oder 279 K durchgeführt werden. In dieser Hinsicht muss die Versuchsapparatur noch verbessert werden. Da die Gaskomponenten über IR-Sensoren erfasst werden, sind größere Schüttschichten nicht möglich. Eine andere Detektierung würde entsprechend höhere Schüttschichten erlauben und ein Vergleich über die Masse des Adsorbens ermöglichen (Die konstante Schüttschichthöhe wurde mitunter gewählt, um diesen Fehler zu verringern, siehe Kapitel 3.2.4.).
Untersuchungen zur Desorption der Schwefelkomponente wurden nicht vorgenommen, da eine Desorptionsuntersuchung über eine kontrollierte Temperaturrampe im Rahmen des Versuchsaufbaus nicht möglich war. TGA/DSC-Messungen sind nach den Adsorptionsversuchen durchgeführt worden, zeigen aber keine neu auftretenden Masseverluste im Vergleich zum nicht verwendeten Adsorbens.
Neben der Detektierung war auch der hohe Gasverbrauch pro Versuch eine weitere Größe, die nicht variabel war. Der hohe Verbrauch an synthetischer als auch natürlicher Gasmischung limitierte die Versuchsanzahl deutlich und somit die Aussagekraft bezüglich der Reproduzierbarkeit. Die hohe Durchflussrate sollte ebenfalls verringert werden. Dies würde bei gleichem Gasverbrauch eine deutlich erhöhte Versuchsanzahl ermöglichen.
Eine mögliche Alternative zu den MOFs sind *covalent organic frameworks* (COFs) [74,75]. Wie aus dem Namen hervorgeht, sind diese porösen Systeme aus vorwiegend kovalenten Bindungen aufgebaut, die eventuell stabiler unter den genannten Bedingungen sind.

Eine generelle Anwendung von z.B. Kupfer-MOFs als nicht zu regenerierendes Adsorbens wäre bei geringen Spuren von H_2S durchaus vorstellbar. Eine kurzfristige Auslegung von Druckwechseladsorption unter Verwendung der getesteten MOFs scheint weniger möglich, da als Adsorptionsmechanismus verstärkt Chemisorption zu erwarten ist.

3.3. Anwendung von MOFs in der Katalyse

Die in Kapitel 1 genannten Versuche, einige synthetisierte Hybridverbindungen auf verschiedene Arten in katalysierten Reaktionen einzusetzen, sollen im Verlauf des Kapitels zusammenfassend vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert werden. Zum einen wurde MOF-5 als Träger für die durch Rhodium(I) katalysierte Hydroformulierungsreaktion von Alkenen eingesetzt. Diese Untersuchungen sind als Eignungsversuche einzustufen, bei denen die Stabilität und das Leaching der katalytisch aktiven Spezies von Interesse sind. Weiterhin sollen die Ergebnisse, die Hydrosilylierungsreaktion durch MOFs an verschiedenen Ketonen zu katalysieren, zusammenfassend vorgestellt werden. Im Zusammenhang mit den Ausführungen soll der Begriff Katalyse (von katálysis, griech. die Auflösung) und seine Definition kurz erörtert werden.

Der Begriff Katalyse wurde erstmals 1835 von Berzelius im Zusammenhang mit einer katalytischen Kraft erwähnt, wobei er versuchte, eine Begründung für zur damaligen Zeit nicht zu erklärende chemische Reaktionen zu finden [76]. Rund 70 Jahre später wurde von Ostwald die noch heute gültige kinetische Definition für Katalyse gegeben, wobei diese beschrieben wird durch eine Verbindung (der Katalysator), die eine chemische Reaktion beschleunigt, ohne in das Reaktionsprodukt mit einzugehen. Entsprechend dieser Definition ist ein Katalysator nur in der Lage die Geschwindigkeit, mit dem sich ein Gleichgewicht einstellt, zu beeinflussen. Er hat aber keinen Einfluss auf die Lage des chemischen Gleichgewichts [77,78].

3.3.1. *Hydroformylierung- MOF-5 als Trägersubstanz für Rh(I)-Spezies*

3.3.1.1. Trägerung des Katalysators und Reaktionsbedingungen

Als Katalysatorvorstufe wurde Rh(acac)COD (acac-Acetylacetonat; COD-Cyclooctadien) verwendet. Dieser wurde in Toluol gelöst, auf MOF-5 gegeben, um den Katalysator zu trägern. Die Menge der Rh-Spezies wurde so gewählt, dass sich ein theoretisches Katalysator-Edukt Verhältnis von 1:1000 ergibt.

Aus Untersuchungen des Trägers nach der Tränkung über Pulverbeugungsmethoden konnte keine Veränderung in der Reflexlage festgestellt werden (Abbildung 36). Die Darstellung zeigt einen relativ hohen Untergrund im kleinen 2θ-Bereich, was die Identifikation einiger Reflexe erschwert. Weiterhin sind Intensitätsveränderungen bei mehreren Reflexen zu beobachten. Die mögliche Ursache soll später erläutert werden.

Durch photometrische Methoden wurde der Rhodiumgehalt des Trägers mit 0,483 % bestimmt, was einem Verhältnis Katalysator zu Edukt von 1 zu 1700 bzw. 0,047 mmol Rh pro Gramm Träger entspricht.

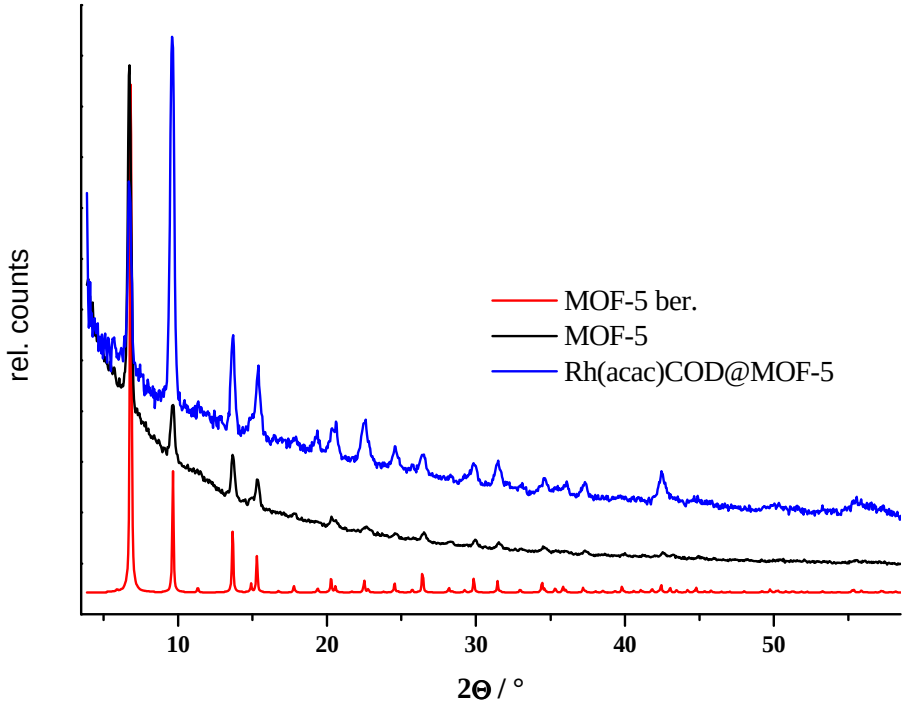


Abb. 35 Darstellung der Pulverbeugung am Träger (blau) im Vergleich zu nicht behandelten (schwarz) und berechneten (rot) Beugungsbild

Der geträgerte Katalysator wurde anschließend mit jeweils 10 ml Lösungsmittel und Edukt in einen Autoklaven gegeben und die Reaktion bei 50 bar Druck, 100 °C und 1000 Umdrehungen pro Minute geführt. Die Reaktion wurde zu verschiedenen Zeiten abgebrochen und der Träger untersucht. Die Ergebnisse für Hexen sollen im Folgenden diskutiert werden.

3.3.1.2. Hydroformylierung von 1-Hexen

Die Reaktion wurde nach 1, 2, und 3 h abgebrochen und die Reaktionsmischung über gaschromatographische Messungen analysiert. Die berechneten Umsätze und das Verhältnis der verschiedenen Aldehyde aus den GC-Messungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Zeit	**Umsatz**	**Verhältnis n-/iso-Aldehyd**
in h	in %	
1	65,49	3,61
2	80,87	3,20
3	83,08	3,07

Tabelle 8 Umsatz und Aldehydverhältnis in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Über Tabelle 8 kann gezeigt werden, dass der Umsatz mit steigender Reaktionszeit ansteigt, der größte Teil der Umsetzung aber in der ersten Sunde der Reaktion erfolgt. Neben dem steigenden Umsatz sinkt das Verhältnis von n-/iso-Aldehyd. Die Bildung des n-Aldehyds ist wahrscheinlich kinetisch bevorzugt. Das Verhältnis scheint im Verlauf der Reaktion einem Gleichgewicht entgegen zu streben. Um die Wiederverwendbarkeit des Trägerkatalysators zu testen, wurde die Reaktion bei gleichen Bedingungen unter Einsatz des bereits verwendeten Katalysators erneut durchgeführt. Tabelle 9 zeigt die Umsätze zusammenfassend.

Zeit	**Umsatz**	**Verhältnis n-/iso-Aldehyd**
in h	in %	
1	35,96	20,91
2	51,85	5,21
3	65,13	3,71

Tabelle 9 Umsatz und Aldehydverhältnis in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei wieder verwendetem Katalysator

Der Umsatz unter erneuter Verwendung der geträgerten Rh-Spezies ist deutlich geringer als bei der Erstverwendung, was auf Leaching des Rh-Katalysators bei der Erstverwendung hin deutet. Wie aus dem n-/iso-Aldehyd Verhältnis bei den recycelten Trägern zu sehen ist, müssen die Experimente noch verifiziert werden, da es für ein solches Verhalten keine Erklärung gibt.

Es wurden ebenfalls Umsetzungen mit anderen, längerkettigen Alkenen durchgeführt (1-Okten, 1-Decen, 1-Dodecen), die aber über GC-Messungen nicht entsprechend auszuwerten waren. Um eine katalytische Aktivität des Trägers auszuschließen, wurde die Reaktion auch mit unbeladenen MOF-5 durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde kein Hydrofomrulierung der verwendeten Alkene beobachtet und somit ist die katalytische Aktivität allein der Rhodiumspezies zuzuordnen.

3.3.1.3. Stabilität des Trägers

Die Stabilität des Trägers ist wesentlich für die Reaktionsführung, da große mechanische Belastungen durch die Reaktionsführung zu erwarten sind. Die Untersuchungen über Pulverbeugung am verwendeten Träger sind im Folgenden zusammengefasst. Abbildung 35 zeigt die Pulverbeugungsdiagramme der Träger nach Hydroformylierungsreaktionen an verschiedenen Alkenen. Wie auch bei der Pulverbeugung am präparierten Katalysator sind die Reflexe verbreitert und ihre Intensitäten unterscheiden sich von der berechneten Vorlage.

Da die Veränderung der Intensität bei jeder Messung auftritt, kann sie nicht durch mögliche Vorzugsorientierungen der Kristallpartikel im untersuchten Pulver erklärt werden.

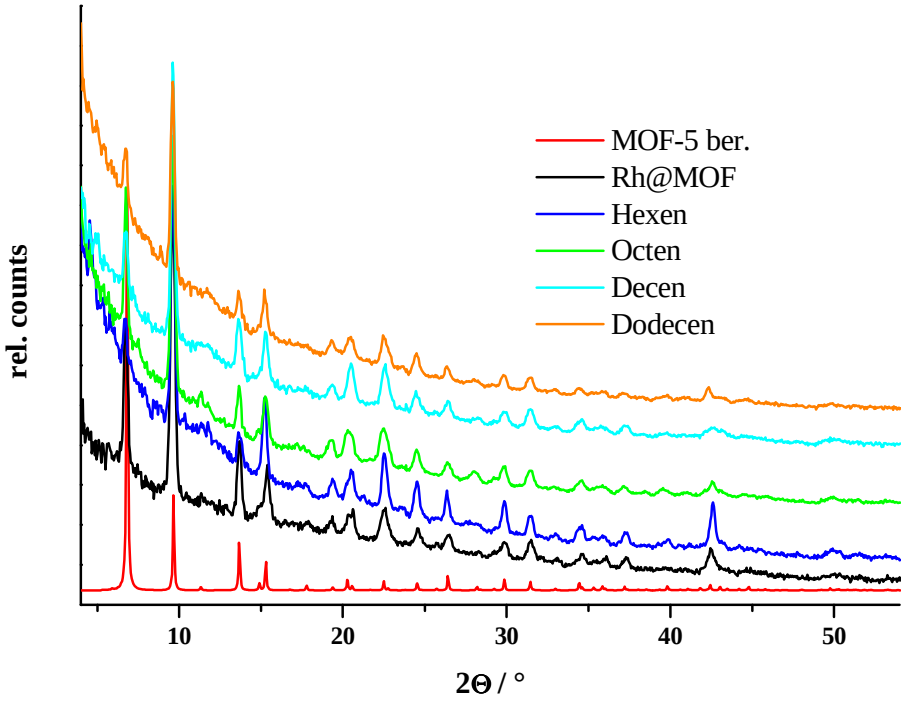


Abb. 35 Vergleich der Beugungsbilder der Trägerkatalysatoren nach zweifacher Verwendung

Die Interpretation von Reflexintensitäten ist schwierig und hängt von vielen Faktoren ab, die über folgenden Zusammenhang beschrieben werden kann:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 H_{hkl} LPA$$

F_{hkl} ist in diesem Fall der Faktor, der den Einfluss der Struktur auf die Intensität des Reflexes beschreibt und dessen Größe von der Gesamtelektronenanzahl bzw. Elektronendichte über bzw. auf der Netzebene hkl abhängt. Auf dieser Grundlage und der eindeutigen Zuordnung des Reflexes bei $2\theta = 9{,}6°$ zur Netzebene hkl (220) kann die Intensitätserhöhung durch eine Erhöhung der Elektronendichte im Bereich der Netzebene erklärt werden, eventuell durch die aufgetragene Rhodiumspezies. Die Netzebene entspricht, entlang der c-Achse betrachtet, der zweidimensionalen Zelldiagonalen und würde bezogen auf den Hohlraum die größte Wahrscheinlichkeit für den Aufenthaltsort des Katalysators darstellen. Ein direkter Beweis kann für diesen Erklärungsversuch aber nicht erbracht werden.

Durch die Beugungsdiagramme kann aber gezeigt werden, dass der Träger unter den angewendeten Bedingungen stabil ist und seine mikroporöse Struktur behält. Durch die verbreiterten Reflexprofile kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass sich die Korngrößenverteilung verbreitert.

3.3.1.4. Interpretation und Diskussion

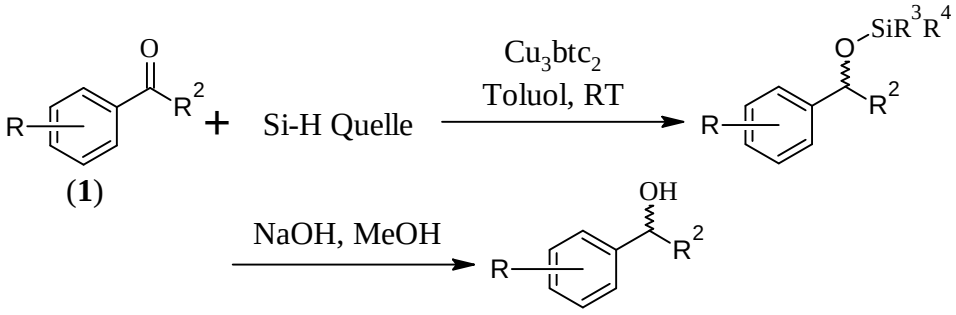
Hydroformylierungsreaktionen sind eine der wichtigsten industriellen Prozesse für die Herstellung von funktionalisierten Verbindungen aus leicht zugänglichen Alkenen [79,80].
Neben homogen katalysierten Hydroformylierungsreaktionen existieren analog zu den durchgeführten Versuchen auch eine Reihe von Untersuchungen, die entsprechende Reaktion zu heterogenisieren und damit den Katalysator zu regenerieren oder erneut zu verwenden, wie z.B. die kovalente Anbindung des Rhodiumkomplexes an Silikate oder Aktivkohlen als Trägerkatalysator oder die durch den Einsatz eines Zwei-Phasen-Systems mit Ionischen Flüssigkeiten als Träger [8184].
Durch die Versuche konnte gezeigt werden, dass MOF-5 für die Reaktion als Träger prinzipiell geeignet ist, da er über die notwendige Stabilität verfügt. Dies ist vor allem im Vergleich zu Silikat-basierenden Trägern auf Grund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse wichtig, da diese durch die kovalente Verknüpfung eine deutlich höhere mechanische Stabilität aufweisen. Durch die Verwendung von MOFs als Trägersubstanz sind mehrere Modifikation der durchgeführten Versuche möglich. So könnte Rhodium über funktionelle Gruppen fixiert werden, um das beschriebene Leaching zu minimieren. Durch die Porengröße und Hohlraumabmessungen ist eine größenselektive Reaktion möglich. Eine Diskussion dieses Themas ist, wie bereits erwähnt, nicht möglich. Durch weitere Versuche ist jedoch die Möglichkeit gegeben die Reaktion zu verifizieren und durch erneute Testungen zu ergänzen.

3.3.2. *Hydrosilylierung von Ketonen unter Beteiligung von Cu-MOFs*

Durch die Hydrosilylierung von Ketonen ist eine Vielzahl von sekundären Alkoholen zugänglich. Die Reaktion entspricht formal einer Reduktion des Ketons [85]. Viele MOFs können durch ihre zugänglichen bzw. koordinativ nicht abgesättigten Metallzentren als Katalysatoren eingesetzt werden. Entweder können diese Zentren durch einen neuen bifunktionalen Liganden abgesättigt werden, der die katalytisch aktive Spezies bindet oder die Metallzentren selbst können die Reaktion katalysieren [86-89].
Als Katalysator wurde für die Reaktion Cu_3btc_2 gewählt, der über koordinativ ungesättigte Metallzentren verfügt, die für eine Lewissaure Katalyse geeignet scheinen, um die verwendeten Ketone über eine Cu-Carbonylsauerstoff-Wechselwirkung zu aktivieren. Die Ergebnisse der katalytischen Testung sollen nachfolgend dargestellt und im letzten Teil diskutiert werden.

3.3.2.1. Auswahl von Reaktionsbedingungen

Die Reaktion kann in allen Versuchen durch Schema 4 beschrieben werden.



Schema 4 Schematische Darstellung der Cu_3btc_2 katalysierten Hydrosilylierung von nichtenolisierbaren Ketonen

Um eine optimale Ausbeute bzw. Umsatz zu erhalten, wurden Versuche unter Verwendung verschiedener Hydridosilane und Lösungsmittel durchgeführt. Als Substrat (**1**) diente Acetophenon. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und der Abbruch der Reaktion erfolgte nach 16 h. Nach dieser Zeit wurde 1M NaOH in Methanol bei 0 °C hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde weitere 2 h gerührt. In Tabelle 10 sind die Versuchsergebnisse für verschiedene Silane als Hydridquelle erfasst.

n (1)	**Cu_3btc_2**	**n(1)/n (Kat)**	**Si-H Quelle**	**Umsatz**
in mmol	in mmol			in %
0,50	0,01	40,27	Ph_2SiH_2	6
0,50	0,01	40,27	PMHS	<1
0,50	0,01	40,27	$PhSiH_3$	>99

Tabelle 10 Umsatz des Ketons in Abhängigkeit der Si-H Quelle, Polymethylhydrosiloxan (PMHS)

3.3.2.2. Hydrosilylierung verschiedener Substrate

Auf Basis der hohen Umsätze bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und Phenylsilan als Si-H Quelle wurden verschiedene Substrate (**1**) umgesetzt. Bei den Substraten wurde ein relativ breites Spektrum von aromatischen Ketonen abgedeckt, um z.B. einen Einfluss durch die Porengröße zu beobachten. Tabelle 11 zeigt die Umsätze für verschiedene Substrate. Die Interpretation der Versuche folgt im Zusammenhang mit weiteren Angaben im folgenden Kapitel.

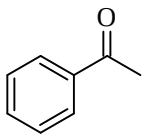
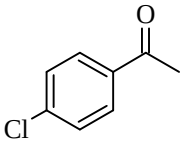
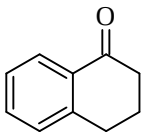
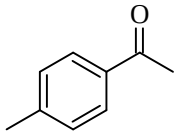
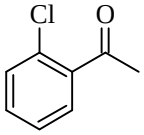
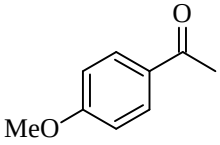
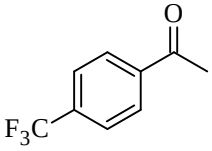
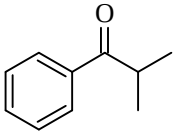
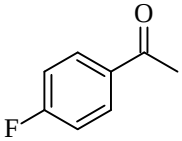
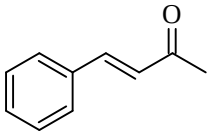
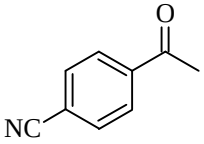
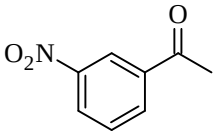
Substrat	Umsatz in %	Substrat	Umsatz in %	Substrat	Umsatz in %
	99		25		57
	12		45		32
	92		27		68
	98		64		72

Tabelle 11 Umsatz bei der Hydrosilylierung verschiedener Substrate (1), Bedingungen wie beschrieben (Kapitel 3.3.2.1.)

3.3.2.3. Interpretation und Diskussion

Die Ergebnisse der Versuche können nur im Vergleich mit der Darstellung der zwei folgenden Untersuchungen bewertet werden. Zum einen kann betrachtet werden, wie groß der Umsatz ohne Zugabe eines Katalysators ist und zum anderen kann der Katalysator mit anderen verglichen werden. Aus Tabelle 11 leitet sich grundsätzlich ab, dass elektronenziehende Substituenten am Aromaten den Umsatz erhöhen. Interessant ist, dass auch sterisch anspruchsvolle Substrate ebenfalls in hohen Umsätzen zu entsprechenden Alkoholen reagieren. Wenn Kupfer als Lewissaures Zentrum diese Reaktion katalysieren würde, sollte der Umsatz geringer sein, da bei größeren Substraten der Effekt der Porengröße und Sterik der Substrate eine Rolle spielen sollte. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Tabelle 10 sollen noch weitere vorgestellt werden. So wurde die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt (Tabelle 12). Als Substrat wurde erneut Acetophenon eingesetzt. Die höchsten Umsätze wurde aber in Ethylether und THF erzielt. Es kann aber angenommen werden, dass diese Lösungsmittelmoleküle sich als Lewis-Basen an die Kupferzentren anlagern. Diese Annahme wird durch Literaturdaten gestützt [87]. Die Reaktion scheint aber in polaren Lösungsmitteln mit höheren Ausbeuten abzulaufen als in unpolaren Lösungsmitteln. Die Annahme eines geladenen oder hochpolaren Übergangzustandes würde dieses Verhalten erklären, da polare Lösungsmittel diesen energetisch absenken würden.

n(S) / n (Kat)	Si-H Quelle	Lösungsmittel	Umsatz in %
75,5	$PhSiH_3$	AcOEt	74
75,5	$PhSiH_3$	CH_2Cl_2	40
75,5	$PhSiH_3$	Et_2O	94
75,5	$PhSiH_3$	THF	81
75,5	$PhSiH_3$	Hexan	38
75,5	$PhSiH_3$	Benzen	60

Tabelle 12 Umsatz der Hydrosilylierung von Acetophenon in Abhängigkeit des Lösungsmittels

Das Verhalten, mit der Beobachtung, dass sich der Katalysator bei Zugabe der zur Hydrolyse notwendigen Base schwarz verfärbt legt nahe, dass es sich nicht um eine Katalyse im eigentlichen Sinne durch die poröse Struktur Cu_3btc_2 handelt.

Diese Annahme kann durch weitere Beobachtungen bekräftigt werden. Die Umsetzung des Substrates (**1**) mit der Hydridquelle und späteren Zugabe der Base zeigt ohne Cu_3btc_2 ebenfalls einen Umsatz von 64 %.

Wird die Reaktion unter gleichen Bedingungen geführt, ergeben sich bei Zugabe verschiedener Kupferverbindungen sowohl höhere Umsätze als auch Ausbeuten im Vergleich zur Reaktionsführung mit MOF-Katalysator, wie in Tabelle 13 aufgelistet.

	n(S)/n(Cu)	**Umsatz in %**	**Ausbeute in %**
CuI	95,1	97	85
CuCl	49,4	86	79
$CuCl_2$	67,1	74	63
$Cu(CH_3COO)_2$	90,7	90	77
Cu_2O	71,5	91	77

Tabelle 13 Umsatz der Hydrosilylierung von Acetophenon in Abhängigkeit der Kupferspezies

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird folglich durch die Zugabe von Kupferionen erhöht, wobei die Umsätze bzw. Ausbeuten bei Kupfer(I)-Spezies höher liegen. Im Zusammenhang mit diesem Verhalten und dem Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Substraten mit und ohne Katalysator (Tabelle 13) kann vermutet werden, dass die eigentliche Katalyse durch Kupferspezies nach der Zugabe der Base erfolgt.

In Tabelle 14 ist ebenfalls ein Umsatz zu erkennen, der sich aber auf die elektronenarmen Ketone beschränkt, da hier der nucleophile Angriff des Hydrids begünstigt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für Ketone mit anderen Substituenten scheinen deutlich kleiner zu sein, so dass kein Umsatz beobachtet wird. Die Diskussion über den Mechanismus der Reaktion wird im Folgenden im Zusammenhang mit Literaturquellen geführt.

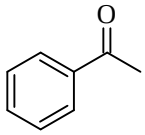
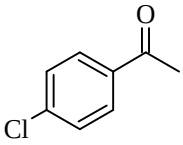
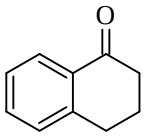
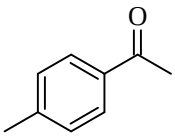
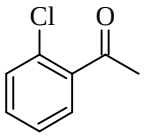
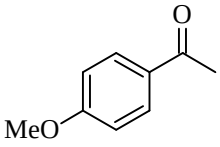
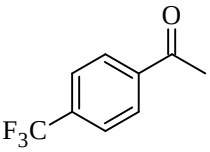
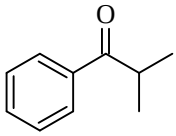
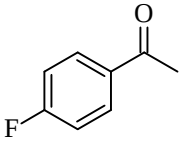
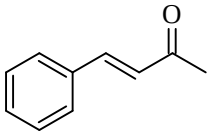
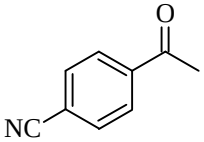
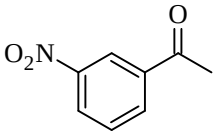
Substrat	Umsatz in %	Substrat	Umsatz in %	Substrat	Umsatz in %
	60		20		48
	-		30		
	70		-		
	-		51		48

Tabelle 14 Umsatz der Hydrosilylierung von verschiedenen Substraten ohne Anwesenheit eines Katalysators

Nach eingehender Recherche wird bei Lewis-Saurer Katalyse der untersuchten Reaktion ein Hydrid gebildet, das neben der Bindungsbildung zwischen Carbonylsauerstoff und Silizium der wesentliche Schritt der Reaktion ist [89,90]. Durch die Anbindung eines Hydrides an die Cu-SBU kann als Nebenreaktionen Reduktionen der Metallzentren auftreten. Weiterhin kann durch die Zugabe der Base der MOF partiell zerfallen und freie Cu^{2+}-Ionen die Reaktion, wie durch Tabelle 13 gezeigt, katalysieren.

Im untersuchten Fall kann auf Grund dieser Daten nicht von einer eigentlichen Katalyse durch Cu_3btc_2 ausgegangen werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Reaktion nicht durch Cu_3btc_2, sondern wahrscheinlich durch andere Cu^{2+}-Spezies, die z.B. durch Leaching-Effekte entstehen, katalysiert wird.

4. Experimenteller Teil

4.1. Geräte und Methoden

Die Synthese der MOFs erfolgte, wie in Kapitel 3.1.1. beschrieben, in teflonverkleideten Autoklaven.

Die Formamide DMF und DEF wurden von verschiedenen Herstellern verwendet und unter vorhergehender Reinigung durch Zusatz von Benzol und Wasser im Vakuum destilliert. Die entsprechende Qualität wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch überprüft. Die Lösungsmittel wurden über Molsieben 4 Å gelagert. Alle weiteren Edukte wurden wie erworben verwendet.

Pulverbeugung: Die verschiedenen Proben wurden in einem Mörser zermalen und auf einem 711 hkl geschnittenen Siliciumträger gegeben, der mit einer dünnen Schicht Vakuumfett (DOW Corning, Hochvakuumfett) bestrichen wurde. Die Beugungsbilder wurden auf einem Bruker AXS D8 Discover mit GADDS-Diffraktometer (***G**eneral **A**rea **D**etector **D**iffraction **S**ystem)* mit monochromatischer Cu K_α Strahlung (λ=1,54056 Å) vermessen. Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 40 kV und 40 mA betrieben. Die Zeit der Messung hängt von der Qualität bzw. Intensität der beobachteten Reflexe ab. Alle Darstellungen sind auf eins normiert.

IR-Spektroskopie: Nicolet 380 FT-IR Spektrometer, je nach Messung mit Smart Optik ATR Einheit oder KBr-Inlet.

Raman: Bruker Vertex 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul, Nd:YAG Laser (λ=1064 nm).

Elementaranalyse: Analysator Flash EA, Thermo Quest.

TGA/DSC: Setaram Labsys TGA/ DSC 1600, Ar-Athmosphäre, Heizrate 5 $Kmin^{-1}$, korrigiert mit Leermessung.

Atomadsorptionsspektroskopie: durchgeführt an einem AAS Analyst 300 (Perkin Elmer).

N_2-Adsorptionsmessungen: Thermo Sorptomatic 1990, gemessen bei 77 K, Proben bei 150 °C im Hochvakuum aktiviert.

CH_4, CO_2, H_2S Detektion: Eheim Visit 03 Abgasanalyse Meßsystem

4.2. Darstellung und Charakterisierung synthetisierter Verbindungen

4.2.1. *μ_3-Oxo-triaquahexakis(aceto)triseisen(III)-chlorid-trihydrat*

$[Fe_3O(H_2O)_3(CH_3COO)_6](H_2O)_3Cl$

11,2 g Eisenpulver (0,2 mol) werden in 100 ml destilliertem Wasser suspendiert und 49 ml konzentrierte Salzsäure zugetropft. Die Mischung wird 2 h unter Rückfluss gekocht, wobei eine klare, grünliche Lösung entsteht. Im Anschluss wird die Lösung abfiltriert, unter Rühren auf 5 °C gekühlt und Portionsweise 30 ml 15 %ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Die gelbe Lösung wird mit 32,8 g (0,4 mol) wasserfreien Natriumacetat versetzt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach braun erfolgt. Nach Überführung in eine Kristallisierschale scheiden sich nach drei Tagen tiefbräunlich-rötliche Kristalle ab. Nach Absaugen, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknung im Exikator erhält man 21,14 g Produkt. (Ausbeute bezogen auf Fe: 46,54 %)

Elementaranalyse (%; berechnet/gefunden): C (21,15/20,41); H (4,44/4,42); Cl (5,20/5,33); Fe (24,59/23,84)

KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3421(br), 2941(sh), 2466(w), 1591(vs), 1540(sh), 1446 (vs), 1352(m), 1283(sh), 1049(m), 103549(m), 951(w), 662(s), 615(s); 526(m), 418(sh), 403(m)

4.2.2. *Catena-[(μ_8-1,2,4,5-benzentetracarboxylato)-bis(dimethylformamid-O)-dikupfer(II)]*

$[Cu_2(C_{10}H_3O_8)(C_3H_7NO)]_n$

In einen Zweihalskolben werden 2,684 g Kupferchlorid (0,02 mol) gelöst in 80 ml Methanol unter Rühren zu 2,542 g Benzentetracarbonsäure (0,01 mol) gelöst in 80 ml DMF gegeben. Der Kolben wird mit einem Calciumchlorid gefüllten Trockenrohr versehen und für 24 h im Trockenschrank auf 50 °C erwärmt. Nach Beenden der Reaktion wird abgesaugt, dreimal mit 20 ml DMF und dreimal mit 20 ml Methanol gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum werden 1,755 g grüne Kristalle erhalten. (Ausbeute bezogen auf Cu: 33,53 %), Synthese modifiziert nach [32].

Elementaranalyse (%; berechnet/gefunden): C (36,72/36,54); H (3,08/2,92); N (5,35/5,42)

KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3431(br), 3014(w), 2958(sh), 2933(w), 2897(sh), 2812(w), 1823(w), 1664(sh), 1637(vs), 1527(m), 1493(m), 1446(s), 1423(m), 1390(vs), 1335(s), 1284(sh), 1254(m), 1138(m), 1107(m), 1061(m), 1016(w), 905(m), 870(m), 822(s), 797(m), 762(m), 723(m), 679(s), 559(s), 517(s), 407(w).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %,): 12% (100 °C, endotherm), 48% (227 °C, endotherm)
Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 36).

4.2.3. *catena-[bis(μ$_2$-(1,3,5-(4'-carboxylatophenyl)benzen)-(μ$_4$-oxo)-tetra-zink(II)]*

$Zn_4O(C_{27}H_{15}O_6)$; Zn/BTB ant [91]

1,008 g 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzen (2,3 mmol) und 3,66 g Zinknitrat-Tetrahydrat (14 mmol) werden unter Rühren in 100 ml DEF gelöst. Die klare Lösung wird in einen 150 ml teflonverkleideten Autoklaven gegeben und für 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Produkt abgesaugt, dreimal mit 30 ml DEF gewaschen und für 72 h mit 50ml Chloroform überschichtet, wobei dieses alle 24 Stunden ausgetauscht wird. Nach Trocknung im Vakuum bei 100 °C erhält man 0,956 g gelbliche, nadelförmige Kristalle. (Ausbeute bezogen auf Zn: 23,79 %)
Elementaranalyse für $Zn_4O(btb)_2(H_2O)$ (%; berechnet/gefunden): C (55,61/54,83); H(2,77/2,70); Zn(22,42/23,66). KBr-IR (υ in cm^{-1}):3425(br); 2955(sh), 2922(w), 2855(sh), 1653(sh), 1608(s), 1585(s), 1558(sh), 1539(s), 1506(sh), 1406(s), 1180(w), 1109(w), 1014(w), 852(w), 808(w), 777(m), 702(w), 669(w). Raman (cm^{-1}): 3077(1); 1615(10), 1515(1); 1443(2), 1414(1), 1354(2), 1250(1), 1239(1), 1189(1), 1152(1), 1028(1), 998(1), 905(1), 849(1), 641(1), 610(1), 408(1), 297(1), 267(1), 116(1).
TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %, as): 49% (111 °C, endotherm), 48% (510 °C, endotherm).
Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 37).
Die Synthese muss noch auf Reproduzierbarkeit getestet werden.

4.2.4. *rho-ZMOF*

$In_{48}(C_5N_2O_4H_2)_{96}(C_7N_3H_{15})_{24}(DMF)_{36}(H_2O)_{192}$

1,086 g Indium(III)nitrat (6,94 mmol) werden unter Rühren in 50 ml DMF gelöst und 10 ml einer 3,5 M HNO_3-DMF Lösung zugetropft (6,25 ml HNO_3 auf 25 ml DMF). Des Weiteren werden 1,360 g 4,5-Imidazoldicarbonsäure (3,48 mmol) in 30 ml DMF und 80 ml Acetonitril suspendiert. Unter Rühren werden zu der Suspension 0,935 g HPP (6,73 mmol), gelöst in 16 ml DMF portionsweise zugegeben, wobei eine trübe Lösung entsteht.

Die beiden Lösungen werden vereinigt, für 15 Minuten homogenisiert und auf zwei 150 ml teflonverkleidete Autoklaven verteilt. Folgend werden die Autoklaven mit 2 $Kmin^{-1}$ auf 80 °C geheizt und diese Temperatur 12 h gehalten, Anschließend ebenfalls mit 2 $Kmin^{-1}$ auf 100 °C erwärmt und diese Temperatur für 14 h gehalten. Nach langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt abgesaugt und mehrmals mit frischem DMF gewaschen. Nach Trocknung ergeben sich 1,252 g weißes, mikrokristallines Pulver. (Ausbeute bezogen auf In: 28,99 %).

Elementaranalyse für $In_{48}(C_5N_2O_4H_2)_{96}(C_7N_3H_{15})_{24}(DMF)_{36}(H_2O)_{192}$ (%; berechnet/ gefunden): C (30,49/ 30,82); H (4,02/ 2,96), N (14,11/ 13,39). KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3431(br), 3172(m), 2966(m), 2872(m), 2814(m), 2663(w), 2505(w), 1653(vs), 1576(vs), 1560(vs), 1541(vs), 1506(vs), 1471(vs), 1437(s), 1385(vs), 1329(s), 1252(s), 1174(m), 1109(s), 1066(m), 1018(m), 976(m), 906(m), 868(m), 847(m), 812(m), 783(m), 666(s), 633(m); 575(m), 527(m), Raman (cm^{-1}): 3138(2), 3030(3), 2971(6), 2936(6), 2892(4), 2816(3), 2755(3), 1700(5), 165(10), 1472(6), 1447(6), 1397(9), 1331(5), 1306(6), 1258(2), 1107(2), 1042(2), 1019(2), 919(2), 888(2), 867(3), 816(3), 750(2), 708(2), 662(2), 525(2), 460(3), 425(2), 271(3), 222(4).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %, as): 3,5 % (85 °C, endotherm), 7,4 % (180 °C, exotherm), 4,7 % (225 °C), 19,3 % (275 °C, endotherm), 18,4 % (425 °C, endotherm). Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 38).

4.2.5. *Catena-[tris(μ_4-terephthalato)-(μ_3-oxo)-diaqua-fluoro-tri-chrom (III)]*

$[Cr_3O(H_2O)_2F(C_8H_4O_4)_3](H_2O)_n$, MIL-101

8,003 g Chrom(III)nitrat-nonahydrat (20 mmol) werden in einem Becherglas zu 80 ml Wasser gegeben, wobei eine schwarze Lösung entsteht. Zu dieser Lösung werden unter Rühren portionsweise 3,323 g Terephthalsäure (20 mmol) gegeben und die entstehende Suspension für 15 Minuten homogenisiert. Im Anschluss wird die Suspension in einen 150 ml, teflonverkleideten Autoklaven überführt, wobei Reste aus dem Becherglas mit 20 ml Wasser ausgespült wird, um die Edukte vollständig zu überführen. Vor Verschließen der Teflonhülle werden rund 1,5 ml wässrige, 40 %ige HF zugetropft. Der Autoklav wird verschlossen, zur Verteilung der HF geschüttelt und in 70 min auf 220 °C geheizt und diese Temperatur 8 h gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die nicht umgesetzte, kristalline Terephthalsäure durch Filtrieren durch einen Büchnertrichter entfernt. Das Filtrieren wird 3mal wiederholt.

Die grünliche Lösung wurde folgend über Nacht durch ein hartes Filter abfiltriert, und das Filtrat erneut durch den Filter gegeben, um vollständig abzutrennen. Der grüne Feststoff wird an der Luft über Nacht getrocknet. Um Reste vorhandener Terephthalsäure abzutrennen, wird der Feststoff für 24 h in 100 ml Ethanol-Wasser (19:1) refluxiert und erneut wie beschrieben filtriert. Nach erneutem Trocknen über Nacht wird das Rohprodukt in 100 ml einer 1M NH_4F-Lösung gegeben und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach erneutem Abtrennen des Feststoffes und wiederholtem Waschen mit Wasser und Trocken an Luft erhält man 1,266 g eines hellgrünen, feinpulvrigen Feststoff.

KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3377(br), 1954(vw), 1701(m), 1614(vs), 1541(s), 1506(s), 1398(vs), 1319(sh), 1294(sh), 1159(m), 1107(m), 1068(w), 1018(m), 982(w), 827(m), 810(m), 752(s), 667(sh), 630(sh), 569(s), 463(m). Raman (cm^{-1}): 3077(1), 2938(1), 2908(1), 2755(1), 1867(1), 1613(10), 1495(1), 1459(5), 1146(2), 872(3), 814(1), 633(1).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %): 6 % (85 °C, endotherm), 9 % und 21 % (382 °C, exotherm), 23 % (475 °C, endotherm).

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 19).

4.2.6. *Catena-[bis(μ$_6$-benzen-1,3,5-tricarboxylato)-tri-kupfer(II) decahydrat]*

$Cu_3(C_9H_3O_6)_2$, HKUST-1

Synthese nach [69]:

In 50 ml Wasser werden 3,624 g Kupfer(II)nitrat-trihydrat (15 mmol) und in 50 ml Ethanol werden 1,751 g Benzentricabonsäure (8,33 mmol) gelöst und anschließend in einen 150ml, teflonverkleideten Autoklaven gegeben. Nach 12 h bei 120 °C wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das hellblaue Produkt abgesaugt. Nach dreimaligem Waschen mit je 25 ml Ethanol und Wasser sowie Trocknung an Luft erhält man 3,114 g mikrokristallines Pulver. (Ausbeute bezogen auf Cu: 27,07 %)

Der Feststoff wird bei 90 C im Vakuum getrocknet, wobei es zu einer Farbveränderung von hell- zu dunkelblau kommt.

Elementaranalyse für $Cu_3(C_9H_3O_6)(H_2O)_3(H_2O)_6$ (%; berechnet/gefunden): C (28,19/28,80), H (3,15/3,84), Cu (24,85/24,35).

KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3431(br), 2974(m), 2926(m), 2856(m), 2170(vw), 2123(vw), 1645(s), 1558(m), 1446(s), 1373(vs), 1282(w), 1192(w), 1111(w), 1083(w), 1043(m), 939(w), 876(w), 816(w), 762(m), 729(s), 667(w), 592(w), 489(m). Aus den Raman-Messungen ergab sich kein verwertbares Spektrum.

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %):): 28 % (108 °C, endotherm), 10 % (nicht auflösbar), 28 % (entspricht zwei Masseverlusten bei 314 und 344 °C, endotherm).

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 38). Stickstoff-Adsorptionsmessungen ergab eine Typ I Isotherme. $S_{Langmuir}$ = 1148 m^2g^{-1}; S_{BET} = 1089 m^2g^{-1}.

Synthese nach [72]:

1,25 g 1,3,5-Benzentricarbonsäure (5,95 mmol) werden in 21 ml DMF und 2,597 g Kupfer(II)nitrat-trihydrat (10,74 mmol) in 21 ml Wasser gelöst. Die klaren Lösungen werden unter Rühren in eine 250 ml Schottflasche überführt und portionsweise 21 ml Ethanol zugegeben. Nach kurzen Homogenisieren wird das Gefäß in einem Sandbad platziert und für 20 h bei 85°C gehalten. Nach Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt und 3mal mit jeweils 25 ml Ethanol und Wasser gewaschen. Nach Trocknung an Luft werden 2,74g blaues, mikrokristallines Pulver erhalten.

Elementaranalyse für $Cu_3(C_9H_3O_6)(H_2O)_3(H_2O)_6$ (%; berechnet/gefunden): C (28,19/26,81), H (3,15/4,238), Cu (24,85/24,80). KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3419(br), 2977(m), 2929(m), 1645(s), 1618(s), 1558(s), 1444(s), 1373(vs), 1281(sh), 1192(w), 1109(m), 1043(m), 937(w), 876(w), 762(s), 729(s), 667(m), 592(m), 489(m).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %): 31 % (111 °C, endotherm), 12 % (208 °C, endotherm), 27 % (342 °C, exotherm).

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage.

Stickstoff-Adsorptionsmessungen ergab eine Typ I Isotherme. $S_{Langmuir}$ = 1741 m^2g^{-1}; S_{BET} = 1635 m^2g^{-1}.

4.2.7. *Catena-[tris(μ4-2-Amino-1,4-dicarboxylato-benzen-)-(μ4-oxo)-tetra-zink(II)]*

$Zn_4O(C_8H_5O_4N)_3$, IRMOF-3

Separat werden 2,971 g 2-Aminoterephthalsäure (16,4 mmol) in 300 ml DMF und 11,51 g Zink(II)nitrat-tetrahydrat (44 mmol) in 100 ml DMF gelöst. Die klare, bläulich fluoreszierende Lösung wird in 100 ml Portionen in 150 ml, teflonverkleidete Autoklaven überführt.

Nach 20 h bei 100 °C werden die Autoklaven auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt in Form von kleinen, braunen, kubischen Kristallen abgesaugt. Das Rohprodukt wird für 3 Tage mit 30-50 ml Chloroform überschichtet, wobei dieses alle 24 h ausgetauscht wird. Das Chloroform wird abdekantiert und der Feststoff bei 100 °C im Vakuum getrockent. Es resultieren 3,05 g hellbraune, kubische Kristalle. (Ausbeute bezogen auf Zn: 34 %).

Elementaranalyse für $Zn_4O(C_8H_5O_4N)_3$ (%; berechnet/ gefunden): C (35,37/ 34,60), H (1,86/ 1,92), N (5,16/ 5,11), Zn (32,09/ 30,26). KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3433(br), 2926(m), 1634(vs), 1558(vs), 1419(vs), 1373(vs), 1252(s), 1153(m), 1119(m), 1063(m), 947(m), 897(m), 831(m), 797(m), 767(s), 692(m), 667(m), 579(s), 513(s). Raman (cm^{-1}): 3073(2), 2909(2), 2757(2), 1634(10), 1615(8), 1596(7), 1536(2), 1497(3), 1451(9), 1428(10), 1387(5), 1335(2), 1283(3), 1258(5), 1160(2), 1131(3), 1059(1), 969(1), 870(1), 830(4), 803(7), 699(1), 600(7), 533(1), 458(1), 419(1), 334(1), 273(1), 181(1).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %, as): 40 % (149 °C, endotherm), 13 % (229 °C, endotherm), 8 % (391 °C, endotherm), 12 % (508 °C, exotherm).

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 39). Stickstoff-Adsorptionsmessungen ergab eine Typ I Isotherme $S_{Langmuir}$ = 2294 m^2g^{-1}; S_{BET} = 2019 m^2g^{-1}.

4.2.8. *Catena-[tris(μ₄-1,4-dicarboxylato-benzen)-(μ₄-oxo)-tetra-zink(II)]*

$Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$, MOF-5

In jeweils 200 ml DEF werden 12,21 g Zink(II)nitrat-tetrahydrat (46,69 mmol) und 2,586 g Terephthalsäure (15,57 mmol) gelöst. Die Lösungen werden vermischt und in 100 ml Volumina aufgeteilt in 150 ml, teflonverkleidete Autoklaven gegeben. Nach 20 h bei 100 °C werden kleine, gelbliche, kubische Kristalle abgesaugt und mit 30 – 50 ml Chloroform überschichtet. Das Chloroform wird alle 24 h abdekantiert und durch neues ersetzt. Im Anschluss wird das poröse Material bei 100 °C im Vakuum 6 h lang getrocknet, wobei 3,75 g kubische Kristalle erhalten werden. (Ausbeute bezogen auf Zn: 41,73 %)

Alternativ können die Kristalle im letzten Schritt der Chloroformbehandlung über Nacht gerührt werden, wobei die Kristalle zu einem weißen Pulver zermahlen werden.

Elementaranalyse für $Zn_4O(C_8H_5O_4N)_3$ (%; berechnet/gefunden): C (37,44/37,13), H (1,57/1,50), Zn (33,97/33,23). KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3421(br), 2926(m), 2854(m), 1944(vw), 1576(vs), 1506(s), 1387(vs), 1315(sh), 1176(m), 1153(m), 1107(m), 1016(m), 982(w), 879(m), 829(m), 812(m), 744(s), 667(m), 532(s), 449(m).

Raman (cm^{-1}): 3090(1), 3077(1), 1632(1), 1619(10), 1563(1), 1495(1), 1455(3), 1443(4), 1142(2), 865(2), 816(1), 635(1), 269(1), 107(1).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %, as): 76 % (47-166 °C, endotherm), 15 % (252 °C, endotherm), 30% (525 °C, endotherm)

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 40).

Stickstoff-Adsorptionsmessungen ergab eine Typ I Isotherme. $S_{Langmuir}$ = 1728-3800 m^2g^{-1} S_{BET} = 1905 – 3575 m^2g^{-1}.

4.2.9. *Catena-[(μ4-terephthalato)-(μ3-oxo)-bis(acetato-O,O')-di-eisen(III)]*

$Fe_2(CH_3COO)_2(C_8H_4O_4)$, MIL-85 [92]

3,364 g $[Fe_3O(H_2O)_3(CH_3COO)_6](H_2O)_3Cl$ (4,94 mmol) und 2,461 g Terephthalsäure werden in 200 ml Methanol gerührt. Zu dieser rötlichen Lösung werden 0,296 g Natriumhydroxid in 4,5 ml Wasser getropft, wobei sich ein rötlicher, voluminöser Niederschlag bildet. Im Anschluss wird 15 min bei starkem Rühren homogenisiert und die Lösung auf zwei teflonverkleidete, 150 ml Autoklaven aufgeteilt und für einen Zeitraum von 5 Tagen bei 90 °C gehalten. Nach Filtration über einen harten Filter und 24 h Rühren in Methanol bei 50°C wird erneut abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,45 g braunen, feinpulvrigen Feststoff. (Ausbeute bezogen auf Fe: 72,19%)

Elementaranalyse für $Fe_2(CH_3COO)_2(C_8H_4O_4)(CH_3OH)_2$ (%; berechnet/ gefunden): C (36,72/ 37,99), H (3,96/ 2,45), Fe (24,93/ 22,71). Der zu hohe C- und zu niedrige H-Gehalt, sowie die Abweichung in der Fe-Bestimmung kann auf nicht umgesetzte Terephthalsäure hindeuten [94].

KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3421(br), 2926(m), 2854(w), 1701(m), 1579(s), 1504(s), 1389(vs), 1155(m), 1107(w), 1018(m), 984(w), 881(w), 822(m), 750(s), 667(m), 606(m), (542(s), 457(m). Raman (cm^{-1}): 2755(1), 1611(10), 1453(4), 1422(2), 1300(1), 1144(2), 865(2), 716(1), 633(1), 444(1).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %, as): 4% (84 °C, endotherm), 5 % (250 °C, endotherm), 7 % (370 °C, exotherm), 9 und 22% (487 °C, endotherm), 11 % (751 °C, endotherm).

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm entspricht der berechneten Vorlage (Abb. 41)

4.2.10. *Fe-MIL-88B_NH2*

$FeO(solv)_3Cl(C_8H_5O_4N)_3$ msolv, solv = DMF, H_2O

8,953 g Eisen(III)chlorid (55,2 mmol) und 4,999 g 2-Aminoterephthalsäure (27,6 mmol) werden unter Rühren in 75 ml DMF gelöst. Die bräunliche Lösung wird in einen 150 ml,

teflonverkleideten Autoklaven überführt und für 24 h auf 170 °C geheizt. Nach Abkühlen wird das Produkt in Form eines braun-schwarzen, gelartigen Niederschlages Abgesaugt und mehrmals mit frischem DMF gewaschen. Nach Trocknung im Trockenschrank bei 100 °C für 6 h erhält man 12,128 g braunes Pulver.

Elementaranalyse für $Fe_3O(H_2O)_3Cl(C_8H_5O_4N)_3$ 2 DMF (%; berechnet/ gefunden): C (39,12/ 35,58), H (3,83/ 3,57), N (7,60/ 6,834).

Durch Rühren in Wasser über Nacht erfolgt das Austauschen des DMFs.

Elementaranalyse für $Fe_3O(H_2O)_3Cl(C_8H_5O_4N)_3$ 3 H_2O (%; berechnet/ gefunden): C (35,54/ 35,58), H (3,11/ 3,57), N (5,18/ 6,83). KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3462(s), 3196(s), 2929(m), 1578(vs), 1433(vs), 1383(vs), 1255(s), 1159(m), 1103(m), 1059(w), 966(w), 893(w), 825(m), 810(w), 795(m), 702(m), 667(m), 623(m), 584(m), 569(m), 519(m), 438(m).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %): 11 % (87 °C, endotherm), 20% (289 °C, endotherm), 24 % (468 °C, exotherm), 11 % (600 °C, endotherm), 4 % (675 °C, exotherm).

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm konnte der berechneten Vorlage zugeordnet werden. Die Identifizierung erfolgte maßgeblich über PXRD (Abb. 42).

4.2.11. *Catena-[(μ_4-2-amino-1,4-dicarboxylato-benzen-)-(μ_2-hydroxo)-aluminium(III)]*

$Al(OH)(C_8H_5O_4N)(H_2O)$, Al-MIL-53_NH2

In 90 ml DMF werden unter Rühren 2,633 g Aluminum(III)nitrat-nonahydrat (6,3mmol) und 1,6955 g 2-Aminoterephthalsäure (9,36 mmol) gelöst. Die Lösung wird in einen 150 ml, teflonverkleideten Autoklaven überführt auf 130 °C erwärmt und diese Temperatur 3 d gehalten. Der auf Raumtemperatur abgekühlte gelbliche, gelartige Niederschlag wird über ein hartes Filter abfiltriert und mehrmals mit Aceton gewaschen. Folgend wird der dunkelgelbe Feststoff für 6 h in kochendem Methanol gerührt und nach erneutem Absaugen bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Es resultiert ein hellgelber, feinpulvriger Feststoff mit einer Masse von 0,837 g.

Elementaranalyse für $Al(OH)(C_8H_5O_4N)\cdot 0{,}5\ H_2O$ (%; berechnet/ gefunden): C (41,39/ 41,48), H (3,04/ 3,20), N (6,03/ 5,68). Durch Anwesenheit von freier 2-Aminoterephthalsäure kann es zu Abweichungen in der CHN-Analyse kommen. KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3628(m), 3496(s), 3387(s), 3051(w), 2924(w), 2856(w), 1684(m), 1620(s), 1568(vs), 1495(s), 1441(vs), 1390(vs), 1336(s), 1281(s), 1255(vs), 1159(m), 1124(s), 985(m), 895(w), 860(w), 839(m), 823(m), 808(m), 779(s), 604(s), 534(s), 449(s), 413(s). Das IR-Spektrum ist eindeutig mit der Literatur übereinstimmend [93].

Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm konnte der berechneten Vorlage zugeordnet werden. Die Identifizierung erfolgte maßgeblich über die berechneten Beugungsdiagramme des nicht Aminfunktionalisierten Cr-MIL-53 [62] (Abb. 43)

4.2.12. *Catena-[(μ_4-1,4-benzendicarboxylato)-bis(dimethylformamid-O)-dikupfer(II)]*

$Cu(C_8H_4O_4)(C_3H_7NO)$

In ein 250 ml Schottgefäß werden 1,053 g Kupfer(II)nitrat-trihydrat (4,36 mmol) und 0,724 g Terephthalsäure (4,36 mmol) unter Rühren in 87 ml DMF gelöst, wobei sich dieses hellblau färbt. Das Gefäß wird in einem Sandbad platziert und für 36 h auf 110 °C geheizt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde abfiltriert und dreimal mit 25 ml DMF gewaschen. Nach Trocknung an Luft erhält man 1,248 g blaues, mikrokristallines Pulver. (Ausbeute bezogen auf Cu: 95,17%).

Elementaranalyse für $Cu(C_8H_4O_4)(C_3H_7NO)$ (%; berechnet/ gefunden): C (43,93/ 43,86), H (3,69/ 3,52), N (4,66/ 4,57), Cu (21,13/ 31,37).

Durch erhitzen des Feststoffes kann das koordinierte DMF entfernt werden (Abb. 27). Vollständiges Entfernen des Lösungsmittels war nicht reproduzierbar.

KBr-IR (υ in cm^{-1}): 3432(br), 3126(w), 3101(w), 3074(w), 3051(w), 2931(m), 2897(w), 2810(w), 1664(vs), 1623(vs), 1541(m), 1506(s), 1439(s), 1398(vs), 1300(m), 1255(m), 1157(m), 1107(s), 1062(w), 1016(m), 986(w), 883(m), 829(s), 760(s), 752(s), 677(m), 570(s), 467(w), 409(w). Raman (cm^{-1}): 2938(8), 2909(7), 2755(8), 1613(10), 1439(4), 1412(3), 1138(5), 978(3), 874(4), 865(4), 460(4).

TGA-DSC (Ar, 5 $Kmin^{-1}$, Δm in %): 22 % (314 °C, endotherm), 22 % (nicht aufgelöst), 22 % (440 °C, exotherm). Das gemessene Pulverbeugungsdiagramm konnte der berechneten Vorlage zugeordnet werden (Abb. 44)

4.2.13. *[(μ_4-4,4'-(1,1'-Biphenyl)dicarboxylato-)-bis(dimethylformamid-O)-dikupfer(II)]*

$Cu(C_{14}H_8O_4)(C_3H_7NO)$

Auf Basis der Vorschrift 4.2.12. wurde durch Ersatz der Terephthalsäure durch 4,4'-Biphenylterephthalsäure versucht die korrespondierende Kupferverbindung zu synthetisieren. Auf Grund fehlender Literaturdaten kann über entsprechende Pulverbeugungsmessungen keine Identifizierung vorgenommen. Die Synthese in einem Autoklaven war mit Bildung von Kupfer(I)oxid und Kupfer verbunden. Bei Reaktionsführung wie in 4.2.12. beschrieben, erhält man 1,57 g hellblaues Pulver.

Die Synthese muss in soweit optimiert werden, das Einkristallstrukturbestimmung möglich ist.

4.2.14. *Catena-[(μ_2-1,4-benzen-dicarboxylato)-aqua-zink(II)]*

$Zn(C_8H_4O_4)$, MOF-2

Die Synthese wurde nach mehreren Referenzen versucht die Verbindung zu synthetisieren. Die Versuche führten nicht zum gewünschten Produkt. Um große Mengen zu synthetisieren wurde auf eine optimierte Vorschrift zurückgegriffen [49]. In mehreren Versuchen, war es nicht möglich das Produkt eindeutig über Beugungsmethoden (Abb. 45) und IR-Spektroskopie sowie CHN-Analyse zu identifizieren.

4.2.15. *Catena-[tris(μ_4-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylato)-(μ_4-oxo)-tetra-zink(II)]*

$Zn_4O(C_{14}H_8O_4)$

Die Synthese wurde nach modifizierten Literaturangaben durchgeführt [55]. Das Produkt, farblose und würfelförmige Kristalle, wurden am Einkristalldiffraktometer vermessen, wobei nur geringe Beugungsintensität, vor allem durch den hohen Lösungsmittelgehalt verzeichnet wurde. Die Synthese muss noch optimiert werden.

5. Anhang

5.1. Abbildungen

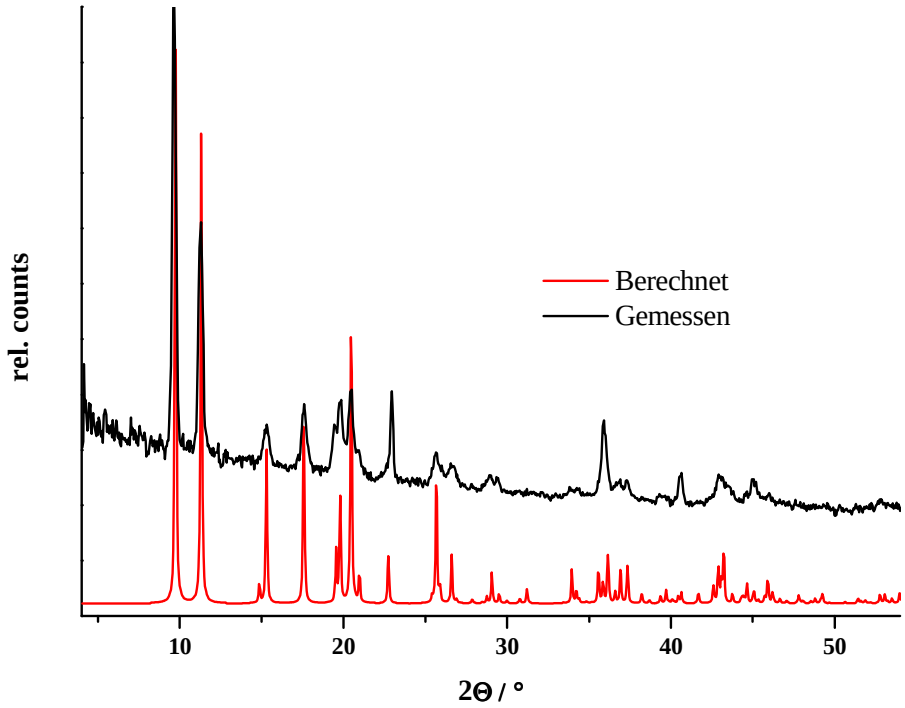


Abb. 36 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild Cu(1,2,4,5-btc)·DMF

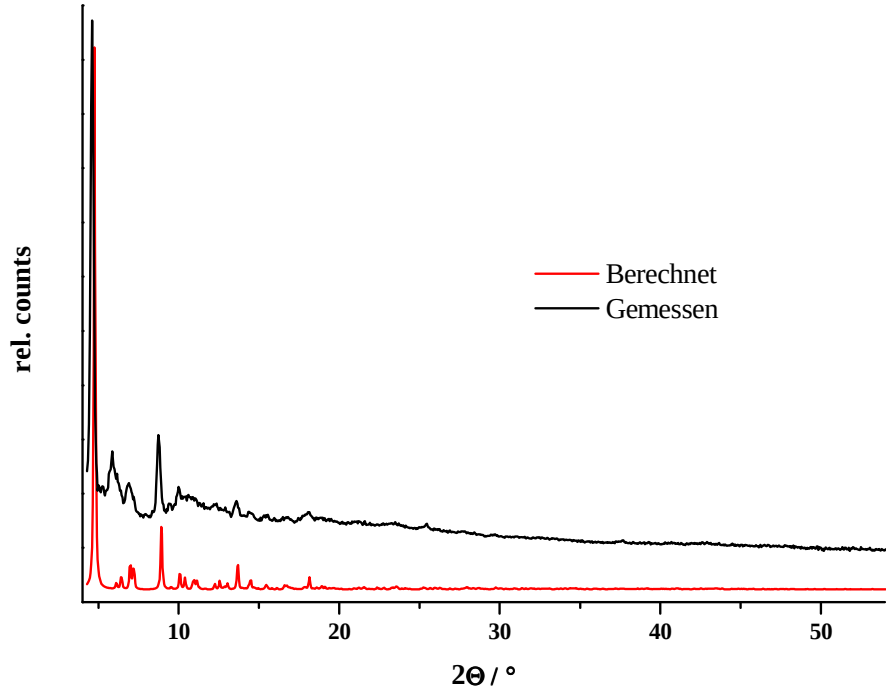


Abb. 37 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von $Zn_4O(C_{27}H_{15}O_6)$; Zn/BTB ant

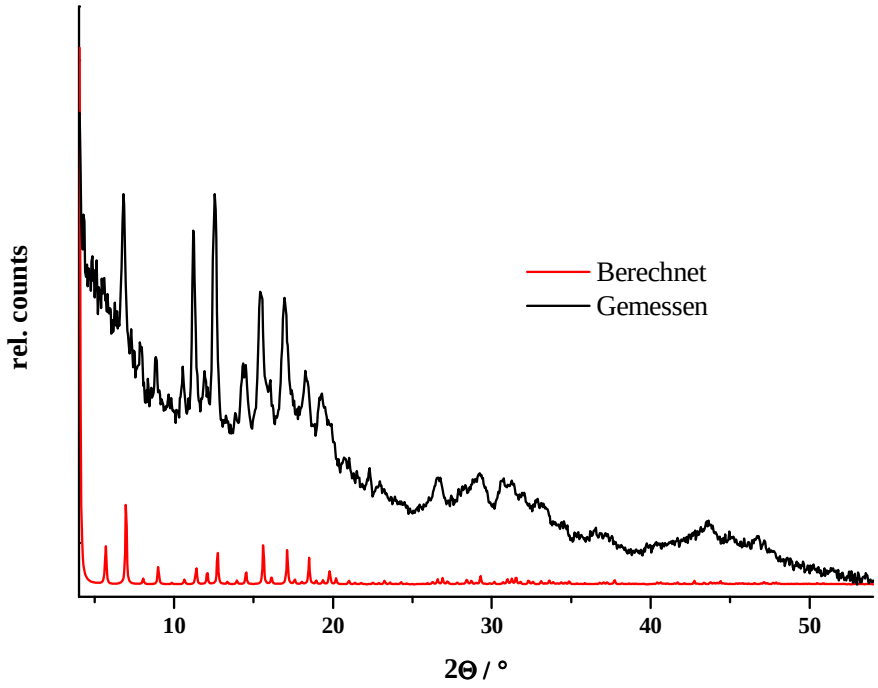


Abb. 38 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von rho-ZMOF

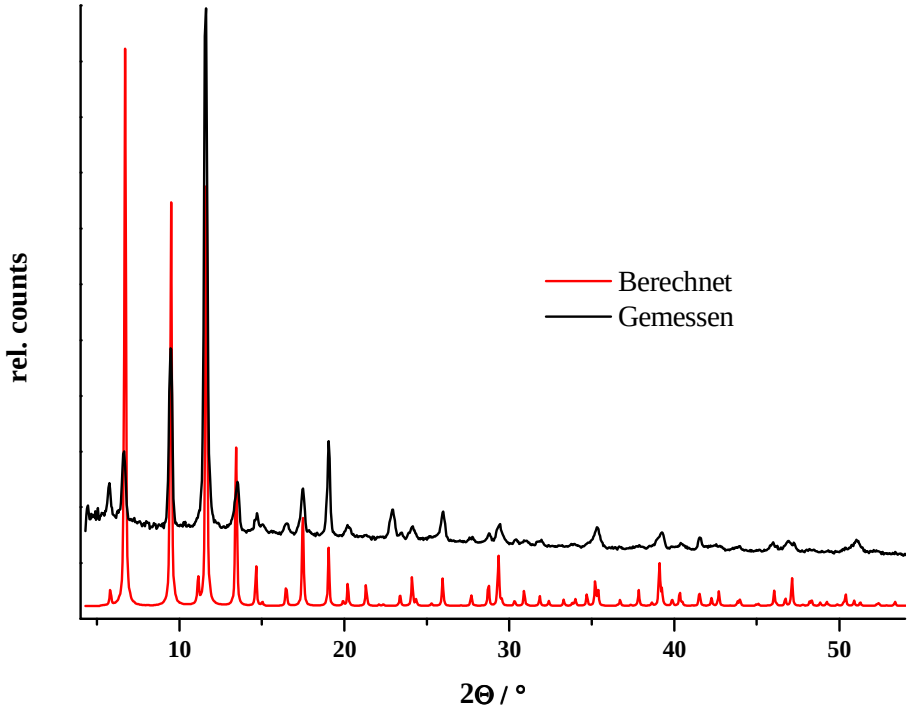


Abb. 38 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von Cu_3btc_2

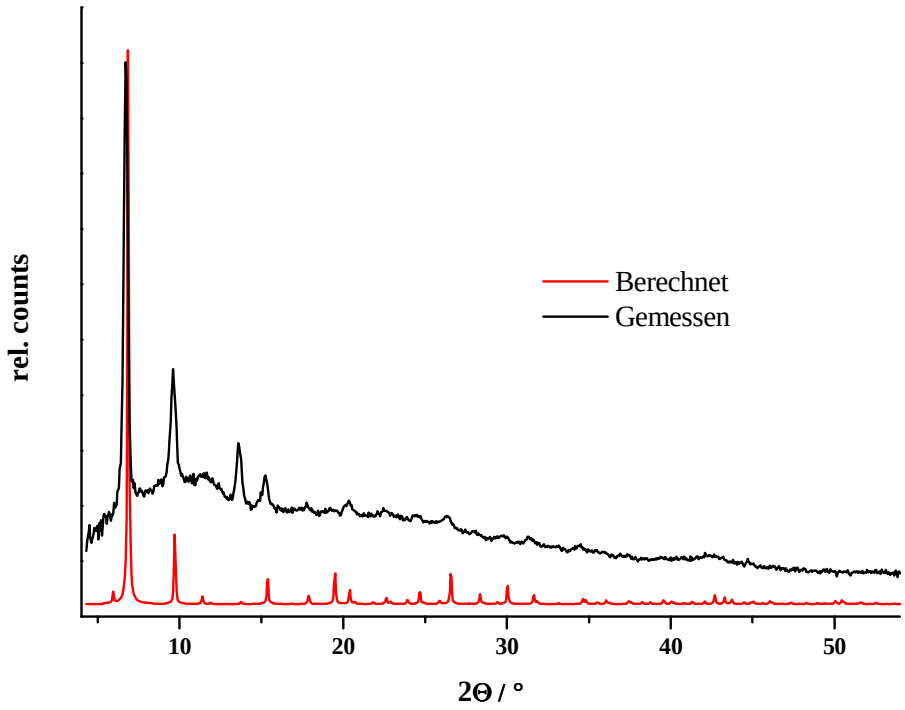


Abb. 39 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von IRMOF-3

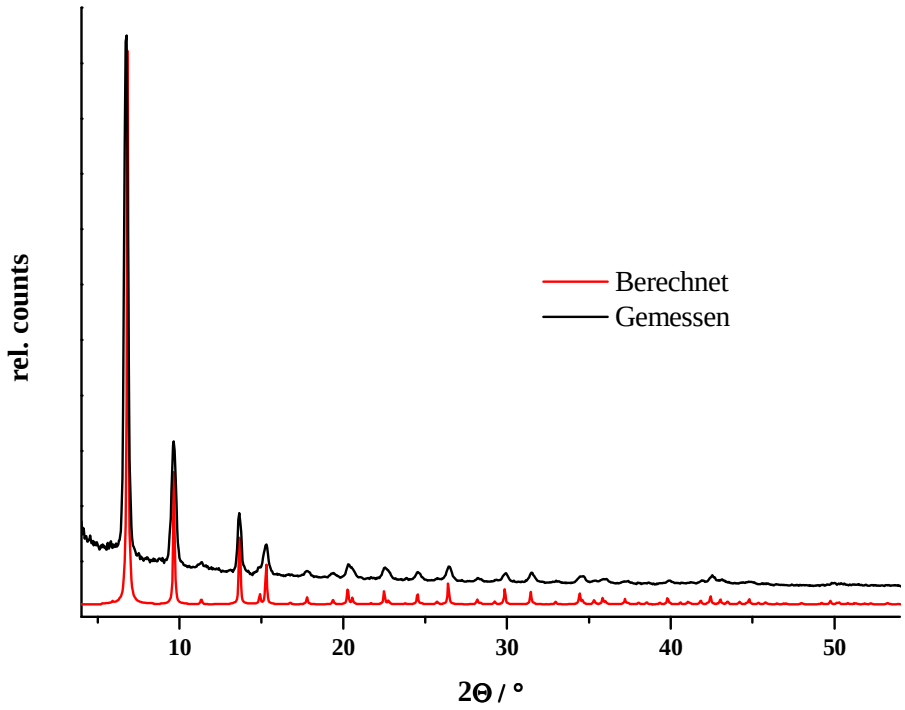


Abb. 40 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild von MOF-5

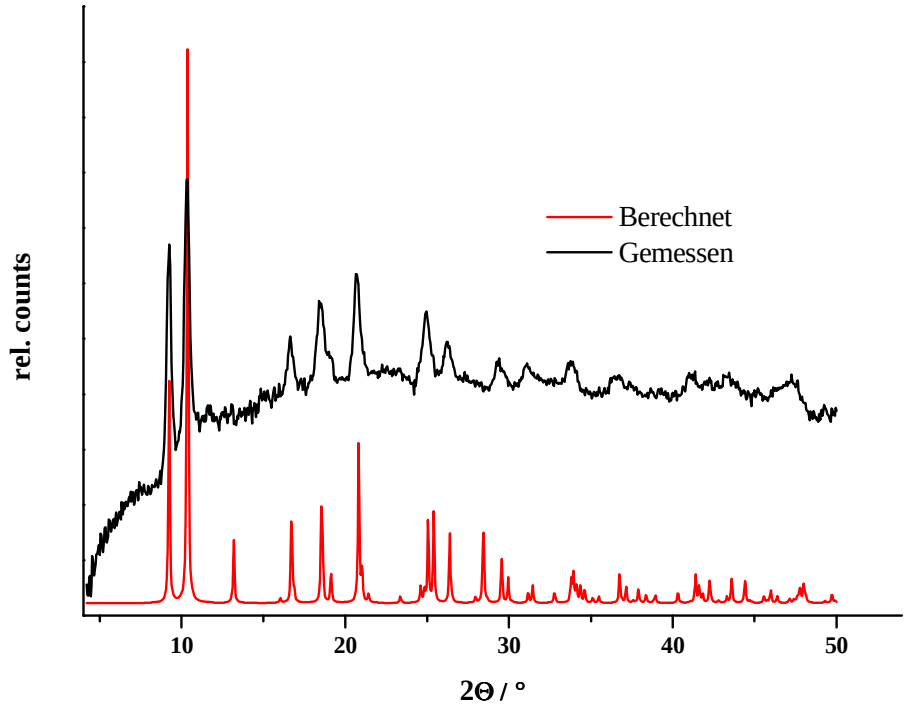


Abb. 41 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild MIL-85

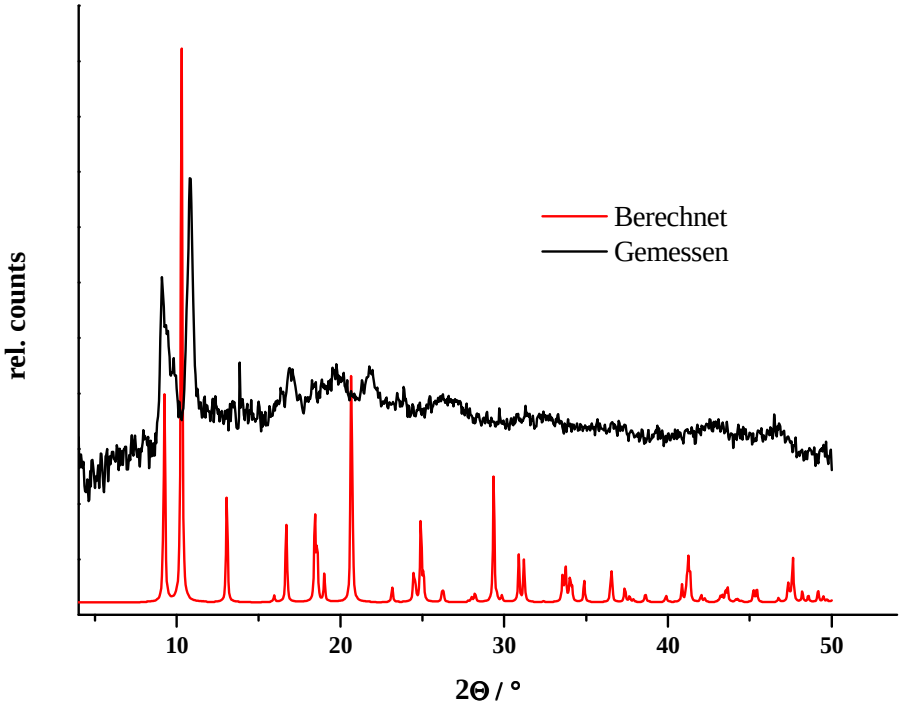


Abb. 42 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild Fe-MIL-88B_NH2

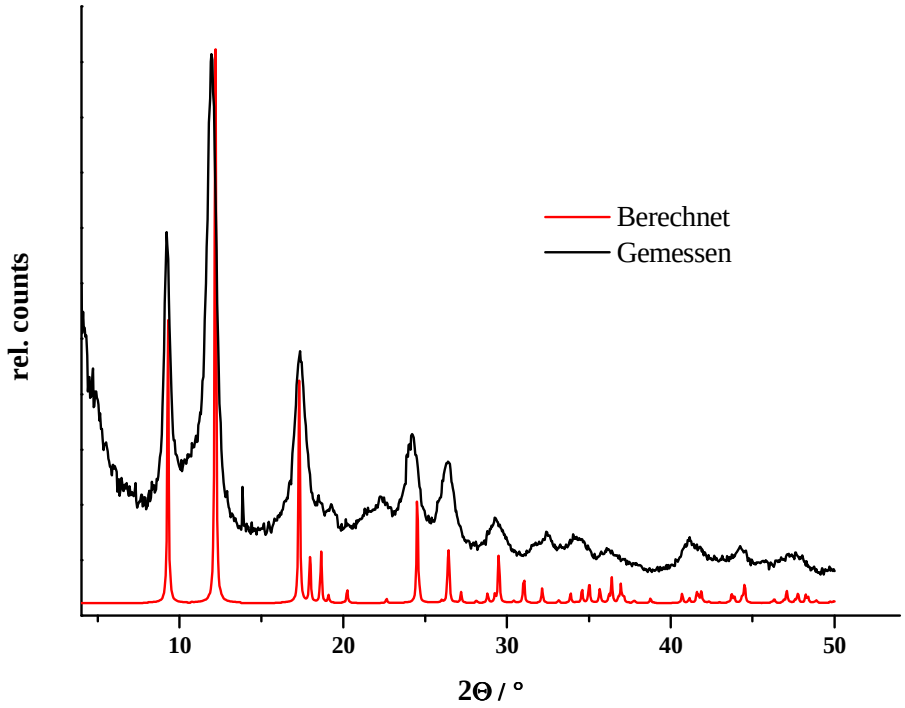


Abb. 43 Vergleich des theoretischen Beugungsbildes von Cr-MIL-53 mit gemessenen Al-MIL-53_NH2

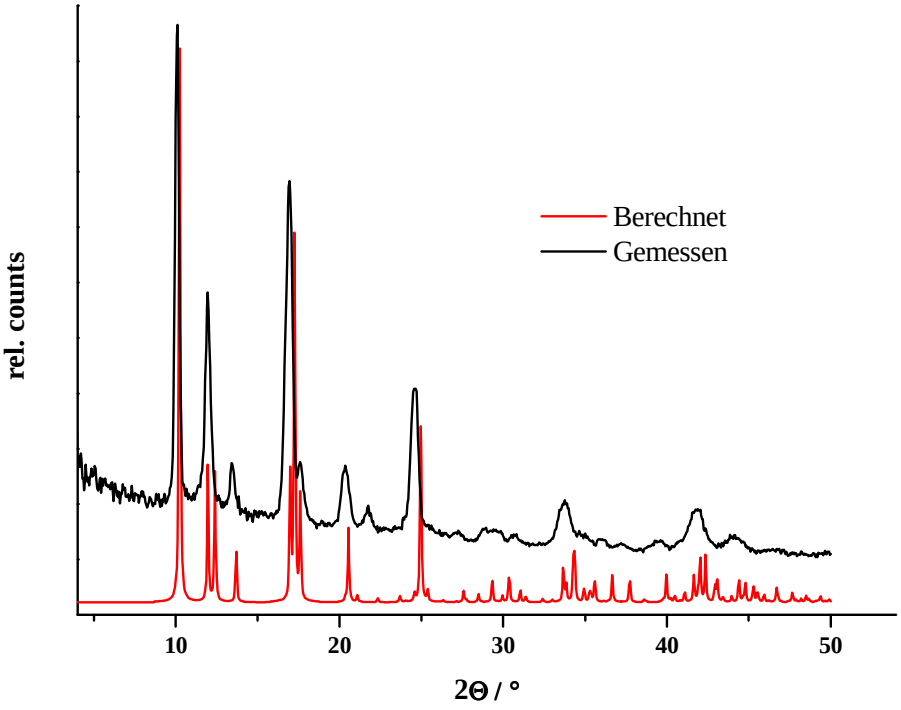


Abb. 44 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild con Cu(bdc)·DMF

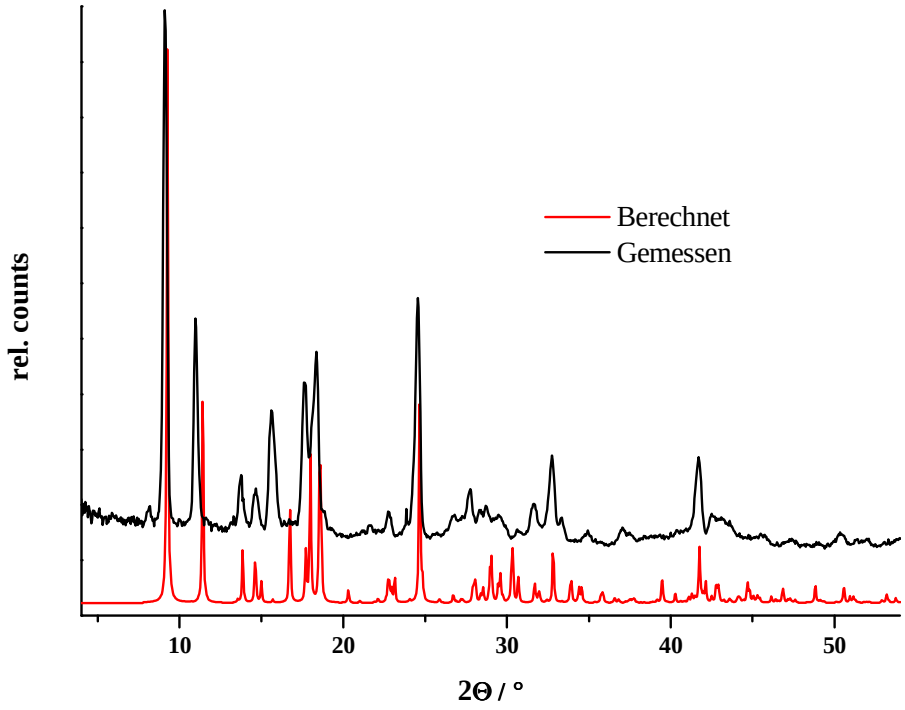


Abb. 45 Theoretisches und gemessenes Beugungsbild con Cu(bdc)·DMF

5.2. Literaturverzeichnis

[1] S. Bauer, N. Stock *Ch .i. u. Z* **2008**, *42*, 12-19

[2] H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl *Physics and Chemistry of Interfaces*, **2006**, 2nd Ed, Wiley-VCH Verlag

[3] P. Yang The *Chemistry of Nanostructured Materials 2003*, World Scientific

[4] H. Foly, *Micro. Mater* **1995**, *4*, 407-433

[5] A. Crönstedt, *Akad. Handl. Stockholm* **1756,** *17*, 120

[6] Hollemann, Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995,** , 101te Auflage deGryter Verlag

[7] L. Puppe *Ch .i. u. Z* **1986**, *4*, 117-127

[8] Database of Zeolite Structures, http://www.iza-structure.org/databases/

[9] R. M. Barrer *Pure Appl. Chem*. **1979**, 51, 1091-1100

[10] C. Baerlocher, W. Meier, D. Olson *Atlas of zeolite framework types* **2001**, 5th revised edition, Elsevier

[11] R. M. Barrer *J. Chem: Soc.* **1948**, 127-132

[12] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton *J. Am. Chem. Soc*. **1956**, *78*, 2338-2339

[13] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau *Angew. Chem. Int. Ed*. **1999**, *38*, 3268-3292

[14] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen *J. Am. Chem. Soc*. **1982**, *104*, 1146-1147

[15] J. Yu, R. Xu *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 481-490

[16] G. Férey *Chem. Mater*. **2001**, *13*, 3084-3098

[17] S. Natarajan, S. Mandal *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 798-4828

[18] X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 12646-12647

[19] Li, Laine, O'Keeffe. Yaghi *Science* **1999**, *283*, 1145-147

[20] M. M. Gómez-Alcantara, M. A. G. Aranda, P. Pastor, P. Beran, J. García-Muñoz, A. Cabeza *Dalton. Trans*. **2006**, *4*, 577-585

[21] D. Cao, Y. Li, Y. Song, L. Zheng *Inorg. Chem*. **2005**, *44*, 3599-3604

[22] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy *Acc. Chem. Res*. **1998**, *31*, 474-484

[23] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem. Int. Ed*. **2004**, *43*, 2334-2375

[24] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi *Micro. Mesop. Mat.* **2004**, *73*, 3-14

[25] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Acc. Chem. Res*. **2001**, *34*, 319-330

[26] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey *Chem. Eur. J*. **2004**, *10*, 1373-1382

[27] J. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1959**, *32*, 1221-1226

[28] O. M. Yaghi, H. Li *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 295-296

[29] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Chem. Soc. Rev*. **2009**, *38*, 1257-1283

[30] P. de Meester, S. R. Fletcher, A. C. Skapski *Dalton Trans.* **1973**, *23*, 2575-2578

[31] Chui, Lo, Charmant, Orpen, Williams *Science* **1999**, *283*, 1148-1150

[32] H. Zhao, B. Ding, E. Yang, X. Wang, X. Zhao *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2007**, *633*, 1735-1738

[33] C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum *Eur. J. Inorg. Chem*. **2009**, *16*, 2338-2343

[34] H. Li, E. Eddaoudi, D. Groy, O. M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 8571-8572

[35] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange J. Dutour, S. Surblé , I. Margiolaki *Science* **2005**, *309*, 2040-2044

[36] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey *Angew. Chem. Int. Ed*. **2004**, *43*, 6285-6289

[37] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey *Chem. Commun*. **2006**, 284-286

[38] C. T. Dziobkowski, J. T. Wrobleski, D. B. Brown *Inorg. Chem*. **1981**, *20*, 671-678

[39] L. E. Orgel *Nature* **1960**, *187*, 504-505

[40] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Nature* **1999**, *402*, 276-279

[41] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Science* **2002**, *295*, 469-472

[42] K. Seki, W. Mori *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1380-1385

[43] B. Chen, S. Ma, F. Zapata, F. R. Fronczek, E. B. Lobkovsky, H. Zhou *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1233-1236

[44] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommas *Charakterization of Porous solids and Poweders: Surface Area, Pore Size and Density* **2003**, 1st reprint, Springer Verlag

[45] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing *Adsorptions by Powders and Porous Solids* 1999, Academic Press

[46] D. Bathen, M. Breitbach *Adsorptionstechnik* **2001**, SpringerVerlag

[47] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewsk *Pure Appl. Chem*. **1985**, *57*, 603

[48] A. Rabenau *Angew. Chem*. **1985**, *97*, 1017-1032

[49] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre *J. Mater. Chem*. **2006**, *16*, 626-636

[50] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein *Micro. Meso. Mat* **2009**, *117*, 111-117

[51] J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn *J. of Catalysis* **2008**, *26*, 75-87

[52] Z. Wang, S. M. Cohen *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 12368-12369

[53] J. Li, R. T. Yang *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 726-727

[54] K. J. Ooms, R. E. Wasylishen *Microp. Mesop. Mat*. **2007**, *103*, 341-351

[55] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Angew. Chem*. **2002**, *114*, 294-297

[56] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 14176-14177

[57] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc* **2002**, *124*, 376-377

[58] H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M. S. Chevallier, B. Iversen *J Solid State Chem*. **2005,** *178*, 3342-3351

[59] T. Loiseau, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle *J Solid State Chem*. **2005**, *178*, 621-628

[60] J. Liao, T. Lee, C. Su *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *6*, 201-204

[61] M. Edgar, R. Mitchell, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot, P. A. Wright *Chem. Eur. J*. **2001**, *7*, 5168-5175

[62] A. D. Burrows, K. Cassar, R. M. W. Friend, M. F. Mahon, S. P. Rigby, J. E. Warren *Cryst. Eng. Comm*. **2005,** *7*, 548-550

[63] E. Biemmi, T. Bein, N. Stock *Solid State Sci*. **2006**, *8*, 363-370

[64] S. Hausdorf, J. Wagler, R. Mossing, O. R. L. Mertens *J. Phys. Chem. A* **2008**. *112*, 7567-7576

[65] S. Hausdorf, F. Baitalow, J. Seidel, F. O. R. L. Mertens *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4259-4266

[66] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel *Microp. Mesop. Mat*. **2004**, *73*, 81-88

[67] D. Deublein, A. Steinhauser *Biogas from Waste and Renewable Resources - An Introduction,* **2008**, Wiley-VCH

[68] N. Abatzoglou, S. Boivin *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2009**, *3*, 42-71

[69] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken *Technische Chemie*, **2006**, Wiley-VCH

[70] J. O. C. Rowsell, O. M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 1304-1315

[71] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock *Inorg. Chem*. **2008,** *47*, 7568-7576

[72] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 10678-10679

[73] B. Civalleri, F. Napoli, Y. Noël, C.Poetti, R. Dovesi *Cryst. Eng. Comm.* **2006**, *8*, 364-371

[74] K. E. Maly *J. Mater. Chem*. **2009**, *19*, 1781-1787

[75] M. Mastalerz *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 445-447

[76] D. Steinborn *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse* **2006**, Springer Verlag

[77] R. Taube *Homogene Katalyse* **1988**, Akademie-Verlag Berlin

[78] H. Siegel, W. Himmele *Angew. Chem*. **1980**, *92*, 182-187

[79] R. L. Pruet *J.Chem. Educ.* **1986**, *63*, 196

[80] C. Vogl, E. Paetzold, C. Fischer, U. Kragl *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005,** *232*, 41-44

[81] N. J. Meehan, M. Poliakoff, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kramer, P. W. Leeuwen, *Chem. Commun*. **2000**, *16*, 1497-1498

[82] S. Bektesevic, T. Tack, M. R. Mason, M. A. Abraham *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4973-4981

[83] Z. Ma, X. Liu, G. Yang, C. Liu *Fuel Processing Technology* **2009**, in press

[84] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki† *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932-12933

[85] B. Marciniec *Hydrosilylation A Comprehensive Review on Recent Advances* **2009** 1st Edition, Springer Verlag

[86] J. K. Hwang, D. J. Hong, J. Chang, S. H. Jhung, Y. Seo, J. Kim, A Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey *Angew. Chem*. **2008**, *120*, 4212-4216

[87] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnertb, S. Kaskel *Chem. Commun*. **2008**, *35*, 4192-4194

[88] J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp *Chem. Soc. Rev*. **2009**, *38*, 1450-1459

[89] J. T. Issenhuth, S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaza *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1991-1994

[90] P. G. Andersson, I. J. Munslow *Modern Reduction Methods* **2008**, Wiley-VCH

[91] S. R. Caskey, A. G.Wong-Foy, A. J. Matzger *Inorg.Chem.* **2008**, *47*, 7751-7756

[92] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, J. M. Grenéche, G. Férey *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 2706-2711

[93] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, Stock *Inorg. Chem.* **2009,** *48*, 3057-3064