

Zirconium-basierte Metall-organische Gerüste mit  
variabler Länge des Linkermoleküls:  
Modulierte Synthese, Strukturen, Eigenschaften

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Jann Lippke, M. Sc.

2021

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Denis Gebauer

Tag der Promotion: 18.05.2021

# Kurzzusammenfassung

Eine Klasse nanoporöser Materialien, die derzeit besonders intensiv erforscht werden, sind die Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs). Diese entstehen aus der Kombination anorganischer Baueinheiten, meist Metall-Oxo-Clustern, und organischen Brückenmolekülen (Linker), die gemeinsam nanoporöse Strukturen aufbauen. Aus der Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten resultieren viele Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen, Porengrößen und somit auch zahlreichen denkbaren Anwendungen. Dabei ist die Synthese dieser Verbindungen immer noch ein wichtiges Thema, gerade wenn es um die Einstellung der Morphologie der Produkte im Hinblick auf bestimmte Anwendungen geht. Dies gilt ebenso für die Stabilität der Materialien, insbesondere gegenüber Wasser. Die Stabilität kann wiederum von der Defektchemie beeinflusst werden. Somit kommt der Realstruktur der MOFs – neben der Idealstruktur – erhebliche Bedeutung zu. Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Herstellung, den Strukturen und den Eigenschaften von Zirconium-basierten MOFs, denen grundsätzlich eine höhere Stabilität zugesprochen wird. Durch die Weiterentwicklung literaturbekannter Synthesewege und der Erarbeitung weiterer grundlegender Erkenntnisse über die Herstellungsverfahren konnten zahlreiche neue Zirconium-basierte MOFs erzeugt werden. Darunter sind Vertreter aus der sogenannten UiO-66-Strukturfamilie, aber auch poröse interpenetrierte Zirconium-basierte MOFs (PIZOFs). Die Strukturen dieser Materialien wurden durch Röntgen-Beugungsmethoden und theoretische Modellierungen ermittelt. Die Porensysteme wurden mittels der Adsorption verschiedener Gase untersucht. Dabei wurden auch Hinweise für Defekte in den Strukturen gefunden. Weiterhin wurden verschiedene Vorgehensweisen zur Erprobung der Stabilität gegenüber Wasser entwickelt. Dabei ergaben sich deutliche Unterschiede in der Wasserstabilität verschiedener Zr-basierter MOFs. Weiter zeigte sich, dass das Ergebnis eines Stabilitätstest nicht nur von der untersuchten Verbindung abhängt, sondern auch von der exakten Durchführung eines Tests. Diese Dissertation liefert somit für einige bekannte und eine Reihe neuer Zr-basierter MOFs wichtige Beiträge zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Synthese, Ideal- und Realstruktur sowie der Stabilität. Diese Arbeiten wurden im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1362 der DFG durchgeführt.

Stichworte: Metall-organische Gerüstverbindungen, Zirconium-organische Verbindungen, Synthese, Interpenetration, Physisorption, Defekte, Wasserstabilität



# Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of nanoporous materials which are currently explored intensively. They result from the combination of inorganic building units, mostly metal-oxo clusters, with organic bridging molecules, so-called linkers, which together form nanoporous structures. From the vast number of possible combinations of these building units, there result numerous compounds with different structures, pore sizes and correspondingly different potential applications. The synthesis of these compounds is still an important topic, especially when the morphology of the products has to be adjusted in view of special applications. This is also true with regard to the stability of the materials, especially against water. The stability, in turn, can be influenced by the defect chemistry; accordingly, the real structure – as seen apart from the ideal structure – is of high importance.

This dissertation deals with the synthesis, the structures and the properties of zirconium-based MOFs, which in general have a higher stability than many other MOFs. By further developing synthetic routes known from the literature and gaining additional fundamental knowledge about the preparation procedures, several new zirconium-based MOFs could be produced. These include representatives from the UiO-66 structural family, but also porous interpenetrated zirconium-based MOFs (PIZOFs). The structures of these materials were determined using X-ray diffraction methods and theoretical modeling. The pore systems were examined by the adsorption of different gases, which also gave evidence for the presence of defects in the structures. Furthermore, various procedures for testing water stability were developed. It showed that within the zirconium-based MOFs, there are significant differences in water stability and that the result of a stability test does not only depend on the examined compound, but also on the correct execution of a test. This dissertation thus provides important contributions for an understanding of the relationships between synthesis, ideal and real structure as well as stability for a number of known and novel Zr-based MOFs. This work was performed as part of the Priority Research Program 1362 of the DFG.

Keywords: metal-organic frameworks, zirconium-organic compounds, synthesis, interpenetration, physisorption, defects, water stability



# Danksagung

Als erstes bedanke ich mich bei Prof. Dr. Peter Behrens dafür, dass ich die Möglichkeit bekommen habe, mich in seiner Arbeitsgruppe in das spannende Thema der MOFs einzuarbeiten und auf diesem Gebiet Forschung zu betreiben.

Ich bedanke mich auch ganz besonders für die Unterstützung in nicht ganz so einfachen Zeiten. Das bedeutet mir sehr viel.

Bei Prof. Dr. Denis Gebauer bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats und bei Prof. Dr. Josef-Christian Buhl für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Vielen lieben Dank!

Ein Dankeschön gilt auch Dr. Andreas Schaate. Bei ihm habe ich einst als HiWi angefangen. Er hat meine wissenschaftlichen Herangehensweisen maßgeblich mitgeprägt und mich in verschiedenen Stationen sehr unterstützt.

Ich danke auch meinen HiWis und Bachelorstudenten Jens Wrogemann, Robert Meyer und Aaron Bui für ihre sehr gute Arbeit und ihre wesentlichen Beiträge zu dieser Arbeit und anderen kleineren Themen, die wir gemeinsam bearbeitet haben.

Bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Adelheid Godt (Universität Bielefeld) bedanke ich mich für die gute Versorgung mit Linkermolekülen und die wissenschaftlichen Diskussionen. Namentlich sind hier Prof. Dr. Adelheid Godt, Dr. Tobias von Zons, Dr. Thomas Preuße, Dr. Luisa Brokmann, Birte Brosent und Miriam Hülsmann zu erwähnen.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba (Universität Hamburg) danke ich für die wertvollen gemeinsamen Seminare und den Mitarbeiterinnen Sandra König, Uta Sazama und Dr. Daniela Brieler ganz besonders für Physisorptionsmessungen mit Methan und Wasserstoff.

Dr. Sebastian Lilienthal und Dr. Andreas Schneider danke ich für Zusammenarbeit und den Support mit Simulationen bei vielen Zr-MOF-Themen.

Bei Dr. Fabian Kempf bedanke ich mich für eine sehr gute Nachbarschaft und Zusammenarbeit im Labor, aus der auch eine gute Freundschaft abseits der Universität entstand. Der gemeinsame Musikgeschmack hat dabei sehr geholfen! Ich möchte mich bei ihm aber auch für den wissenschaftlichen Support, ganz speziell bei Themen der Kristallographie, bedanken.

Dr. Georg Platz danke ich für die sehr gute Einarbeitung in die beiden Autosorbs und in die Physisorption.

Dr. Imke Bremer, Dr. Maria Schweinefuß, Dr. Gesa Zahn, Katharina Nolte, Dr. Sergej Springer und Dr. Dennes Nettelroth danke ich für viele Stunden am REM und die guten Bilder.

Katharina Nolte und Dr. Sergej Springer danke ich außerdem für viele TG-Messungen.

Dem ganzen AK Behrens ist für eine super Zeit zu danken. Ich hatte sehr viel Spaß, habe sehr viel gelernt und blicke gerne auf die Zeit im Arbeitskreis zurück. Ganz besonders danke ich noch der Crew aus Labor 017. Dr. Alexandra Satalov, Dr. Sina Williams, Dr. Fabian Kempf, Dr. Bastian Hoppe, Dr. Sergej Springer, Dr. Hendrik Schulze und Dr. Alexander Mohmeyer haben dafür gesorgt, dass die Zusammenarbeit im Labor wirklich großartig war.

Meinen Eltern Martina und Matthias Lippke danke ich dafür, dass sie mich während des Studiums finanziell aber besonders auch mental unterstützt haben. Ohne ein offenes Ohr mit guten Ratschlägen wäre ich nicht so weit gekommen.

Als letztes bedanke ich mich ausdrücklich bei Margaretha Meyer und unseren Kindern Palina und Julian. Ohne die starke mentale Unterstützung und den starken Rückhalt wäre ich wohl nicht mehr bis hier gekommen. Das ist sehr beeindruckend. Vielen Dank dafür!

---

# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung .....	i
Abstract.....	iii
Danksagung .....	v
Abkürzungsverzeichnis.....	x
1 Einleitung.....	1
2 Allgemeine Grundlagen .....	5
2.1 Metal-organic frameworks (MOFs) .....	5
2.1.1 Allgemeine Beschreibung.....	5
2.1.2 Potenzielle Anwendungen.....	7
2.2 Das isoretikuläre Prinzip und die Interpenetration.....	8
2.3 Zr-basierte MOFs .....	9
2.3.1 UiO-66-Familie .....	9
2.3.2 Zr-Fumarat-MOF.....	12
2.3.3 Porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs).....	14
2.4 Die modulierte Synthese .....	18
2.5 Defekte in der Struktur von MOFs.....	22
2.6 Wasserstabilität von MOFs .....	27
3 Analytische Methoden .....	31
3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	31
3.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie .....	31
3.3 Simulation mit Kraftfeldmethoden .....	32
3.4 Physisorption von Gasen.....	32
3.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	34
3.6 Thermogravimetrie.....	35
3.7 UV/Vis-Spektroskopie .....	35
3.8 Raman-Spektroskopie .....	35
4 Experimentelle Methoden .....	37
4.1 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv .....	37
4.1.1 Synthesen in DMF.....	37
4.1.2 Synthesen in Wasser.....	38
4.1.3 Alternative Syntheseroute in Wasser.....	40
4.1.4 Synthesen mit Essigsäure als Modulator.....	40
4.2 Synthese von Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv .....	40
4.3 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv .....	41
4.4 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv.....	42
4.5 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv.....	42

4.6	Synthese von Zr-basierten MOFs mit PEPEP-Linkermotiv.....	43
4.6.1	Genereller Ansatz.....	44
4.6.2	Reaktionsführung 1.....	44
4.6.3	Reaktionsführung 2.....	44
4.7	Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv .....	45
4.8	Stabilitätstests in Wasser .....	45
4.9	Soxhlet-Extraktion.....	46
5	Ergebnisse und Diskussion.....	47
5.1	Synthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.....	47
5.1.1	Synthesen in DMF .....	47
5.1.2	Synthesen in Wasser .....	48
5.1.3	Struktur des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv .....	52
5.1.4	Physisorption.....	58
5.1.5	Stabilität .....	61
5.1.6	Synthesen mit Essigsäure als Modulator .....	64
5.1.7	Kurzzusammenfassung Zr-basierten MOF mit E-Linkermotiv ...	65
5.2	Synthese von Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv .....	66
5.2.1	Zr-P(NH <sub>2</sub> )EP-MOF.....	67
5.2.2	Zr-P(OCH <sub>3</sub> )EP-MOF .....	70
5.3	Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv.....	72
5.4	Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv .....	78
5.4.1	Synthese und Struktur .....	78
5.4.2	Rasterelektronmikroskopie .....	84
5.4.3	Thermogravimetrie .....	84
5.4.4	Physisorption.....	85
5.5	Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv .....	86
5.5.1	Synthese und Struktur .....	86
5.5.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	90
5.5.3	Thermogravimetrie .....	91
5.5.4	Physisorption.....	92
5.6	Synthese von Zr- basierten MOFs mit PEPEP-Linkermotiv .....	93
5.6.1	Synthese der PEPEP-PIZOFs .....	94
5.6.2	Physisorption an PEPEP-PIZOFs .....	107
5.7	Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv .....	117
5.8	Entwicklung von Wasserstabilitätstests.....	128
5.8.1	„Klassische“ Stabilitätstests.....	129
5.8.2	Einfluss von Trocknungseffekten .....	131
5.8.3	Stabilität in kochendem Wasser.....	137

6	Fazit und Ausblick .....	141
7	Literaturverzeichnis .....	147
8	Anhang .....	153
8.1	Chemikalienverzeichnis .....	153
8.2	Strukturdaten .....	153
8.2.1	Strukturmodell Zr-E-MOF_tetragonal .....	153
8.2.2	Strukturmodell Zr-E-MOF_monoklin .....	155
8.2.3	Strukturmodell P(NH <sub>2</sub> )EP-UiO .....	157
8.2.4	Strukturmodell PEEP-UiO .....	159
8.2.5	Strukturmodell PEP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P-PIZOF.....	161
8.2.6	Strukturdaten PEP(Me)P(Me)EP-IZOF .....	172
8.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramme .....	175
8.4	Thermogravimetrie.....	179
8.5	Physisorption.....	180
8.6	Veröffentlichungen .....	181
8.6.1	Publikationen.....	181
8.6.2	Vorträge .....	182
8.6.3	Poster (Erstautor).....	182
8.7	Lebenslauf .....	184

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
$a, b, c$	Gitterkonstanten
a.u.	<i>engl.</i> : Arbitrary unit
Äq	Äquivalente
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$C$	BET-Parameter
CAU	Christian-Albrechts-Universität
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DTA	Differentialthermoanalyse
E	Ethynylengruppe
<i>engl.</i>	Englisch
<i>hkl</i>	MILLER'sche Indizes
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IBU	<i>engl.</i> : Inorganic building unit
IRMOF	Isorecticular metal-organic framework
${}^1\text{PEG}_x$	Lineare PEG-Funktion $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_3$
$m$	Masse
$M$	Molare Masse
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOF	<i>engl.</i> : Metal-organic framework
$n$	Beugungsordnung oder Stoffmenge
P	Phenylengruppe
$p$	Gleichgewichtsdampfdruck zwischen Adsorptiv und Adsorbat
$p / p_0$	Relativdruck
$p_0$	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
PCP	<i>engl.</i> : Porous coordination polymer
PEG	Polyethylenglycol
PIZOF	<i>engl.</i> : Porous interpenetrated zirconium-organic framework
PSD	<i>engl.</i> : Positional sensitive detector
REM	Rasterelektronenmikroskop
$\theta$	Beugungswinkel Theta
TG	Thermogravimetrie

UFF	<i>engl.</i> : Universal Force field
UiO	Universitetet i Oslo
V	Volumen
$V_a$	Adsorbiertes spezifisches Volumen
$V_m$	Auf einer Monolage adsorbiertes spezifisches Volumen
z.B.	zum Beispiel
ZIF	Zeolitic imidazolate framework



# 1 Einleitung

Metall-organische Gerüstverbindungen (*engl.*: Metal-organic frameworks; *kurz*: MOFs) haben sich seit dem Jahr 1999 zu einem bedeutenden Thema mit sehr großem Interesse in vielen Bereichen der chemischen Forschung entwickelt. Als MOFs werden Verbindungen bezeichnet, in denen Metallkationen oder Metall-Oxo-Cluster durch organische Moleküle mit koordinierenden Gruppen verbunden sind. Die organischen Moleküle tragen dabei mindestens zwei koordinierende Gruppen und verbinden zwei oder mehrere Metall-Oxo-Cluster miteinander. Wegen dieser Eigenschaft werden die organischen Moleküle auch Linkermoleküle genannt. Findet die Verbindung der Metall-Cluster in drei Dimensionen statt, so entstehen auf diese Weise dreidimensionale Koordinationspolymere. Seit der Veröffentlichung der Verbindung MOF-5<sup>[1]</sup> im Jahr 1999 durch Yaghi und Mitarbeiter nahmen das Interesse an der Verbindungsklasse der MOFs und die Anstrengungen, diese zu erforschen, immens zu. Eine Eigenschaft, welche die MOFs interessant macht, ist die hohe spezifische Oberfläche. Für MOF-5 wurde beispielsweise ein Wert von  $2900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  berichtet. Dementsprechend werden MOFs auch als poröse Koordinationspolymere bezeichnet. Die Verbindungsklasse der MOFs zeichnet weiterhin eine große Vielfalt aus. Neben den Metallkationen können auch die Linkermoleküle stark variiert werden. Es ist möglich MOFs auf Basis des gleichen Metalls, aber mit unterschiedlich langen Linkermolekülen, zu synthetisieren. Diese weisen zwar die gleiche Struktur auf, haben durch unterschiedlich lange Linkermoleküle aber verschieden große Poren. Solche MOFs werden als isoretikulär bezeichnet.<sup>[2]</sup> Je nach Länge des Linkermoleküls kann es dabei zur gegenseitigen Interpenetration (Durchdringung) mehrerer Gerüste kommen.<sup>[3]</sup> Durch die erwähnte Kombinationsvielfalt existieren viele denkbare Anwendungen. So werden MOFs beispielsweise als Material für die Speicherung von Gasen<sup>[4,5]</sup>, als Katalysator<sup>[6,7]</sup>, als Separationsmedium<sup>[8-10]</sup>, als Sensor<sup>[11]</sup>, als Batteriematerial<sup>[12]</sup> oder auch zur Freigabe von Medikamenten<sup>[13]</sup> aus den Poren (*engl.*: Drug delivery) erforscht.

Bei allen Vorteilen der MOFs gibt es auch Nachteile. Ihre oftmals schlechte Wasserstabilität führt dazu, dass für viele Anwendungen in der Industrie weiterhin Zeolithe die erste Wahl sind. Die Wasserstabilität von MOFs ist dementsprechend ein großes Forschungsthema.<sup>[14,15]</sup>

Die ersten Zirconium-basierten MOFs wurden 2008 von Lillerud und Mitarbeitern beschrieben.<sup>[16]</sup> Dabei handelt es sich um die Verbindungen UiO-66 (UiO: Universite-

tet i Oslo), UiO-67 und UiO-68. Besonders UiO-66 fiel durch eine besonders hohe Stabilität auf, was ein starkes Interesse an Zirconium-basierten MOFs erweckt hat. Mit Hilfe der von unserem Arbeitskreis für Zirconium-basierte MOFs eingeführten modulierten Synthese<sup>[17–26]</sup> konnten viele weitere Zirconium-basierte MOFs synthetisiert werden. Dazu gehören u.a. die porösen interpenetrierten Zirconium-organischen Gerüste (*engl.*: Porous interpenetrated zirconium-organic frameworks; *kurz*: PIZOFs).<sup>[27]</sup> Aufgrund des sehr langen Linkermoleküls kommt es in den PIZOFs zu einer Interpenetration von zwei unabhängigen Gerüsten. Die PIZOFs zeichnen sich dennoch durch eine hohe Porosität aus. Die Linkermoleküle können eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Funktionalitäten tragen.

Da die Materialklasse der MOFs erst seit 20 Jahren intensiv erforscht wird, sind die Syntheseverfahren häufig noch sehr zufällig und strategiefrei. Es existieren nur wenige systematische Untersuchungen und es gibt kaum Möglichkeiten, die Morphologien der Kristalle zu beeinflussen. Strukturelle Besonderheiten, wie die Interpenetration von Gerüsten oder Gerüstdefekte und deren Einfluss auf Eigenschaften, wie die (Wasser)stabilität, sind nur ansatzweise verstanden. Die Aufgabenstellung war, bekannte Synthesestrategien für Zirconium-basierte MOFs zu optimieren und die Synthese neuer Zirconium-basierter MOFs zu ermöglichen. Im Mittelpunkt stand dabei auch das Ziel weiteres Verständnis für Gerüstdefekte und die Wasserstabilität aufzubauen. In Abbildung 1 werden die Linkermotive dargestellt, die für diese Dissertation untersucht wurden. Diese sind der Länge nach sortiert. In Schwarz sind jene Linkermotive markiert, von denen zu Beginn dieser Arbeit bereits Zirconium-basierte MOFs bekannt waren. Die Strukturen von Zirconium-basierten MOFs mit den rot markierten Linkermotive werden Teil der Ergebnisse dieser Dissertation. Um die Motive besser zu unterscheiden, werden sie in dieser Dissertation mit Abfolgen von „P“ (Phenylengruppen) und „E“ (Ethinylengruppen) beschrieben.

Ein übergeordnetes Ziel dieser Untersuchungen war es, herauszufinden, ab welcher Länge des Linkermotivs die Interpenetration bei Zirconium-basierten MOFs eintritt. Neben der Synthese und Charakterisierung neuer (interpenetriertes) Verbindungen werden auch die Synthesen bestehender Verbindungen optimiert und die Eigenschaften durch weitergehende Charakterisierung der Verbindungen verfeinert. Eine große Rolle in dieser Dissertation nimmt die modulierte Synthese ein. Es wird gezeigt, welchen Einfluss die Kombination von unterschiedlichen Modulatoren und Zirconiumquellen auf die Synthese der MOFs hat. Wichtige Eigenschaften, die diskutiert werden, sind die Strukturen der verschiedenen Verbindungen, die Porosität, Gerüstdefekte und die Wasserstabilität. Es

wird ausführlich diskutiert, welche Hinweise die Physisorption von Gasen und die Thermogravimetrie auf Gerüstdefekte geben. Weiterhin werden verschiedene Protokolle für Wasserstabilitätstests vorgestellt und bewertet, und es wird gezeigt, wie stark die Einflüsse der Durchführung eines Stabilitätstest auf die erhaltenen Ergebnisse sein können.

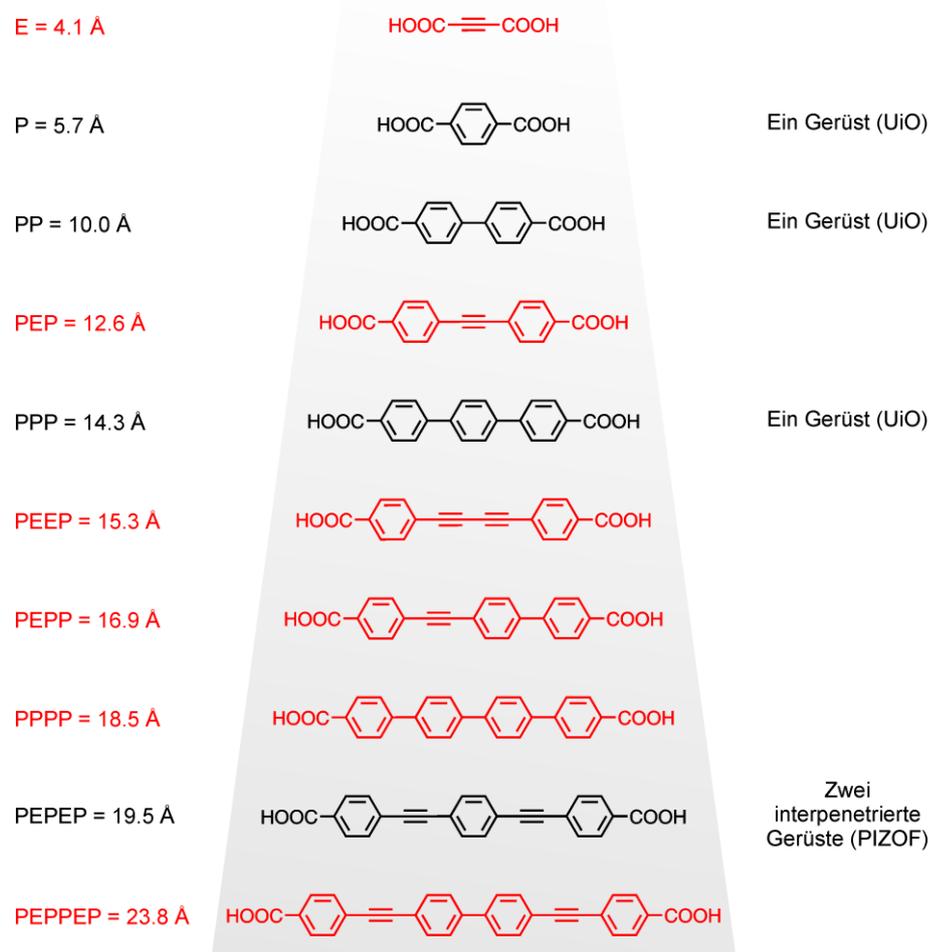


Abbildung 1: Übersicht der Linkermotive (nur das Rückgrat ohne Substituenten, nach Länge sortiert), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Länge gibt den Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in den Carboxylatgruppen an.

Diese Dissertation entstand im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1362 „Poröse Metall-organische Gerüstverbindungen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Teilprojekt „Zr-basierte Metall-organische Gerüste mit maßgeschneiderten Linkern: Immobilisierte Flüssigkeiten für Sorption, Extraktion und Ionenleitung“. In dem Teilprojekt wurde mit den Arbeitsgruppen Godt (Organische Chemie, Universität Bielefeld) und Wark (Technische Chemie, Universität Oldenburg) eng zusammengearbeitet.

Alle Linkermoleküle, welche nicht kommerziell erhältlich waren, wurden von der Arbeitsgruppe Godt (Organische Chemie, Universität Bielefeld) hergestellt.



## 2 Allgemeine Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen Metall-organischer Gerüstverbindungen dargestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Zr-basierten Gerüstverbindungen.

### 2.1 Metal-organic frameworks (MOFs)

#### 2.1.1 Allgemeine Beschreibung

Metal-organic frameworks (*kurz*: MOFs; *deutsch*: Metall-organische Gerüstverbindungen) sind kristalline und meist poröse anorganisch-organische Hybridmaterialien. Der Aufbau erfolgt durch mehrfach koordinierte Metall-Oxo-Cluster, welche auch als inorganic building units (*kurz*: IBUs; *deutsch*: anorganische Baueinheiten) bezeichnet werden und die die Knotenpunkte eines Gerüsts darstellen. Sie werden durch Moleküle mit mindestens zwei koordinierenden Gruppen zu meist dreidimensionalen Strukturen verbunden. Diese Moleküle werden wegen ihrer verbrückenden Funktion auch Linkermoleküle genannt. Die Verbindungsklasse der MOFs wurde im Jahre 1999 durch die von Yaghi und Mitarbeitern beschriebene Verbindung MOF-5 bekannt.<sup>[1]</sup> Am Beispiel dieser einfachen Verbindung wird an dieser Stelle der allgemeine Aufbau eines MOFs erläutert. Die IBU von MOF-5 besteht aus einem  $Zn_4O(CO_2)_6$ -Cluster (Abbildung 2). Um ein zentrales Sauerstoffatom ordnen sich vier Zinkatome tetraedrisch an. Diese sind wiederum tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Drei der vier Sauerstoffatome stammen von Carboxylatgruppen der Linkermoleküle. Eine IBU trägt sechs Linkermoleküle. Im Falle von MOF-5 ist dieses das Dianion der Terephthalsäure (Abbildung 2).

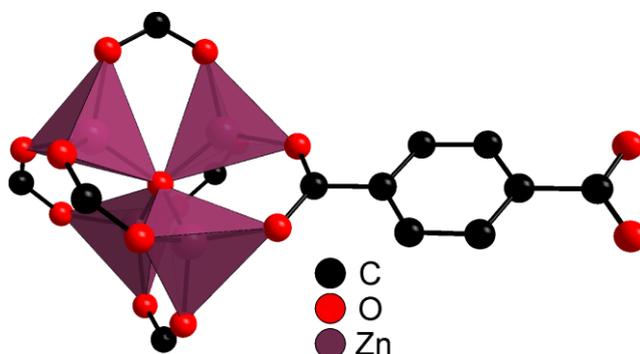


Abbildung 2: Aufbau der IBU von MOF-5 und Darstellung eines Linkermoleküls (nach<sup>[1]</sup>). Die Zinkatome befinden sich in den dargestellten Tetraedern. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Durch die dreidimensionale Verknüpfung der IBUs durch die Linkermoleküle entsteht eine Struktur, in welcher die IBUs auf den Ecken eines Würfels sitzen und über die Kanten durch die Linkermoleküle verbunden werden (Abbildung 3). Dadurch entsteht eine dreidimensionale Struktur mit einem ausgeprägten Porensystem.

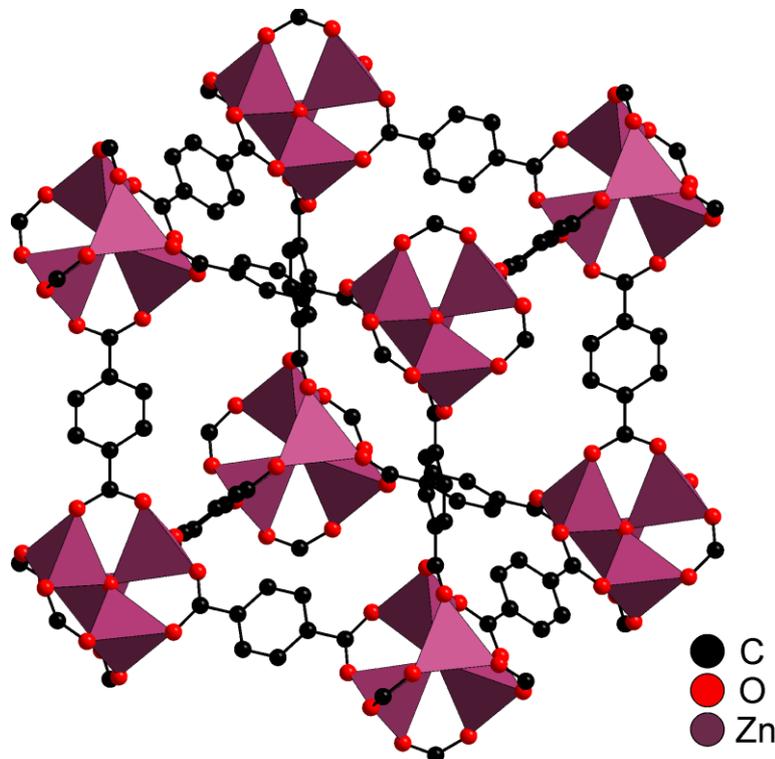


Abbildung 3: Aufbau von MOF-5 (nach<sup>[1]</sup>). Die Zinkatome befinden sich in den dargestellten Tetraedern. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Neben MOFs, die auf  $Zn^{2+}$ -Ionen basieren, sind auch viele MOFs mit anderen Metallkationen beschrieben worden. Dazu gehören beispielsweise das in dieser Arbeit im Fokus stehende  $Zr^{4+}$ , aber auch  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  oder  $Co^{2+}$ .

Die Anzahl von Kombinationen zwischen Metallkationen und Linkermolekülen ist mittlerweile so groß, dass die Erstellung einer kompletten, lückenlosen Übersicht sehr aufwendig wäre. Die Komplexität und die Eigenschaften der Verbindungsklasse der MOFs werden in dieser Arbeit anhand der auf  $Zr^{4+}$  basierenden MOFs angerissen.

Die IBU der meisten auf  $Zr^{4+}$  basierenden MOFs (Abbildung 4) trägt in einer idealen Struktur ohne Defekte (siehe Kapitel 2.5) die Summenformel  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ .<sup>[16]</sup> Sechs Zirconiumtome bilden dabei ein Oktaeder. Die Flächen dieses Oktaeders werden für den Ladungsausgleich alternierend von vier Sauerstoffatomen und vier Hydroxygruppen überkappt. Zwölf aus den Linkermolekülen stammende Carboxylatgruppen verbrücken über die Kanten des Oktaeders jeweils zwei Zirconiumatome. Jedes

Zirconiumatom wird somit von acht Sauerstoffatomen quadratisch-antiprismatisch koordiniert. Eine IBU wird so über die Linkermoleküle mit zwölf weiteren IBUs verbunden. Weitere Details zu den Zr-basierten MOFs werden in Kapitel 2.3 erläutert. IBUs, die mit zwölf weiteren IBUs verbunden sind, sind auch auf Basis von Aluminium, wie die Verbindung CAU-1 (CAU: Christian-Albrechts-Universität)<sup>[28]</sup> oder Titan, wie die Verbindung MIL-125 (MIL: Matériaux de l'Institut Lavoisier) beschrieben.<sup>[29]</sup>

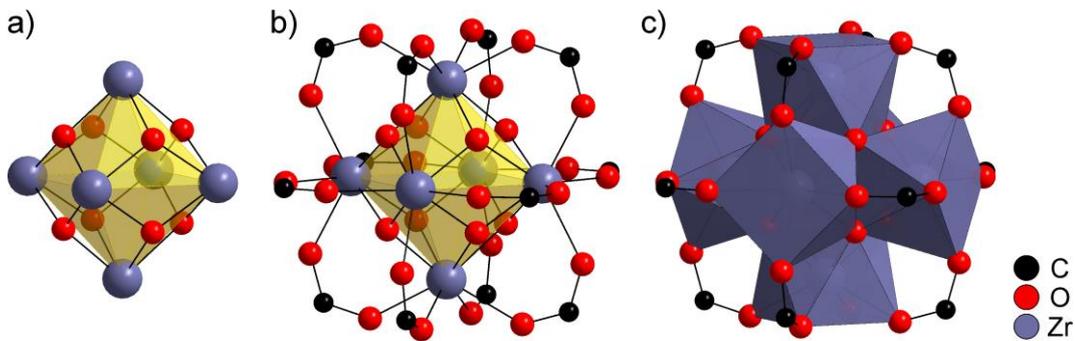


Abbildung 4: Aufbau der  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ -IBU (nach<sup>[16]</sup>): a) Ein Oktaeder bestehend aus sechs Zr-Atomen, dessen Flächen für den Ladungsausgleich mit Sauerstoffatomen und Hydroxygruppen überkappt sind. Da die Wasserstoffatome per Röntgen-Strukturaufklärung nicht lokalisiert werden können, sind nur Sauerstoffatome dargestellt. Die Hydroxygruppen wurden in der Literatur per IR-Spektroskopie nachgewiesen. b) Die Zr-Atome werden über die zwölf Kanten des Oktaeders von den Carboxylatgruppen der Linkermoleküle verbrückt. c) Jedes Zr-Atom wird von acht Sauerstoffatomen quadratisch-antiprismatisch koordiniert. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

### 2.1.2 Potenzielle Anwendungen

Die Vielfalt an potenziellen Anwendungen von MOFs stieg über die Jahre mit der zunehmenden Zahl an Variationsmöglichkeiten von maßgeschneiderten Linkermolekülen und Metallkationen. So gibt es ausführliche Untersuchungen zu Themen wie der Speicherung oder Trennung von Gasen und dem Einsatz als Trennmedium von Stoffgemischen, wenn ein MOF als Membran synthetisiert wird. Freie Metallzentren oder gezielt funktionalisierte Linkermoleküle verleihen MOFs katalytische Eigenschaften. MOFs mit lumineszierenden Bestandteilen, die auf eine Änderung der Umgebung (Wasser, verschiedene Gase) reagieren, könnten als Sensor eingesetzt werden. Auch die Eignung als Batteriematerial wurde ausführlich untersucht. Medizinische Anwendungen wie die Freisetzung von Medikamenten (*engl.*: Drug delivery) aus den Poren von MOFs, wurden intensiv untersucht. Da es mittlerweile eine sehr große Anzahl an Übersichtsartikeln<sup>[4–13]</sup> zu den Themen der potenziellen Anwendung gibt, werden an dieser Stelle keine einzelnen Beispiele diskutiert.

## 2.2 Das isoretikuläre Prinzip und die Interpenetration

Die beschriebene Verbindung MOF-5 wird auch IRMOF-1 (*engl.*: Isoreticular Metal-organic framework) genannt. Der Name kommt daher, dass diese Verbindung auch Teil einer isoretikulären Reihe mehrerer IRMOFs ist.<sup>[2]</sup> Eine isoretikuläre Reihe zeichnet sich durch einen Aufbau aus, bei dem die IBU und die Netzwerktopologie identisch sind. Die Unterschiede entstehen durch die Linkermoleküle. Diese können sich durch die Substituenten, die am Linkermolekül angebracht sind, oder durch die Länge der Linkermoleküle (Abbildung 5) unterscheiden.

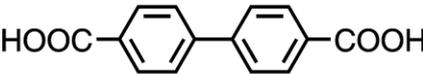
		<b>Freies Volumen</b>
	<b>IRMOF-1</b>	79.2%
	<b>IRMOF-10</b>	87.0%
	<b>IRMOF-16</b>	91.1%

Abbildung 5: Beispielhafte Linkermoleküle der IRMOFs -1 (MOF-5), -10 und -16. Alle MOFs haben dieselbe Topologie. Durch die zunehmende Länge der Linkermoleküle nimmt das freie Volumen zu (nach<sup>[2]</sup>).

Erreichen die Linkermoleküle eine kritische Länge, werden die Poren so groß, dass sie bei geeigneter Topologie Platz für weitere Gerüste bieten. Ist dieses der Fall, kann es zur Interpenetration von Gerüsten kommen. Dabei durchdringen sich beispielsweise zwei (gegebenenfalls auch mehr) Gerüste, in dem sich IBUs und Linkermoleküle des zweiten unabhängigen Gerüsts in den Poren des ersten platzieren. Dadurch geht Porenvolumen in den Materialien verloren. Einen theoretischen Ansatz für die Abschätzung der Interpenetration von Gerüsten zeigt Abbildung 6.<sup>[3]</sup> Diesem Ansatz wurden kugelförmige IBUs und stäbchenförmige Linkermoleküle zugrunde gelegt. Es wird die Abhängigkeit der Interpenetration von der Länge des Linkermoleküls und des Durchmessers der IBU gezeigt. Zusätzlich wird das freibleibende Volumen ersichtlich und deutlich, dass trotz mehrfacher Durchdringung freies Porenvolumen zwischen den Gerüsten existieren kann.

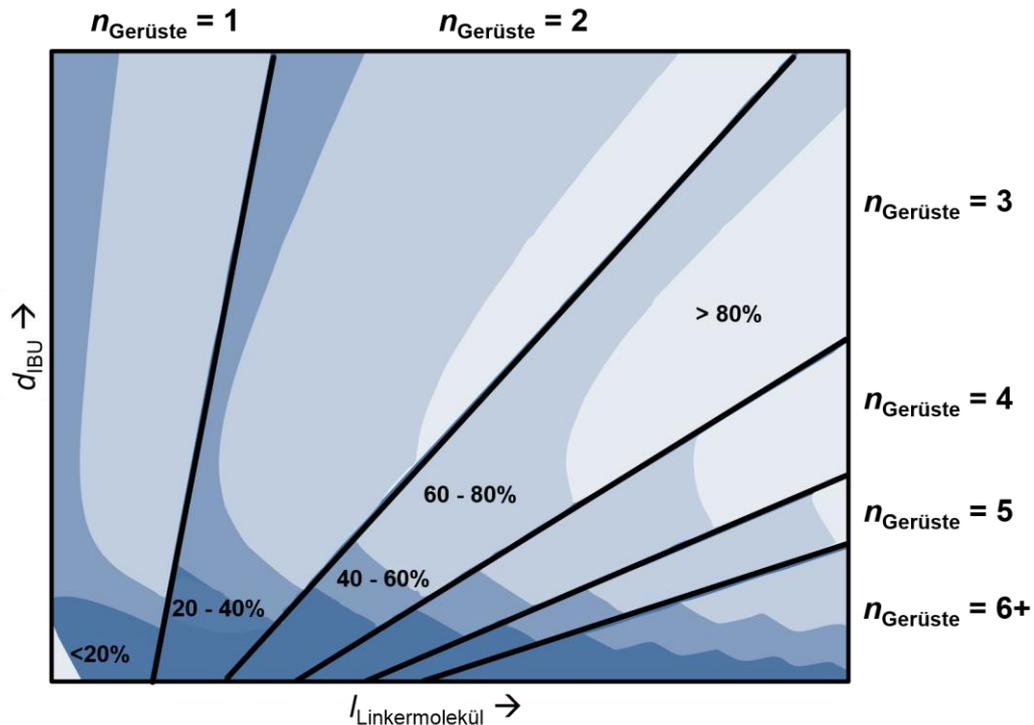


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer theoretischen Abschätzung der Interpenetration und des freien Volumens in Abhängigkeit von der Länge  $l$  des Linkermoleküls und des Durchmessers  $d$  der IBU (nach<sup>[3]</sup>)

Die ersten Zr-basierten MOFs wurden mit den Linkermolekülen Terephthal- und Biphenyldicarbonsäure synthetisiert.<sup>[16]</sup> Längere Linkermoleküle führten zu interpenetrierten Gerüsten.<sup>[27]</sup> Diese Inhalte werden detailliert in Kapitel 2.3 diskutiert.

## 2.3 Zr-basierte MOFs

Im folgenden Kapitel werden die Zr-basierten MOFs detailliert erläutert. Der Fokus liegt dabei auf den Strukturen der MOFs. Die Synthesen und wichtige Eigenschaften werden in den Kapiteln 2.4 bis 2.6 detailliert erläutert.

### 2.3.1 UiO-66-Familie

Durch Lillerud und Mitarbeiter wurden 2008 die ersten Zr-basierten MOFs beschrieben.<sup>[16]</sup> Es handelt sich um die Verbindungen UiO-66 (UiO: Universität i Oslo), UiO-67 und UiO-68. Auch hier liegt eine isoretikuläre Reihe von MOFs vor, die sich nur durch die Länge der Linkermoleküle unterscheiden (Abbildung 7). UiO-66 enthält Anionen der Terephthalsäure, UiO-67 Anionen der 4,4'-Biphenyldicarbonsäure und UiO-68 Anionen der 4,4''-p-Terphenyldicarbonsäure.

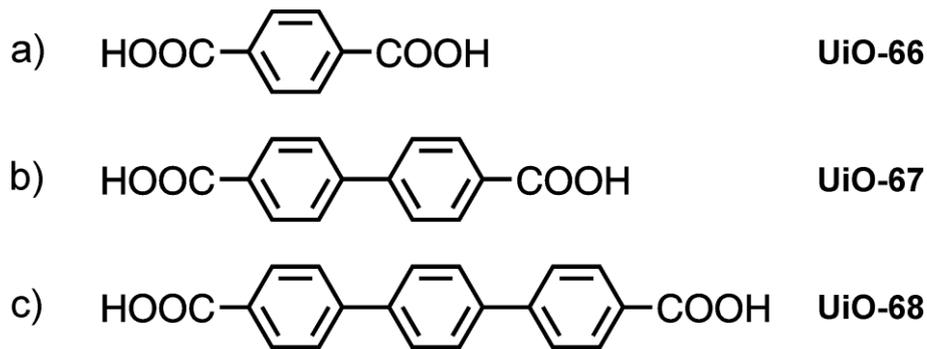


Abbildung 7: Linkermoleküle der UiO-MOFs: a) Terephthalsäure (UiO-66); b) 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (UiO-67); c) 4,4''-p-Terphenyldicarbonsäure (UiO-68).

Die IBU dieser Verbindungen mit der Formel  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$  wurde in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Durch die Koordination der IBU durch zwölf Linkermoleküle entsteht eine Topologie analog zu einer kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp) (Abbildung 8). Die IBUs befinden sich, entsprechend den Atompositionen einer ccp, auf den Ecken und Flächen der Elementarzelle. Die Abstände zwischen den IBUs bzw. die Gitterkonstanten werden durch die Länge des Linkermoleküls bestimmt.<sup>[16]</sup>

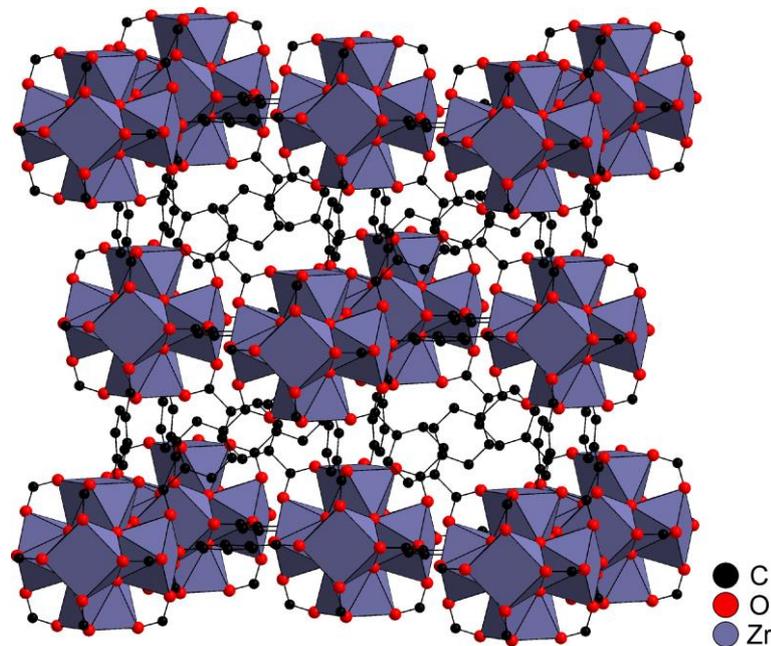


Abbildung 8: Struktur der Verbindung UiO-66 (nach<sup>[16]</sup>): Durch die IBUs wird eine Topologie analog einer kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp) aufgebaut. Dazwischen befinden sich die Linkermoleküle. Für eine bessere Übersicht sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

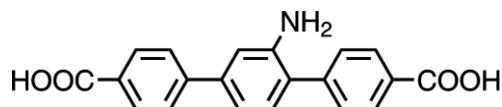
Durch die Wahl der Linkermoleküle ist es bei den MOFs UiO-66 bis UiO-68 möglich, die Porengröße und spezifische Oberfläche einzustellen. Für die Verbindungen UiO-66 bis UiO-68 wurden die Werte in Tabelle 1 publiziert.

Tabelle 1: Porengrößen und spezifische Oberflächen der Verbindungen UiO-66 bis UiO-68.<sup>[16]</sup>

UiO	Porengröße / Å	Spezifische Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
-66	6	1187
-67	8	3000
-68	10	4170

In der erwähnten Literatur<sup>[16]</sup> wurde die Struktur der Verbindung UiO-68 lediglich beschrieben. Eine erfolgreiche Synthese von UiO-68 hat offensichtlich nicht stattgefunden. Durch die schlechte Löslichkeit des unsubstituierten Linkermoleküls ist eine Synthese über die bekannten Syntheserouten nicht möglich. Ein UiO-68-Derivat mit einem löslichen Linkermolekül konnte erstmals von der Arbeitsgruppe Behrens synthetisiert und beschrieben werden.<sup>[19]</sup>

Mit Hilfe der modulierten Synthese (genaue Erläuterung in Kapitel 2.4) und der Erhöhung der Löslichkeit des Linkermoleküls durch einen NH<sub>2</sub>-Substituenten (Abbildung 9) konnten Einkristalle eines Zr-basierten MOFs mit PPP-Linkermotiv „UiO-68-NH<sub>2</sub>“ hergestellt werden. Die Struktur dieser Verbindung wurde per Röntgen-Einkristalldiffraktometrie gelöst.

Abbildung 9: Eingesetztes Linkermolekül mit PPP-Motiv des „UiO-68-NH<sub>2</sub>“ (nach<sup>[19]</sup>).

Zr-basierte MOFs sind besonders für ihre hohe Stabilität bekannt. So haben thermogravimetrische Analysen unter Stickstoffatmosphäre an UiO-66 und UiO-67 gezeigt, dass diese bis zu einer Temperatur von 540 °C stabil sind.<sup>[16]</sup> Entsprechende Messungen unter Luftatmosphäre zeigten, dass die Struktur von UiO-66 bis etwa 450 °C stabil ist.

UiO-66 und verschiedene Varianten mit substituierter Terephthalsäure als Linkermolekül weisen außerdem eine hohe Stabilität gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, wie Wasser, Benzol, Aceton, Ethanol und DMF, auf. Die Materialien erweisen sich auch unter Einwirkung von Natronlauge oder Salzsäure als bedingt stabil. Untersuchungen zeigten lediglich eine geringe Abnahme der Kristallinität.<sup>[30]</sup> Die Stabilität von Zr-basierten MOFs in Lösungsmitteln (insbesondere Wasser) wird in dieser Arbeit noch genauer diskutiert (Kapitel 2.6, 5.8).

Die hohe Stabilität der Zr-basierten MOFs kann beispielsweise mit der hohen Affinität von Zirconium gegenüber Sauerstoff bzw. der hohen Anzahl an koordinierenden Sauerstoffatomen in der IBU und der daraus resultierenden hohen Zahl von Verknüpfungen

über Linkermoleküle erklärt werden. Massenspektroskopische Untersuchungen der gasförmigen Produkte aus thermogravimetrischen Messungen an UiO-66 haben ergeben, dass Benzol das erste Zersetzungsprodukt darstellt.<sup>[16]</sup> Dieses wird aus den Phenyleneinheiten der Linker gebildet. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Bindung zwischen den aromatischen Ringen und der Carboxylatgruppe die schwächste Bindung im Gerüst ist und ein Wechsel des Linkermoleküls (wenn dieser eine ähnliche thermische Stabilität aufweist) nicht zu Stabilitätsverlusten des Gerüsts führt.

Eine Besonderheit besteht darin, dass die beschriebene Zr-IBU dehydroxyliert werden kann.<sup>[16,31]</sup> Für die Verbindung UiO-66  $Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6$  ( $bdc = 1,4\text{-Benzoldicarboxylat}$ ) findet zwischen 250 und 300 °C eine Dehydroxylierung statt, bei der zwei Wassermoleküle abgespalten werden und ein  $Zr_6O_6$ -Cluster gebildet wird. Die Dehydroxylierung hat eine Verzerrung des Zirconiumoktaeders zur Folge, wobei die Struktur des Netzwerks erhalten bleibt. Die Reaktion ist beim Abkühlen an feuchter Luft reversibel.

UiO-66 ist mittlerweile eine der meist untersuchten Verbindungen im Bereich der MOFs. Die hohe Stabilität und die hohe Vielfalt an substituierten Varianten der Terephthalsäure machen die Verbindung sehr interessant für verschiedenste Studien und Anwendungen. Auch in dieser Arbeit wird UiO-66 an verschiedenen Stellen für Vergleichsexperimente dienen.

### 2.3.2 Zr-Fumarat-MOF

In Kapitel 1 (Einleitung) dieser Arbeit wurde eine Reihe von Linkermolekülen (Abbildung 1) vorgestellt. Neben Zr-basierten MOFs mit linearen Linkermolekülen, existieren auch mehrere Beispiele Zr-basierter MOFs mit gewinkelten Linkermolekülen. Ein Beispiel ist die Verbindung Zr-abdc-MOF, die von der Arbeitsgruppe Behrens beschrieben wurde. Diese Verbindung ist ein MOF mit Azobenzoldicarbonsäure als Linkermolekül.<sup>[32]</sup>

Ein anderes Beispiel ist die Verbindung Zr-Fumarat-MOF. Da diese wie auch UiO-66 in dieser Arbeit an verschiedenen Stellen als Vergleich dient, wird sie hier genauer beschrieben. Die Verbindung wurde von der Arbeitsgruppe Behrens synthetisiert und die Struktur durch ein simuliertes Strukturmodell beschrieben.<sup>[20]</sup>

Die Synthese dieses MOFs gelingt über die modulierte Synthese, bei der zusätzlich Monocarbonsäuren (hier: Ameisensäure) in die Reaktionslösung gegeben werden, die Ein-

fluss auf die Kristallisation nehmen. Die modulierte Synthese wird in Kapitel 2.4 erläutert. Eine Besonderheit ist, dass die Verbindung Zr-Fumarat-MOF auch aus Wasser als Lösungsmittel synthetisierbar ist.<sup>[22]</sup>

Die Struktur der Verbindung Zr-Fumarat-MOF ähnelt der von UiO-66. Im Vergleich zur Gitterkonstanten von UiO-66 (20.755 Å) liegt die des Zr-Fumarat-MOFs bei 17.9090 Å. Dieses kann über das kürzere Linkermolekül erklärt werden. Unterschiede in den Reflexmustern der Röntgen-Pulverdiffraktogramme lassen jedoch eine Indizierung in der bekannten Raumgruppe  $Fm-3m$  nicht zu. Die Topologie ist zwar ähnlich zu UiO-66, aber die niedrigere Symmetrie des Linkermoleküls führt zu Veränderungen im Gerüst, welche die Symmetrie verringern. In der kubisch primitiven Raumgruppe  $P-3n$  konnte ein Strukturmodell entwickelt werden. In der Raumgruppe gelingt die Indizierung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Im simulierten Strukturmodell werden die bekannten IBUs wie in UiO-66 auf den Kanten und den Flächen eines Würfels positioniert. Eine IBU wird dabei durch zwölf Linkermoleküle mit weiteren IBUs verbunden. Da der Linker leicht gewinkelt ist, sind die IBUs in der Struktur leicht gekippt (Abbildung 10). Dieses zerstört die flächenzentrierte Symmetrie des UiO-66. Dieses Modell wurde später durch Yaghi und Mitarbeiter anhand einer Einkristallstrukturanalyse bestätigt.<sup>[33]</sup>

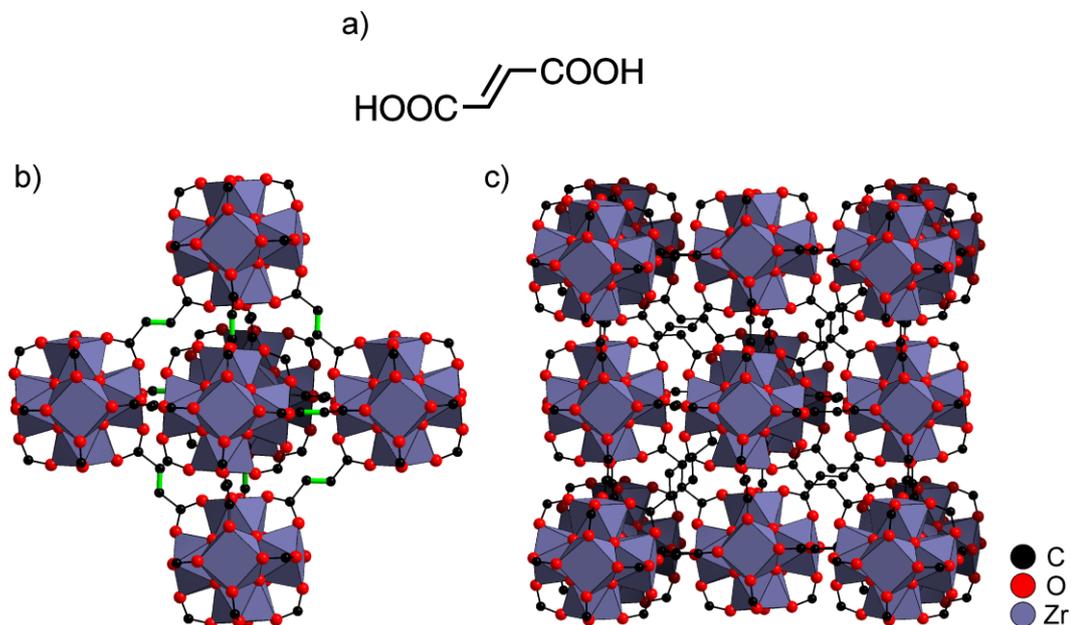


Abbildung 10: Kristallstruktur des Zr-Fumarat-MOFs (nach<sup>[20]</sup>). a) Fumarsäuremolekül; b) Ausschnitt aus der Struktur: sechs gekippte um die oktaedrische Pore angeordnete IBUs; c) Über eine Elementarzelle hinausgehender Ausschnitt aus der Struktur.

Wie UiO-66 zeichnet sich die Verbindung Zr-Fumarat-MOF durch eine hohe BET-Oberfläche (ca.  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und eine hohe Stabilität aus.<sup>[20,22]</sup> Thermogravimetrische Messungen zeigen eine Stabilität von ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auch gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol und Ethanol ist die Verbindung stabil. Die Möglichkeit, diese Verbindung aus Wasser zu synthetisieren<sup>[22]</sup> wie auch die Tatsache, dass zyklische Wassersorption an der Verbindung keinen Schaden verursacht<sup>[33]</sup>, zeigen, wie robust die Verbindung ist. Eine Besonderheit stellt auch die hohe pH-Stabilität dar. Die Verbindung kann von einem pH-Wert von -1 bis zu einem pH-Wert von 12 (jeweils eingestellt durch Salzsäure und Natronlauge) in Lösung gelagert werden, ohne dass die Struktur zerstört wird. Weiterhin zeigt die Verbindung eine hohe Stabilität in biomedizinischen Flüssigkeiten wie physiologischer Kochsalzlösung oder PBS.<sup>[20,22]</sup>

### 2.3.3 Porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)

In Kapitel 1 (Einleitung) wurde eine Reihe von Linkermolekülen beschrieben und die Bezeichnung dieser Linkermoleküle durch „P“ und „E“ eingeführt (Abbildung 1). Die Porous interpenetrated Zr-organic frameworks (*kurz*: PIZOFs) waren zu Beginn dieser Arbeit als interpenetrierte MOFs mit einem PEPEP-Linkermotiv bekannt. Vor dieser Arbeit konnten dank der vielen verschiedenen Linkermoleküle bereits 14 verschiedene PEPEP-PIZOFs (Abbildung 11) synthetisiert werden. Die Synthese und Strukturaufklärung der PEPEP-PIZOFs gelang der Arbeitsgruppe Behrens.<sup>[26,27,34]</sup> Die PEPEP-Linkermoleküle mit verschiedensten Substituenten wurden von der Arbeitsgruppe Godt (Universität Bielefeld) hergestellt.

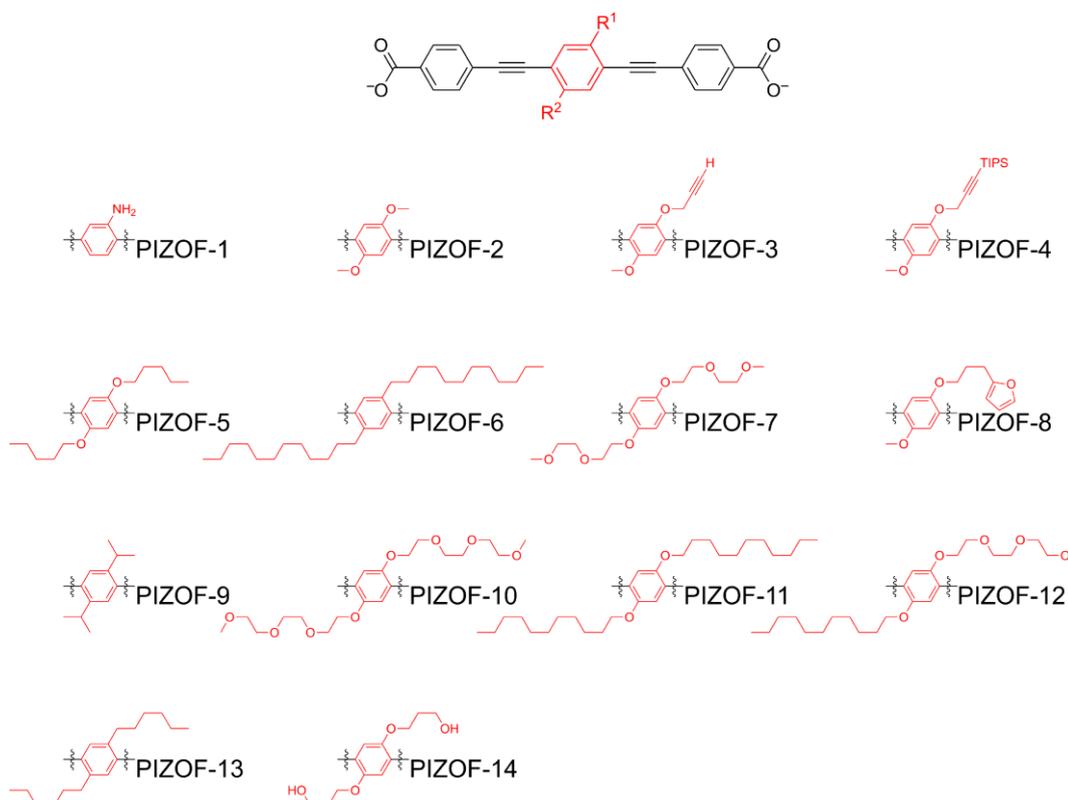


Abbildung 11: Linkermoleküle der PEPEP-PIZOFs 1-14, die zu Beginn dieser Arbeit bekannt waren.

Die Synthese der PEPEP-PIZOFs gelingt nur mit der modulierten Synthese (Kapitel 2.4). Die Synthesestrategien für die einzelnen PEPEP-PIZOFs werden im Laufe dieser Arbeit diskutiert und weiterentwickelt.

In Kapitel 2.2 wurde bereits der Begriff der Interpenetration eingeführt: Eine Durchdringung mehrerer Gerüste, die eintritt, wenn die Linkermoleküle eine kritische Länge erreichen und Poren gebildet werden, die so groß sind, dass IBUs und Linkermoleküle eines weiteren Gerüsts darin Platz finden. Die interpenetrierte Struktur der PEPEP-PIZOFs wird an dieser Stelle beschrieben.<sup>[27]</sup>

Die PEPEP-PIZOFs enthalten die gleiche IBU wie UiO-66. Daher wird auch in den PEPEP-PIZOFs jede IBU mit zwölf weiteren IBUs über die Linkermoleküle verbunden. Daraus resultiert wieder eine kubisch dichteste Kugelpackung (ccp) mit vier oktaedrischen und acht tetraedrischen Poren. Die Besonderheit ist, dass die Linkermoleküle in diesem Gerüst gebogen vorliegen. Dadurch entstehen unterschiedlich große tetraedrische Poren (Abbildung 12a). Vier dieser tetraedrischen Poren sind konvex (Abbildung 12b) und haben einen Durchmesser von 19 Å. Die anderen vier sind konkav und haben einen Durchmesser von 14 Å (Abbildung 12c).

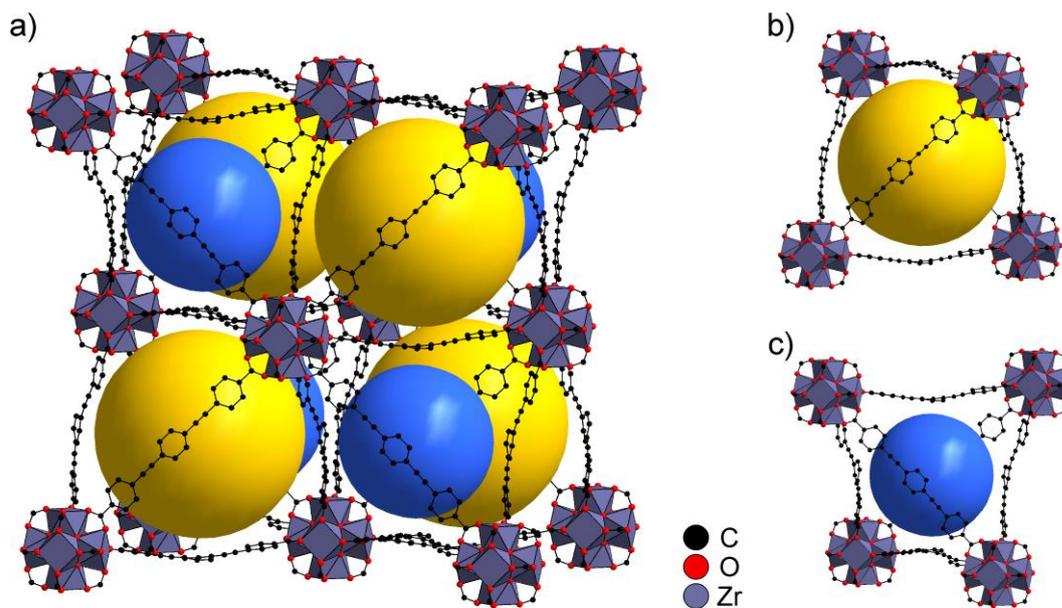


Abbildung 12: Kubisch dichteste Kugelpackung der PEPEP-PIZOF-Struktur mit unterschiedlich großen tetraedrischen Poren; b) Konvexe tetraedrische Poren mit einem Durchmesser von 19 Å; c) Konkave tetraedrische Poren mit einem Durchmesser von 14 Å (nach<sup>[27]</sup>).

In den konkaven tetraedrischen Poren der PEPEP-PIZOFs befinden sich die IBUs eines zweiten Gerüsts. Dieses ist vom ersten völlig unabhängig. Zwischen den Gerüsten gibt es keine Bindungen. Die konvexen tetraedrischen Poren werden nicht besetzt. Die zwölf Linker jeder IBU durchdringen die vier trigonalen Fenster jeweils zu dritt und reichen dadurch in die benachbarten oktaedrischen Poren. Da an jedes der acht trigonalen Fenster einer oktaedrischen eine tetraedrische Pore angrenzt und nur die Hälfte der Tetraederlücken mit einer IBU besetzt sind, führen durch jede oktaedrische Pore genau sechs Linker, die eine weitere freie konvexe tetraedrische Pore bilden (Abbildung 13). Somit gibt es in der PIZOF-Struktur nur eine Porensorte.

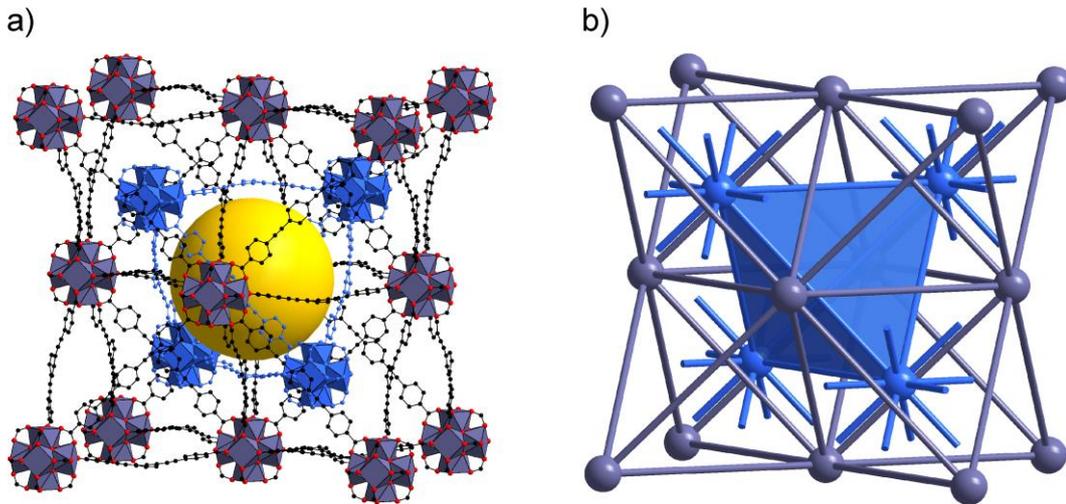


Abbildung 13: a) Struktur der PIZOFs (die IBUs des zweiten Gerüsts sind blau gefärbt); die oktaedrischen werden zu konvexen tetraedrischen Poren reduziert; b) Topologische Darstellung der PIZOF-Struktur (nach<sup>[27]</sup>).

Die Charakterisierung der PEPEP-PIZOFs zeigt, dass diese Verbindungen in Wasser stabil sind, eine hohe thermische Stabilität aufweisen und trotz der Interpenetration von zwei Gerüsten eine hohe Porosität haben. Auf Einzelheiten und Unterschiede der einzelnen Verbindungen wird im Laufe der Arbeit (Kapitel 5) eingegangen. Die konvexen tetraedrischen Poren des „ersten“ Gerüsts sind oktaedrische Poren des „zweiten“ Gerüsts, die aber durch die sie durchquerenden Linkermoleküle ebenfalls zu einer tetraedrischen Pore werden. Somit bilden beide Gerüste gemeinsam ein dreidimensional zugängliches Porensystem, das analog zur kubischen Diamantstruktur aufgebaut ist (Abbildung 14). Darin ist jede freie tetraedrische Pore von vier weiteren umgeben.

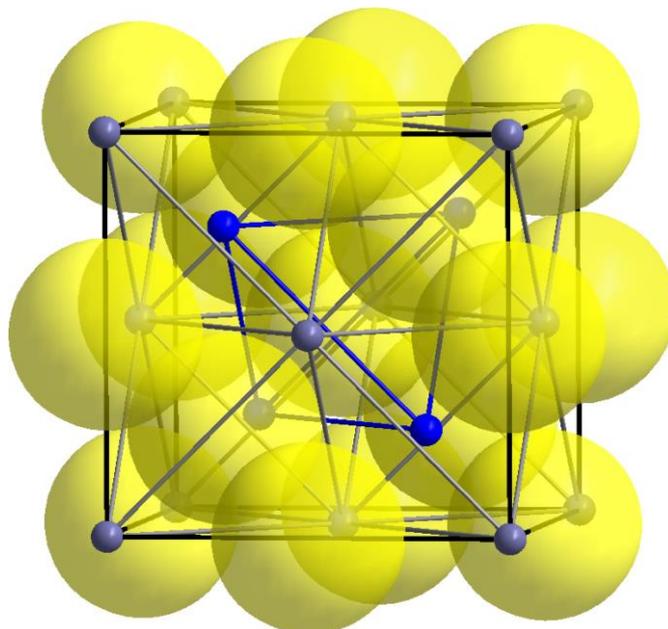


Abbildung 14: Topologische Anordnung der freien konvexen Tetraederlücken (nach<sup>[27]</sup>).

Die freien Poren können durch verschiedene Substituenten an den Linkermolekülen modifiziert werden. Gemeinsam mit der Arbeitsgruppe Godt (Universität Bielefeld) konnte gezeigt werden, dass auch die postsynthetische Modifikation an PEPEP-PIZOFs gelingt.<sup>[35,36]</sup> In der PEPEP-PIZOF-Synthese wurden dazu Linkermoleküle mit reaktiven funktionellen Gruppen eingesetzt. An einem synthetisierten PEPEP-PIZOF-Pulver wurden chemische Reaktionen durchgeführt, die unter Erhalt der Kristallstruktur und Porosität zu einer Modifikation der Seitenketten im Linkermolekül führten.

Die PEPEP-PIZOFs zeigen, dass es auch bei den Zr-basierten MOFs eine kritische Länge des Linkermoleküls gibt, ab der eine Interpenetration eintritt. Zu Beginn dieser Arbeit waren einerseits die MOFs mit P-, PP- und PPP-Linkermotiv bekannt. Diese kürzeren Linkermoleküle führen zur Bildung der UiO-66-Topologie (nicht interpenetriert). Andererseits hatten wir die PIZOFs mit PEPEP-Linkermotiv synthetisiert. Wie in Kapitel 1 (Einleitung) formuliert, gibt es mit PEP, PEEP, PEPP und PPPP aber auch Linkermotive mit einer Größe zwischen den Linkermotiven der UiO-66-Familie und denen der PIZOFs mit PEPEP-Linkermotiv. Eine Herausforderung dieser Arbeit war es, Zr-basierte MOFs mit diesen Linkermotiven zu synthetisieren und den Übergang zur Interpenetration zu definieren.

## 2.4 Die modulierte Synthese

Die ersten für diese Arbeit relevanten Berichte über die modulierte Synthese von MOFs stammen von Kitagawa und Mitarbeitern.<sup>[17,18]</sup> Bei der modulierten Synthese werden neben den Linkermolekülen (zwei oder mehr koordinierende Gruppen) auch nicht verbrückende Moleküle mit der gleichen koordinierenden Gruppe zur Synthese hinzugefügt. Diese Moleküle werden auch Modulatoren genannt. Im Falle der Zr-basierten MOFs mit Linkermolekülen, die Carboxylatgruppen tragen, bieten sich verschiedene Monocarbonsäuren als Modulatoren an. Durch ihren Zusatz kommt es zur Konkurrenz zwischen Linkermolekülen und Modulatormolekülen um die Koordinationsplätze an den IBUs (bzw. den Metallatomen). Diese Konkurrenz kann in unterschiedlicher Weise genutzt werden. So kann flächenselektive Modulation dazu genutzt werden, dass ein System anstelle eines Bulk-Kristalls beispielsweise Nanostäbchen ausbildet (Abbildung 15). Die modulierte Synthese wird dabei zur Steuerung der Morphologie genutzt.

Dieses konnte an der Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  ( $\text{ndc}$  = Naphtalin-1,4-dicarboxylat;  $\text{dabco}$  = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) gezeigt werden.<sup>[17]</sup> Bei der Bildung des

MOFs entstehen zweidimensional ausgedehnte Schichten, welche durch die Carboxylat-Linkermoleküle aufgebaut werden. Diese Schichten werden durch weitere Koordination der Amin-Linkermoleküle zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden. Durch Zugabe von Essigsäure als Modulator wird das Wachstum der zweidimensionalen Schichten eingeschränkt, während das Wachstum entlang der Amin-Linkermoleküle ungehindert bleibt. Auf diese Weise konnten Nanostäbchen synthetisiert werden.

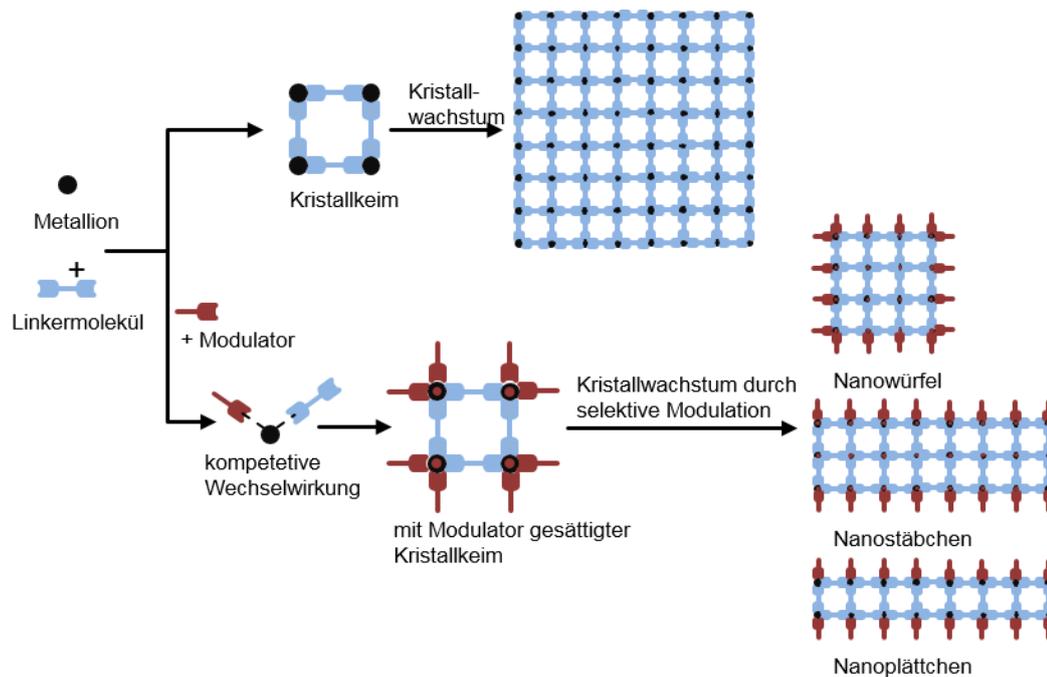


Abbildung 15: Schematische Darstellung (nach<sup>[17]</sup>) des Prinzips der modulierten Synthese: Der Modulator besitzt die gleiche funktionelle Gruppe wie der Linker und konkurriert mit diesem um die Koordinationsstellen. Durch flächenspezifische Modulation können anisotrope MOF-Kristalle synthetisiert werden.

Die modulierte Synthese kann auch genutzt werden, um Einfluss auf die Keimbildungsgeschwindigkeit eines Kristallsystems zu nehmen und so die Größe der entstehenden Kristalle einzustellen. Dieses wurde am Beispiel der Verbindung HKUST-1 (HKUST: Hong Kong University of Science and Technology) gezeigt.<sup>[18]</sup> Sie besitzt die Summenformel  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (btc = 1,3,5- Benzoltricarboxylat). Durch Einsatz verschiedener Mengen von Dodecansäure kann die Kristallgröße von wenigen Nanometern bis hin zu 2  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Je mehr Modulator eingesetzt wird, desto größer werden die Kristalle. Wird kein Modulator oder werden nur geringe Mengen an Modulator eingesetzt, so findet die Koordination an den IBUs fast ausschließlich durch die Linkermoleküle statt. Die Keimbildungsgeschwindigkeit des MOFs ist somit sehr hoch. Die verfügbaren Edukte sind schnell verbraucht und viele kleine Kristalle entstehen. Bei hohen Konzentrationen des Modulators wird ein Großteil der freien Koordinationsstellen an

den IBUs durch den Modulator belegt. Die Keimbildungsgeschwindigkeit wird dadurch stark herabgesetzt. Da weniger Keime vorliegen, wachsen diese zu größeren Kristallen (Abbildung 16).

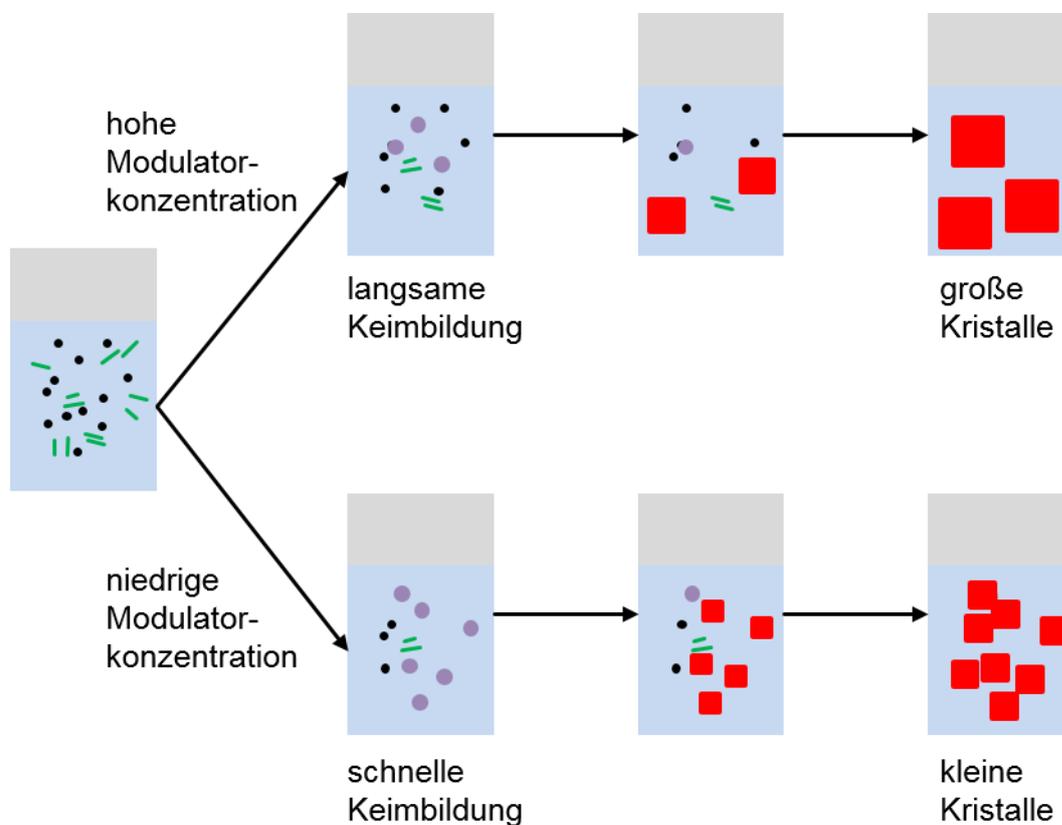


Abbildung 16: Schematische Darstellung (nach<sup>[18]</sup>) des Einflusses von Modulatoren auf die Kristallgröße: Die grünen Stäbchen stellen die Linkermoleküle, die schwarzen Kugeln die Metallkationen, die lila Kugeln die Kristallkeime und die roten Würfel die Kristalle dar.

In der Arbeitsgruppe Behrens wurde die modulierte Synthese erfolgreich auf Zr-basierte MOFs übertragen.<sup>[19]</sup> So konnte am Beispiel UiO-66 eindrucksvoll gezeigt werden, dass mit steigender Menge einer Monocarbonsäure als Modulator Kristallform und -größe von stark verwachsenen kubischen Kristallen, mit einer Größe von etwa 85 nm, bis hin zu isolierten Oktaedern, mit einer Größe von etwa 200 nm, eingestellt werden können. Es wurde auch deutlich, dass der Einsatz eines Modulators für die Synthese anderer auf Zirconium basierender MOFs essenziell ist. UiO-67 kann nur in Gegenwart eines Modulators synthetisiert werden.

Durch den Einsatz der modulierten Synthese gelang es auch eine zu UiO-68 analoge Struktur („UiO-68-NH<sub>2</sub>“) mit einer Aminogruppe am mittleren Phenylring des Linkermoleküls zu synthetisieren. Dieses war zugleich die erste Synthese der bereits theoretisch beschriebenen Struktur, die auch die ersten Einkristalle eines Zr-basierten MOFs lieferte.

Zur Zr-IBU ähnliche, isolierte Cluster mit koordinierenden Monocarbonsäuren sind bereits seit langer Zeit bekannt.<sup>[37–40]</sup> Daher ist es vorstellbar, dass durch den Einsatz von Monocarbonsäuren in der Reaktionslösung IBU-ähnliche Cluster entstehen. Der Austausch des Modulators durch die Linkermoleküle führt zum Aufbau des Gerüsts (Abbildung 17), wobei die Menge des Modulators die Keimbildungsgeschwindigkeit kontrolliert. Der Austausch von Monocarbonsäure-Liganden an isolierten Zr-Clustern wurde per Kernresonanzspektroskopie (*engl.*: Nuclear magnetic resonance; *kurz*: NMR) nachgewiesen.<sup>[38,40]</sup>

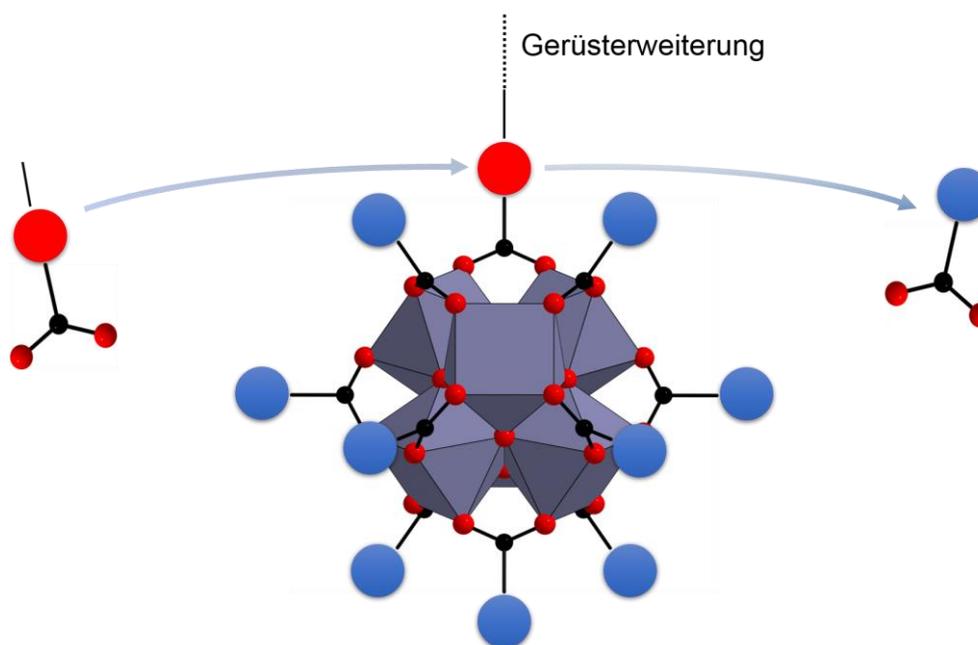


Abbildung 17: Aus der Literatur abgeleiteter Prozess der modulierten Synthese an Zr-basierten MOFs. Zunächst liegen Cluster vor, welche durch Modulatoren abgesättigt sind. Nach und nach erfolgt der Austausch gegen Linkermoleküle und das Gerüst wird aufgebaut.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der beschriebenen Koordinationsmodulation von Zr-basierten MOFs mit Monocarbonsäuren ist die Reaktion der Modulatoren mit dem Lösungsmittel DMF zu den entsprechenden Amiden.<sup>[24]</sup> Diese Reaktion fällt für verschiedene Modulatoren unterschiedlich stark aus. Diese Nebenreaktion könnte als Schutz der Carboxylatgruppen der Linkermoleküle vor der Amidbildung dienen und den Aufbau eines MOFs begünstigen.

Neben der Koordinationsmodulation ist auch die für die Synthese der ZIFs essenzielle Protonierungsmodulation zu erwähnen. Hierbei kann durch die De/Protonierung der Linkermoleküle durch entsprechende Modulatoren Einfluss auf verschiedene Eigenschaften der Produkte genommen werden.<sup>[41]</sup>

Der Einfluss von zusätzlichem Wasser auf die Synthesen der Zr-basierten MOFs konnte auch von der Arbeitsgruppe Behrens gezeigt werden.<sup>[19]</sup> Die Kristallgröße von UiO-66 nimmt mit steigendem Wassergehalt in der Reaktionslösung ab. Die Synthese von UiO-66-NH<sub>2</sub> gelingt nur durch die Zugabe von vier Äquivalenten Wasser (bezogen auf Zr<sup>4+</sup>). Am Beispiel des Zr-Fumarat-MOFs wurde neben dem Einfluss verschiedener Modulatoren auch gezeigt, dass ein MOF komplett aus Wasser synthetisiert werden kann.<sup>[22]</sup> In den Studien wurde deutlich, dass verschiedene Zr-basierte MOFs auf die Anwesenheit eines Modulators unterschiedlich reagieren. Studien der Arbeitsgruppe Behrens, die am DESY in Hamburg durchgeführt wurden, belegen diese Beobachtungen auch quantitativ am Beispiel des Zr-Fumarat-MOFs.<sup>[21]</sup> Es wurde deutlich, dass die messbaren Kristallisationsanteile des Zr-Fumarat-MOFs mit steigender Menge an Ameisensäure als Modulator später einsetzen und langsamer verlaufen. Durch die Zugabe von Wasser ist der Effekt gegenläufig. Mit Hilfe der Festkörper-NMR konnte von De Vos und Mitarbeitern an UiO-66 gezeigt werden, dass Modulatoren nach der Synthese im Gerüst des MOFs zurückbleiben können.<sup>[42]</sup> Dieses führt zu Gerüstdefekten, die in Kapitel 2.5 näher erläutert werden, da deren Untersuchung auch ein Teil dieser Arbeit ist.

## 2.5 Defekte in der Struktur von MOFs

Defekte von Kristallen bzw. Kristallstrukturen sind in der Anorganischen Chemie ein sehr präsent Thema. Es gibt verschiedene Defekte, die bereits in MOFs untersucht und vielfältig charakterisiert wurden.<sup>[43]</sup> Zwei Arten von Defekten stehen dabei im Vordergrund; zum einen fehlende Linkermoleküle und zum anderen fehlende IBUs. Das Thema Defekte wird in diesem Kapitel an den Zr-basierten MOFs erläutert. Das erste Mal wurden Defekte im UiO-66 im Jahr 2011 beschrieben.<sup>[31]</sup> Thermogravimetrische Messungen zeigten Abweichungen von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung des UiO-66. Nach Herausrechnen der Gastmoleküle (Wasser, Lösungsmittel) aus den Poren und der Annahme eines Rückstands von ZrO<sub>2</sub> war der Gewichtsverlust, welcher durch das Verbrennen der Linkermoleküle entsteht, zu gering. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass am Ende einer thermogravimetrischen Messung noch Terephthalsäure an das Zirconium gebunden ist, muss davon ausgegangen werden, dass das Ausgangsmaterial fehlende Linkermoleküle, also Defekte aufwies. Quantitativ zeigten diese Ergebnisse, dass eines von zwölf Linkermolekülen im UiO-66 fehlt. Es wurde angenommen, dass die

Defekte statistisch im Gerüst verteilt sind und somit nicht über die Röntgen-Einkristalldiffraktometrie aufzulösen sind. Fehlende negative Ladungen können zum einen durch Hydroxygruppen kompensiert werden; zum anderen schlagen die Autoren ein Zwischenprodukt aus der Reaktion von  $\text{ZrCl}_4$  und DMF vor, welches während der Reaktion gebildet wird und auch nach der Reaktion im MOF vorliegen könnte.

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, führt auch die modulierte Synthese zur Ausbildung von Defekten in MOFs.<sup>[42]</sup> Es wurde gezeigt, dass durch den Einsatz von Trifluoressigsäure als Modulator partiell Terephthalsäure als Linkermolekül ersetzt wird. So werden Defekte generiert, die dazu führen, dass die katalytische Aktivität des Materials erhöht wird.

In weiteren Studien wurde die reduzierte Koordination der IBUs in UiO-66 von elf statt zwölf Linkermolekülen mit Hilfe hochauflösender Neutronenbeugung bestätigt.<sup>[44]</sup> Die Autoren beschreiben, dass sich die Anzahl der Defekte aufgrund fehlender Linkermoleküle systematisch einstellen lässt. Mit Hilfe von Essigsäure konnten die BET-Oberfläche und das Porenvolumen mit zunehmender Modulatorkonzentration erhöht werden. So wurden Proben mit Porenvolumina zwischen  $0.4$  und  $1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und BET-Oberflächen von  $1000$  bis  $1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  hergestellt (Abbildung 18). Die durch die eingeführten Defekte erhöhte Konzentration von OH-Gruppen an den IBUs führte in diesen Studien auch zu einer erhöhten Adsorption von  $\text{CO}_2$ .

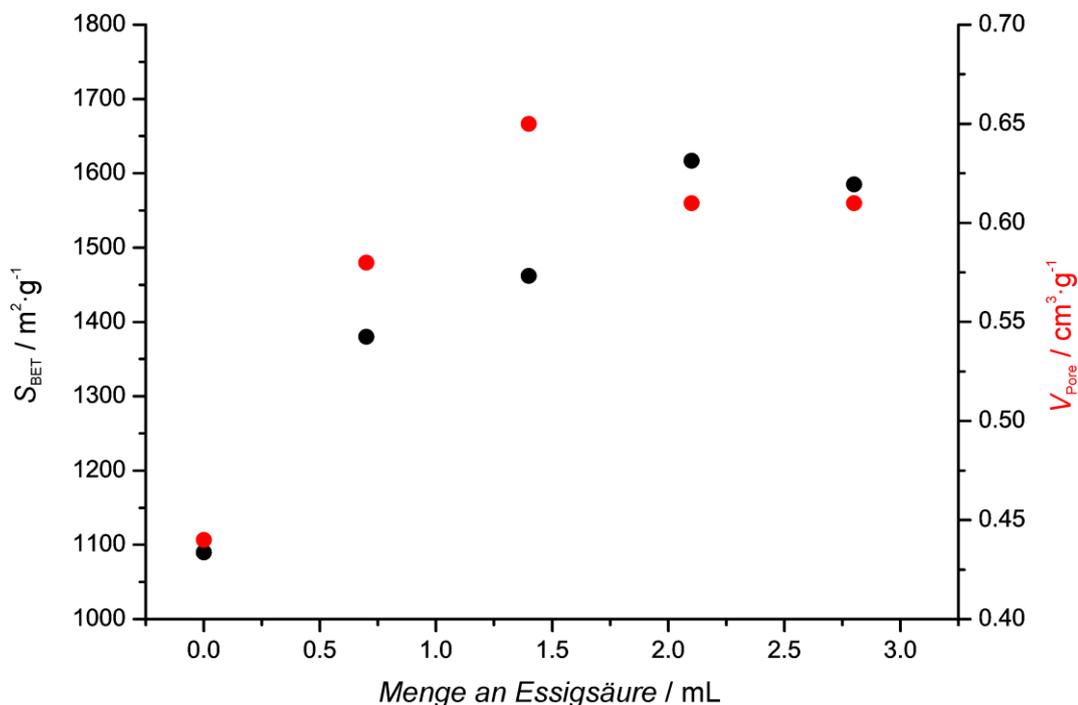


Abbildung 18: BET-Oberflächen und Porenvolumina (Messungen mit  $\text{N}_2$  bei 77 K) von verschiedenen Proben des UiO-66, die mit unterschiedlichen Mengen an Essigsäure als Modulator hergestellt wurden (nach<sup>[44]</sup>).

Auch in UiO-67 konnten Defekte, die aus fehlenden Linkermolekülen und aus fehlenden IBUs bestehen, eingeführt werden.<sup>[45]</sup> Es wurde gezeigt, dass verschiedene Modulatoren unterschiedliche Einflüsse auf die Bildung von Defekten haben. Mit Ameisensäure gelang es UiO-67 mit einer so hohen Zahl an Defekten herzustellen, dass deutliche Stufen von Mesoporen in den Physisorptionsisothermen zu sehen waren. In der Studie wurde auch gezeigt, dass die Möglichkeit besteht, nachträglich Modulatoren gegen Linkermoleküle auszutauschen und so Defekte zu beheben. Auch die Einlagerung von  $\text{Cr}^{3+}$  in eine mit Ameisensäure hergestellte sehr defektreiche Probe des UiO-67 gelang. Die Stufen der Mesoporen waren nach der Einlagerung verschwunden. Möglicherweise handelt es sich bei diesen sehr defektreichen Proben um Materialien mit größeren Defektdomänen. Für UiO-66(Hf), ein UiO-66 mit Hafnium statt Zirkonium, wurden solche Defektdomänen bereits beschrieben.<sup>[46]</sup> Ganze Bereiche von IBUs und Linkermolekülen fehlen, was zur Bildung von Mesoporen mit Durchmessern von bis zu 2.8 nm führt. Ein Defekt aus fehlender IBU und Linker ist in Abbildung 19 dargestellt. Diese Mesoporen deuten sich in den Studien auch als Hysteresen in den Physisorptionsisothermen der eigentlich mikroporösen Verbindung an. Diese Nanoregionen von Defekten liegen geordnet im Material vor. In den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen dieser Materialien tauchen zusätzliche Reflexe auf, welche die Autoren einer Reduzierung der Symmetrie zu einem primitiven Gitter zuschreiben. Simulationen zeigen auch, dass die Domänen in unterschiedlichen Orientierungen vorliegen können.

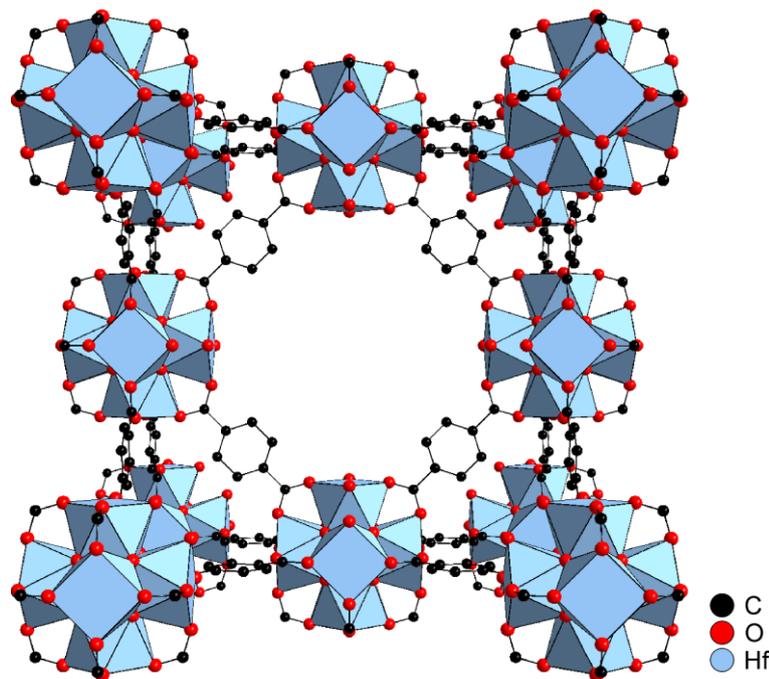


Abbildung 19: Darstellung einer UiO-66(Hf)-Zelle mit einem Defekt, der aus fehlender IBU und fehlenden Linkermolekülen besteht (nach<sup>[46]</sup>).

Defekte, die fehlende Linkermoleküle und IBUs zugleich beinhalten, lassen sich nicht wie die Defekte, die nur fehlende Linker enthalten, über thermogravimetrische Messungen auflösen.

Detaillierte Strukturuntersuchungen mittels Synchrotronstrahlung an Einkristallen erlaubten eine genaue Untersuchung der Strukturen von UiO-66 und -67 und ermöglichten die Differenzierung von unterschiedlichen Defekten durch fehlende Linkermoleküle an einer IBU.<sup>[47]</sup> Während Defekte von fehlenden Linkermolekülen in UiO-66 nachgewiesen wurden, zeigten die Proben von UiO-67 diese nicht. Im Falle des UiO-66 wurden die Sauerstoffatome, die zur IBU gehören sehr gut aufgelöst. Die Sauerstoffatome am Defekt konnten nicht gänzlich aufgelöst werden (Abbildung 20). Diese Defektstellen wurden daher einer Mischung aus Hydroxidionen, Wasser, DMF und anderen koordinierenden Substanzen zugeordnet.

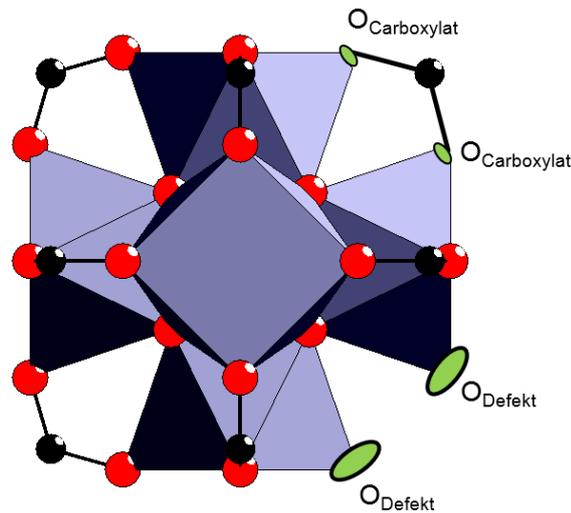


Abbildung 20: Darstellung der Elektronendichte (grün) an einer IBU mit fehlendem Linkermolekül als Defekt (nach<sup>[47]</sup>).

Weitere Untersuchungen mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie<sup>[48]</sup> haben ergeben, dass Defekte durch fehlende Linkermoleküle durch Wassermoleküle, die direkt an das Zirconium koordiniert sind, abgesättigt werden. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Hydroxidionen, welche über Wasserstoffbrückenbindungen an die IBU gebunden sind und in den Poren sitzen (Abbildung 21).

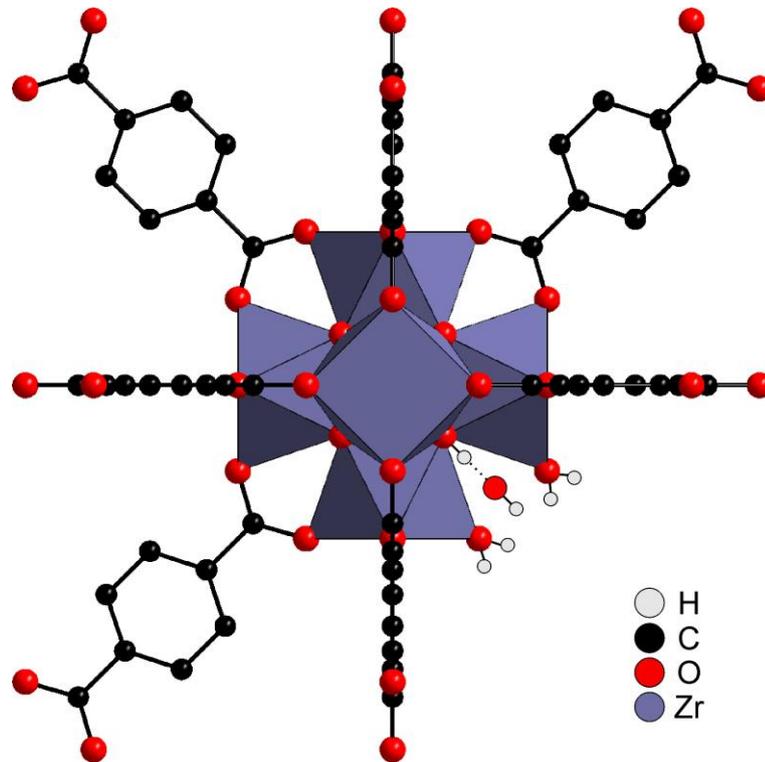


Abbildung 21: Blick auf eine IBU mit fehlendem Linkermolekül. Die freien Koordinationsstellen sind mit Wasser besetzt und der Ladungsausgleich erfolgt durch Hydroxidionen, die über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind (nach<sup>[48]</sup>).

Analog zu den Versuchen, gezielt Defekte in MOFs einzufügen, existieren auch Ergebnisse über Versuche, MOFs mit nahezu keinen Defekten herzustellen.<sup>[49]</sup> Die Autoren haben dieses am Beispiel des UiO-66 gezeigt und mehrere Hinweise formuliert, die darauf hindeuten, dass eine UiO-66 Probe nicht „ideal“ ist, sondern Defekte aufweist.

Dazu gehören:

- Eine geringere thermische Stabilität
- Symmetrieverbotene Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm
- Zu geringer Gewichtsverlust in der Thermogravimetrie
- Eine zu große BET-Oberfläche
- Auffälligkeiten in den OH-Streckschwingungsbanden des IR-Spektrums
- Aufgespaltene Banden im Fingerprintbereich eines Raman-Spektrums
- Die Probe enthält Chlorid

Nach dieser Studie wird eine „ideale“ Probe des UiO-66 erhalten, wenn ein Verhältnis von Zirconium zu Terephthalsäure von 1:2 und eine Reaktionstemperatur von 220 °C gewählt werden. Synthesen Zr-basierter MOFs finden in den meisten Fällen bei Temperaturen  $\leq 150$  °C und einem Verhältnis Zirconium zu Linkermolekül von 1:1 statt. Es wird

vermutet, dass das Verhältnis von 1:2 und die Temperatur von 220 °C das Gleichgewicht in der Lösung in die Richtung von Bindungen zwischen  $Zr^{4+}$  und Terephthalationen schieben. Die Autoren nennen diese Synthesestrategie, um „ideales“ UiO-66 zu erhalten, „ironing out“ (*deutsch*: Ausbügeln) von Defekten, die aus fehlenden Linkermolekülen bestehen.

## 2.6 Wasserstabilität von MOFs

Die Stabilität von MOFs gegen Lösungsmittel, vor allem gegen Wasser, ist ein viel untersuchtes Thema.<sup>[14,15]</sup> Es existieren Untersuchungen für viele MOFs mit unterschiedlichen Metallkationen. Die Anwesenheit von Wasser (auch schon nur in der Atmosphäre) führt oft zur Zerstörung des Gerüsts. Es existieren verschiedene Möglichkeiten, warum ein MOF durch die Anwesenheit von Wasser zerstört wird. So können beispielsweise die Metallkationen mit geringeren Oxidationsstufen noch oxidiert werden. In auf  $Zn^{2+}$  basierenden MOFs ist die Bindung zwischen  $Zn^{2+}$  und dem Linkermolekül nicht stark genug und die Affinität zu Wasser so hoch, dass sie sich schon unter Luftatmosphäre unter der Ausbildung von ZnO zersetzen. Waren im Jahr 2014 über 20000<sup>[50]</sup> verschiedene MOFs bekannt, so zeigten doch nur wenige MOFs gleichzeitig eine hohe thermische und chemische Stabilität. Bekannte Beispiele sind die ZIFs (ZIF: Zeolitic imidazolate framework) und die MILs (MIL: Matériaux de l'Institut Lavoisier).

Zr-basierte MOFs erregten besonderes Interesse durch ihre hohe thermische, aber auch chemische Stabilität. In Kapitel 2.3.2 wurde die hohe Stabilität der Verbindung Zr-Fumarat-MOF erläutert. Unter den Zr-basierten MOFs hat als erstes UiO-66 mit seinen Derivaten ( $NH_2$ ,  $NO_2$ , Br) für Aufsehen gesorgt. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen sehr stabil gegenüber Wasser und beispielsweise Salzsäure sind.<sup>[30]</sup> Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit wird aber noch deutlich, dass die Zusammenhänge auch bei den Zr-basierten MOFs komplizierter sind.

Während UiO-66 und dessen Derivate sehr stabil sind, weist UiO-67 mit seinem längeren Linkermolekül diese Stabilität nicht mehr auf und die Kristallinität geht in Wasser verloren.<sup>[19,51]</sup> Eine erste Theorie für die Instabilität von UiO-67 war, dass das Wasser mit zunehmender Länge des Linkermoleküls besser die IBU erreicht und dort nach und nach die Linker ersetzt. Nach dieser Theorie nimmt die Stabilität eines Zr-basierten MOFs mit zunehmender Länge des Linkermoleküls ab. Erste Tests zur Wasserstabilität der PEPEP-

PIZOFs zeigten, dass diese trotz langer Linkermoleküle eine auffällig hohe Wasserstabilität aufzeigen.<sup>[26,34]</sup> Auf die Unterschiede der einzelnen PIZOFs wird im Ergebnisteil dieser Arbeit eingegangen. Hier war eine Theorie für die hohe Stabilität, dass die Linkermoleküle des einen Gerüsts durch die Interpenetration die IBUs des anderen Gerüsts vor Hydrolyse schützen (Abbildung 22).

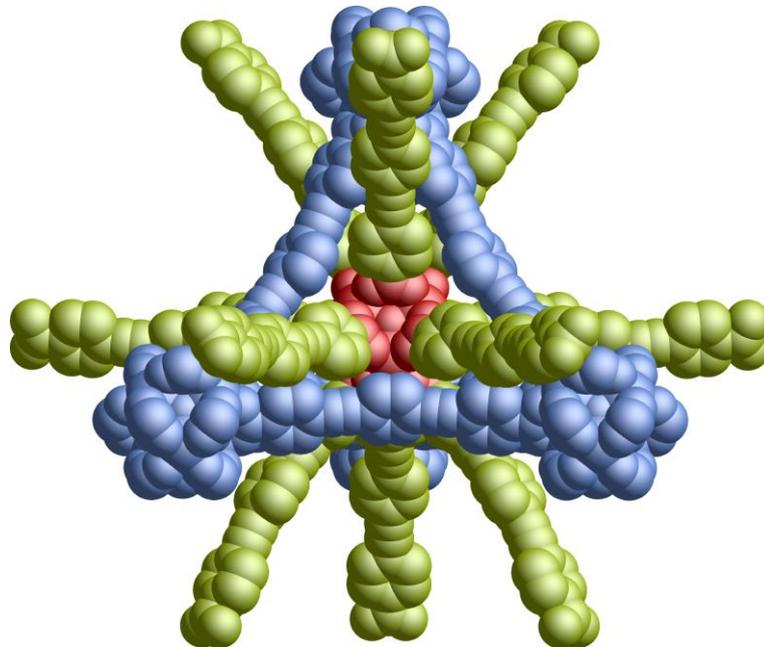


Abbildung 22: Darstellung der Abschirmung der IBU (rot) eines Gerüsts (grüne Linkermoleküle) innerhalb eines PEPEP-PIZOFs durch das andere Gerüst. Die IBUs und Linkermoleküle des anderen Gerüsts sind blau dargestellt.

Im Falle des UiO-67 wurden von Walton und Mitarbeitern quantenchemische Berechnungen zum Einfluss der Torsionswinkel zwischen den beiden Phenylringen (Abbildung 23) der Biphenyldicarbonsäure auf die Stabilität in Wasser durchgeführt.<sup>[51]</sup> Der Einfluss der Beweglichkeit von Linkermolekülen wurde auch für weitere Zr-basierte MOFs diskutiert.<sup>[52]</sup>

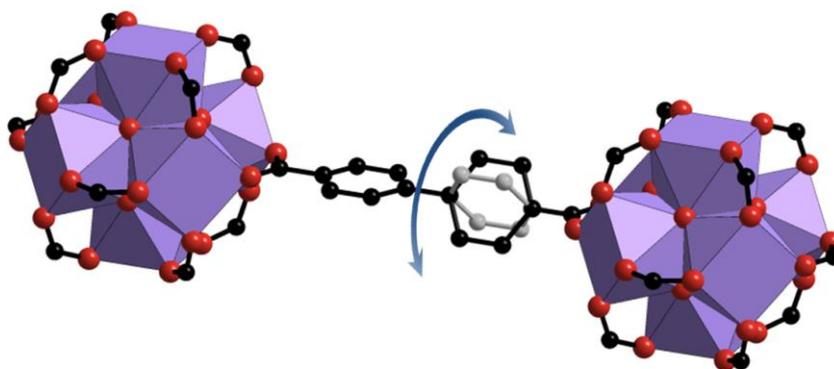


Abbildung 23: Schematische Darstellung des von Walton und Mitarbeitern betrachteten Torsionswinkel innerhalb von UiO-67 (nach<sup>[51]</sup>).

Der Torsionswinkel zwischen den beiden Phenylringen zeigt ein energetisches Minimum bei  $40^\circ$ . Das energetische Minimum bezüglich des Torsionswinkels zwischen Carboxylatgruppe und Phenylring liegt bei  $0^\circ$ . Die beiden energetischen Minima können im Gerüst nicht gleichzeitig erfüllt werden. Die Autoren vermuten daher eine Verzerrung der IBUs und somit des Gerüsts, die zu einer Destabilisierung und einer vermehrten Austauschreaktion an den IBUs von Linkermolekülen gegen Wassermoleküle führen.

Farha und Mitarbeiter haben den Austauschprozess der Linkermoleküle gegen Lösungsmittel quantenchemisch betrachtet.<sup>[50]</sup> Dabei zeigte sich, dass die von Walton und Mitarbeitern vorgeschlagenen Abläufe einer Austauschreaktion mit einer Zunahme der freien Reaktionsenthalpie verbunden sind. Eine Austauschreaktion ist aus thermodynamischer Sicht daher unwahrscheinlich. In derselben Studie wurde deutlich, dass wahrscheinlich nicht die Hydrolyse einer IBU der Grund ist, dass die MOFs an Kristallinität verlieren, sondern Kapillarkräfte, die beim Trocknen der Proben nach der Durchführung des Stabilitätstests auftreten. Es wurde gezeigt, dass UiO-67 nicht zerstört wird, wenn das Lösungsmittel Wasser vor dem Trocknen gegen ein Lösungsmittel mit geringerer Oberflächenspannung (in diesem Falle Aceton) ausgetauscht wird. Anhand dieser Erkenntnisse postulieren die Autoren, dass MOFs wie UiO-67 sehr wohl in Wasser stabil sind, die IBU also nicht durch Wasser hydrolysiert, das Gerüst aber durch die beim Trocknen auftretenden Kapillarkräfte zerstört wird. Neben der Kristallinität wurde in diesen Studien auch die Porosität untersucht. Die Adsorptionisothermen sahen nach einem Test mit Lösungsmittelaustausch identisch zu denen des Ausgangsmaterials aus. Wurde kein Lösungsmittelaustausch vorgenommen, so ging aber neben der Kristallinität auch die Porosität verloren. Die Ergebnisse wurden mit der Verbindung NU-1000 reproduziert. NU-1000 besitzt ein voluminöses Linkermolekül mit vier Carboxylatgruppen (Abbildung 24). Durch

dieses Linkermolekül wird ein Gerüst aufgespannt, das Mesoporen von 30 Å enthält. NU-1000 ist für die Bestätigung der Ergebnisse besonders geeignet. Die bekannten Zr-IBUs sind in dieser Verbindung wegen der sehr großen Poren für Wassermoleküle problemlos erreichbar und es findet keine Abschirmung statt. Nichtsdestotrotz findet auch hier keine Hydrolyse statt. Kristallinität und Porosität bleiben im Falle eines durchgeführten Lösungsmittelaustauschs vor dem Trocknen erhalten.

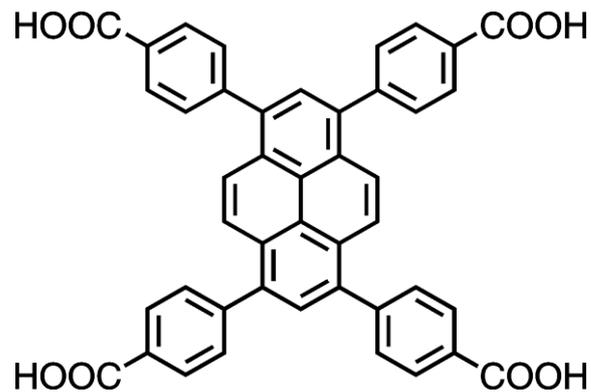


Abbildung 24: Linkermolekül der Verbindung NU-1000 (nach<sup>[50]</sup>).

Untersuchungen der Proben per DRIFT haben gezeigt, dass ohne Lösungsmittelaustausch freie Carboxylatgruppen in den Proben, die an Kristallinität und Porosität verloren haben, nachweisbar sind. Die Verbindungen werden somit durch die Kapillarkräfte zerstört.

## 3 Analytische Methoden

### 3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Da Röntgen-Strahlung Wellenlängen im Bereich der Atomabstände in kristallinen Materialien aufweist, stellen die Atome ein Beugungsgitter für diese elektromagnetische Strahlung dar. Für eine konstruktive Interferenz von gebeugten Strahlen muss die Bragg'sche Gleichung (1), welche den Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand  $d$  und Beugungswinkel  $\theta$  beschreibt, erfüllt sein. Den Beugungswinkeln werden die Miller'schen Indizes  $hkl$  zugeordnet.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

$n$ : Beugungsordnung;  $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung;  $d$ : Netzebenenabstand;  $\theta$ : Beugungswinkel

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde eingesetzt, um Informationen über den strukturellen Aufbau von neuen Materialien zu erhalten, Phasenanalysen von bekannten Materialien durchzuführen und die Kristallinität dieser zu bewerten. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden an einem STADI P Diffraktometer der Firma STOE mit Ge(111)-monochromatisierter  $\text{CuK}\alpha_1$ -Röntgenstrahlung in Transmission gemessen. Als Detektor wurde ein PSD (*engl.*: Positional sensitive detector) verwendet. An einem äquivalenten Gerät wurden Messungen im Debye-Scherrer Modus durchgeführt, bei denen sich die Probe in einer Glaskapillare befand. Die Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme erfolgte mit der Software WinXPow 1.08 der Firma STOE.

### 3.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgen-Einkristalldiffraktometrie werden Atompositionen innerhalb der Elementarzelle einer kristallinen Verbindung bestimmt. Der Kristall wird dabei auf einem Goniometerkopf befestigt und relativ zum Röntgenstrahl in verschiedene räumliche Orientierungen gebracht. Es findet Beugung an vielen Netzebenen statt. Dabei werden Beugungsbilder aufgenommen. Über die Reflexpositionen lässt sich das Kristallsystem und über die Auslöschungskriterien die Raumgruppe bestimmen. Aus den Integralen der Reflexsignale lassen sich dann die Strukturparameter und somit Atompositionen bestimmen. Die Messungen und Auswertungen wurden von Dr. Fabian Kempf an einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Kappa Apex II CCD der Firma Bruker mit  $\text{CuK}\alpha$ -Röntgen-Strahlung durchgeführt. Die Auswahl von Kristallen fand mit Hilfe eines

Lichtmikroskops statt. Dabei wurde neben Größe, Form und Habitus auch das Auslöschungsverhalten unter polarisiertem Licht begutachtet. Anschließend wurde der Kristall zum Schutz vor Luftatmosphäre und für eine bessere Haftung an der Glaskapillare in Paraffinöl eingelegt und anschließend auf den Goniometerkopf gesetzt. Die Messungen fanden bei einer Temperatur von  $-80\text{ °C}$  statt. Die Temperatur wurde mit einem Cryostream Cooler der Firma Oxford Systems erzeugt. Als Software für die Auswertung diente SHELX-2014<sup>[53]</sup> mit der graphischen Benutzeroberfläche WinGX<sup>[54]</sup>.

### 3.3 Simulation mit Kraftfeldmethoden

Ein möglicher Strukturvorschlag des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv (Kapitel 5.1) wurde zusammen mit Dr. Fabian Kempf mit Hilfe von Kraftfeldmethoden entwickelt. Mit Hilfe von experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen konnte eine mögliche Struktur (Erläuterung in Abschnitt 5.1.3) entwickelt werden. Mit Hilfe des UFF (*engl.*: Universal force field) wurden Geometrieoptimierungen sowie Quenched Dynamics Rechnungen im *NVT*-Ensemble bei 1200 K über 1000 ps (Schrittweite: 5 ps) durchgeführt. Als Software wurde Materials Studio 8.0 der Firma BIOVIA/Dassault Systèmes genutzt. Die übrigen Strukturmodelle wurden von Dr. Sebastian Lilienthal entsprechend der in seiner Dissertation<sup>[55]</sup> beschriebenen Vorgehensweisen erstellt.

### 3.4 Physisorption von Gasen

Physisorptionsmessungen mit verschiedenen Gasen erlauben die Charakterisierung von porösen Materialien. Dabei lassen sich unter anderem Oberflächen, Porenvolumina oder auch Porengrößen bestimmen. Bei diesen Messungen wird das von der Probe adsorbierte Gasvolumen abhängig vom Relativdruck  $p/p_0$  gemessen. Die Größe  $p$  beschreibt den Gleichgewichtsdampfdruck zwischen Adsorptiv und Adsorbat und  $p_0$  den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs. Das nach ihren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller benannte BET-Modell<sup>[56]</sup> ist eine Möglichkeit den Adsorptionsprozess zu beschreiben und die spezifische Oberfläche eines Materials zu bestimmen. Dieses Modell berücksichtigt die Tatsache, dass Adsorption in Multilagenn stattfinden kann. Beschrieben werden diese Zusammenhänge durch die BET-Gleichung (2).

$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0) \quad (2)$$

$p/p_0$ : Relativdruck;  $p$ : Gleichgewichtsdampfdruck zwischen Adsorptiv und Adsorbat;  $p_0$ : Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs;  $n_a$ : Menge an adsorbiertem Gas;  $n_m$ : In einer Monolage adsorbierte Menge an Gas (Monoschichtkapazität);  $C$ : BET-Parameter (abhängig von der Adsorptionenthalpie)

Der „klassische“ Relativdruckbereich für die Auswertung nach BET reicht von etwa 0.1 bis 0.3. Dieser wird auch in der Auswertung von mesoporösen Materialien (Poren von 2 bis 50 nm) verwendet. Bei mikroporösen Materialien (Poren < 2 nm) besteht das Problem, dass die Poren schon bei einem Relativdruck  $\leq 0.1$  komplett gefüllt sind und der eigentliche Adsorptionsprozess außerhalb des „klassischen“ BET-Bereichs stattfindet. Zur Vereinheitlichung der Auswertung und Vergleichbarkeit dieser Materialien wurde eine neue Vorgehensweise beschrieben. Dabei wird der Term  $n_a(1-p/p_0)$  in Abhängigkeit von  $p/p_0$  aufgetragen. Es wird eine Kurve erhalten, welche ein Maximum durchläuft. Der zum Maximum dazugehörige Relativdruck gilt als höchster Wert für die BET-Auftragung. Unterhalb dieses Punktes wird ein linearer Bereich für die Auswertung festgelegt. Wichtig dabei ist, dass die BET-Konstante  $C$  positiv ist. Da die Prozesse der Monolagenausbildung und Multilagenadsorption in Mikroporen in einem sehr engen Relativdruckbereich meist überlagert sind, können diese nicht voneinander getrennt werden. Somit werden die Oberflächen überschätzt. Wird die BET-Auswertung für mikroporöse Substanzen angewendet, sollte daher beachtet werden, dass es sich nicht um eine reale interne Oberfläche der Probe handelt, sondern eher um eine Art Fingerabdruck, welcher durch eine vereinheitlichte Auswertung vergleichbar zu anderen Materialien ist.<sup>[57]</sup> Dementsprechend wird hier im Englischen der Ausdruck „BET area“ anstelle von „BET surface area“ oder „specific surface area“ verwendet. Für die Ergebnisse dieser Arbeit wird der Begriff „BET-Oberfläche“ verwendet.

Vor den Messungen wurden die Proben bei 80 °C im Vakuum ausgeheizt. Es wurden verschiedene Adsorptive eingesetzt. Ar-Isothermen (bei 87 K) und N<sub>2</sub>-Isothermen (bei 77 K) wurden an einem Gerät des Typs Autosorb-1-MP der Firma Quantachrome gemessen. CO<sub>2</sub>-Isothermen (bei 273 K) und in Ausnahmefällen auch N<sub>2</sub>-Isothermen (bei 77 K) wurden an einem Gerät des Typs Autosorb-3 der Firma Quantachrome gemessen. CO<sub>2</sub>-Isothermen können an diesem Gerät nur bis zu einem Druck von 1.013 bar (760 Torr) gemessen werden. Bei einem  $p_0$ -Wert von 26037 Torr (bei 273 K) entspricht dieses einem Relativdruck von nur etwa 0.03.

Messungen mit weiteren Gasen wurden von Sandra König, Uta Sazama und Dr. Daniela Brieler an der Universität Hamburg (Arbeitskreis Prof. Dr. Michael Fröba) durchgeführt. Als maximaler Druck wurde auch hier 1.013 bar (760 Torr) gewählt. H<sub>2</sub>-Isothermen (bei 77 K, 87 K und 97 K) wurden an einem Gerät des Typs Autosorb-1 der Firma Quantachrome und CH<sub>4</sub>-Isothermen (bei 298 K) an einem Gerät des Typs Autosorb-IQ der Firma Quantachrome gemessen.

Zur Auswertung der Messungen und Bestimmung von Oberflächen, Porenvolumina und Adsorptionswärmen wurde die Software ASiQwin 2.0 der Firma Quantachrome eingesetzt. Diese enthält einen Assistenten zur Auswertung von BET-Oberflächen von mikroporösen Materialien nach oben beschriebenen Verfahren. Porenvolumina wurden aus Ar- und N<sub>2</sub>-Isothermen anhand des letzten Punktes der Adsorption bestimmt, bevor die Kondensation im interpartikulären Volumen einsetzt. Ausnahmen werden an entsprechenden Stellen erwähnt (Abschnitt 5.6.2).

### 3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (kurz: REM) können Proben, welche Teilchen im Nanometerbereich enthalten, mit einer hohen Vergrößerung abgebildet werden. Der Grund liegt darin, dass zur Erzeugung des Bildes fokussierte Elektronen eingesetzt werden, welche eine wesentlich kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht aufweisen. Durch die Wechselwirkung mit der Probe werden z.B. Sekundärelektronen erzeugt, aus deren Signal ein Bild generiert wird.

Aufnahmen wurden von Dr. Imke Bremer, Dr. Maria Schweinefuß, Dr. Gesa Zahn, Katharina Nolte, Dr. Sergej Springer und Dr. Dennes Nettelroth an einem Feldemissions-REM des Typs JSM-6700F der Firma JEOL mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV am Institut für Physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Die Proben wurden per Ultraschall in Ethanol dispergiert, auf einen Graphitträger gegeben und unter reduziertem Druck getrocknet.

Weitere Aufnahmen wurden von Dr. Fabian Kempf an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs JSM-6610LV der Firma JEOL mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. An diesem REM wurde eine Probe untersucht (Abschnitt 5.3). Die Kristalle wurden dabei auf ein Graphitklebepad gegeben, welches sich auf einem Aluminiumträger befand.

### 3.6 Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (kurz: TG) können in Abhängigkeit der Temperatur Änderungen der Masse einer Substanz aufgezeichnet werden. Die Probe wird dazu durch ein kontinuierliches Temperaturprogramm aufgeheizt. Prozesse wie Verdampfung, Desorption aus porösen Materialien oder Zersetzungsreaktionen können dabei zu Gewichtsverlusten führen. Gleichzeitig kann über die Differentialthermoanalyse (kurz: DTA) die Enthalpie der Vorgänge verfolgt werden. Sind die Ursachen für Massenänderungen bekannt, können Aussagen über die thermische Stabilität oder die Zusammensetzung einer Probe gemacht werden. Die Messungen wurden von Katharina Nolte und Dr. Sergej Springer an einem Gerät des Typs Simultaneous Thermal Analyzer 429 der Firma Netzsch durchgeführt. Es wurde mit einer Aufheizrate von 5 °C/min in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1000 °C unter Luftatmosphäre gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software Proteus Thermal Analysis 4.3.1 der Firma Netzsch.

### 3.7 UV/Vis-Spektroskopie

In der UV/Vis-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich des ultravioletten und sichtbaren Lichtes ausgenutzt. Durch Absorption der Strahlung kommt es zur Anregung von Elektronen innerhalb eines Moleküls. UV/Vis-aktive Moleküle lassen sich so in Lösung quantitativ nachweisen.

UV/Vis-Messungen wurden eingesetzt, um geringe Mengen an Linkermolekülen in DMF nachzuweisen (siehe Abschnitt 5.8). Die Messungen fanden mit einem Spektrometer des Typs Eon der Firma Biotek statt. Als Messzelle diente eine Quarzglasküvette 100-Qs der Firma Hellma. Die Auswertung erfolgte mit der Software Gen5 der Firma Biotek.

### 3.8 Raman-Spektroskopie

In der Raman-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Licht, welches z.B. mit einem Laser erzeugt wird, bestrahlt. Dabei wird die inelastische Streuung dieses Lichtes genutzt, um Bindungen in einem Molekül zu detektieren. Da die Raman-Spektroskopie auf einer Änderung der Polarisierbarkeit beruht, können symmetrische Bindungen, welche in der IR-Spektroskopie inaktiv sind, detektiert werden. Die Raman-Spektroskopie wurde eingesetzt, um Acetylendicarbonensäure als Linkermolekül nachzuweisen

(Abschnitt 5.1.3). Die Messungen wurden von Dr. Hendrik Fullriede an einem Senterra Raman-Mikroskop der Firma Bruker, mit einer Wellenlänge des Lasers von 532 nm, durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS 5.0 der Firma Bruker.

## 4 Experimentelle Methoden

Als Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von MOFs dienten bekannte modulierte Synthesen aus der Literatur<sup>[19,20,22,27]</sup>, welche nach Bedarf weiterentwickelt wurden. Das genaue Vorgehen und die Syntheseparameter werden jeweils in den Unterkapiteln zu den einzelnen MOFs beschrieben und erläutert. Für die Synthesen wurden 100 mL Schraubdeckelgläser (VWR, Schott, Borosilikat 3.3, ISO 4796) mit Teflonverschlusskappe als Reaktionsgefäß eingesetzt. Linkermoleküle, welche nicht käuflich zu erwerben sind, wurden von der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Godt (Universität Bielefeld) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Reaktionsparameter, wie z.B. das Reaktionsvolumen, mussten entsprechend der Verfügbarkeit von Linkermolekülen angepasst werden. Für die Untersuchung der Stabilität in Wasser von UiO-66, UiO-67 und des Zr-Fumarat-MOFs wurden Proben aus der Arbeitsgruppe Behrens eingesetzt, welche nach den in der genannten Literatur beschriebenen modulierten Synthesen hergestellt wurden. Auf diese Synthesen wird im Folgenden nicht weiter eingegangen. Für Synthesen in Wasser und Stabilitätstests in Wasser wurde Reinstwasser verwendet, welches über eine Anlage vom Typ MicroPure der Firma Thermo Electron LED GmbH gewonnen wurde.

### 4.1 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv

Dieser Abschnitt beschreibt verschiedene Versuche, um die Synthese eines Zr-basierten MOFs mit dem Linkermolekül Acetylendicarbonsäure (E-Linkermotiv) zu ermöglichen. Es wurden dabei verschiedene Strategien getestet. Die Strategien, welche nicht erfolgreich schienen, wurden im Rahmen der Arbeiten nicht weiterverfolgt, sollen aber trotzdem erwähnt werden.

#### 4.1.1 Synthesen in DMF

Die ersten Versuche zur Synthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv wurden in DMF durchgeführt. Es wurden verschiedene Parametervariationen getestet, um die Möglichkeiten der Synthese eines MOFs aus DMF zu überprüfen. Die ersten Synthesen wurden mit Benzoesäure als Modulator durchgeführt. Dazu wurden  $\text{ZrCl}_4$  (0.080 g; 0.343 mmol; 1 Äq), Benzoesäure (1.256 g; 10.287 mmol; 30 Äq) und Acetylendicarbonsäure (0.039 g; 0.343 mmol; 1 Äq) nacheinander in 20 mL DMF gegeben und jeweils per Ultraschall gelöst. Ein entsprechender Versuch wurde mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (0.111 g;

0.343 mmol; 1 Äq) durchgeführt. Da Acetylendicarbonsäure in Lösung eine relativ reaktive Säure ist<sup>[58–60]</sup>, wurde eine Reaktionstemperatur von 55 °C gewählt. Nach 72 h konnte in beiden Fällen kein Niederschlag beobachtet werden und die Reaktionstemperatur wurde auf 60 °C erhöht. Nach weiteren 72 h wurde die Temperatur auf 65 °C erhöht. Während dieser Zeit verfärbten sich die Reaktionslösungen stark braun und es wurde kein Niederschlag beobachtet. Nach weiteren drei Wochen ohne Veränderung wurden die Reaktionen beendet. Es wurden weitere Synthesen ohne Modulator und einem Verhältnis von  $\text{Zr}^{4+}$  zum Linkermolekül von 1:3 durchgeführt. Dazu wurden  $\text{ZrCl}_4$  (0.080 g; 0.343 mmol; 1 Äq) und Acetylendicarbonsäure (0.117 g; 1.029 mmol; 3 Äq) nacheinander in 20 mL DMF gegeben und per Ultraschall gelöst. Ein entsprechender Versuch wurde mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (0.111 g; 0.343 mmol; 1 Äq) durchgeführt. Als Reaktionstemperatur wurden 60 °C gewählt. Trotz einer deutlichen braunen Verfärbung der Lösung, konnte nach 72 h in beiden Fällen ein weißer Feststoff erhalten werden. Dieser wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und erneut in frischem DMF dispergiert. Der Feststoff wurde durch erneutes Zentrifugieren geborgen und direkt unter reduziertem Druck getrocknet. Um den Einfluss von anderen Lösungsmitteln (z.B. Ethanol) auszuschließen wurde nicht erneut gewaschen

Als weiterer Modulator wurde Ameisensäure gewählt. Dazu wurden  $\text{ZrCl}_4$  (0.080 g; 0.343 mmol; 1 Äq), Ameisensäure (0.129 mL; 3.429 mmol; 10 Äq) und Acetylendicarbonsäure (0.117 g; 1.029 mmol; 3 Äq) nacheinander in 20 mL DMF gegeben, per Ultraschall gelöst und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbte sich nicht. In einem zweiten Versuch mit höherer Konzentration wurden  $\text{ZrCl}_4$  (0.120 g; 0.514 mmol; 1 Äq), Ameisensäure (0.970 mL; 25.718 mmol; 50 Äq) und Acetylendicarbonsäure (0.176 g; 1.543 mmol; 3 Äq) nacheinander in 20 mL DMF gegeben, per Ultraschall gelöst und für 48 h bei 70 °C in einem Ölbad gerührt. Die Braunfärbung der Lösung war nicht so stark wie in den Ofensynthesen beobachtet. In beiden Versuchen mit Ameisensäure wurden weiße Feststoffe erhalten, die wie beschrieben aufgearbeitet wurden.

### 4.1.2 Synthesen in Wasser

Es wurden vier verschiedene Parametervariationen getestet, um die Möglichkeiten der Synthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv aus Wasser zu überprüfen. Dabei wurde jeweils  $\text{ZrCl}_4$  per Ultraschall in Wasser gelöst und anschließend der Modulator hinzugegeben. Danach wurde Acetylendicarbonsäure hinzugegeben und durch Umschwenken gelöst. In allen Fällen setzte schon nach kurzer Zeit eine Trübung ein. Die

Synthesen wurden über die gesamte Reaktionszeit leicht gerührt. Nach Beendigung wurden die weißen Pulver durch Zentrifugieren abgetrennt, einmal in Ethanol dispergiert, nochmals zentrifugiert und anschließend bei reduziertem Druck möglichst kurz getrocknet (bis das Pulver trocken erschien und als solches handhabbar war).

Versuch 1:  $\text{ZrCl}_4$  (0.121 g; 0.517 mmol; 1 Äq), Ameisensäure (10.005 mL; 265.188 mmol; 513 Äq), Acetylendicarbonsäure (0.177 g; 1.551 mmol; 3 Äq), 10 mL Wasser, 70 °C, 24 h.

Versuch 2:  $\text{ZrCl}_4$  (0.241 g; 1.033 mmol; 1 Äq), Essigsäure (14.789 mL; 258.351 mmol; 250 Äq), Acetylendicarbonsäure (0.354 g; 3.100 mmol; 3 Äq), 20 mL Wasser, 70 °C, 24 h.

Versuch 3:  $\text{ZrCl}_4$  (0.241 g; 1.033 mmol; 1 Äq), Essigsäure (5.916 mL; 103.341 mmol; 100 Äq), Acetylendicarbonsäure (0.589 g; 5.167 mmol; 5 Äq), 20 mL Wasser, Raumtemperatur, 24 h.

Versuch 4:  $\text{ZrCl}_4$  (0.241 g; 1.033 mmol; 1 Äq), Ameisensäure (2.729 mL; 72.338 mmol; 70 Äq), Acetylendicarbonsäure (0.354 g; 3.100 mmol; 3 Äq), 20 mL Wasser, Raumtemperatur, 48 h.

Wie in Abschnitt 5.1.2 diskutiert wird, wurde mit den Parametern aus Versuch 4 weitergearbeitet und diese Synthese optimiert.

Um die Menge des Modulators abzustimmen, wurde eine Syntheseriehe bei Raumtemperatur mit verschiedenen Mengen an Ameisensäure durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 24 h und die Synthesen wurden nicht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Eingesetzte Mengen:  $\text{ZrCl}_4$  (0.120 g; 0.517 mmol; 1 Äq), Ameisensäure (Tabelle 2), Acetylendicarbonsäure (0.177 g; 1.550 mmol; 3 Äq), 10 mL Wasser.

Tabelle 2: Eingesetzte Mengen an Ameisensäure.

<b>V / mL</b>	<b>m / g</b>	<b>n / mmol</b>	<b>Äq bezogen auf <math>\text{Zr}^{4+}</math></b>
0	0	0	0
0.390	0.476	10.334	20
0.780	0.951	20.668	40
1.170	1.427	31.002	60
1.365	1.665	36.169	70
1.462	1.784	38.753	75
1.560	1.903	41.336	80
1.755	2.141	46.503	90
2.144	2.616	56.837	110
2.534	3.092	67.171	130
2.924	3.568	77.505	150

Wie in Abschnitt 5.1.2 diskutiert wird, ließ sich aus diesen Versuchen eine mögliche Raumtemperatursynthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv ableiten. Dabei wurde  $\text{ZrCl}_4$  (0.241 g; 1.033 mmol; 1 Äq) per Ultraschall in 20 mL Wasser gelöst. Anschließend wurden Ameisensäure (2.924 mL; 77.505 mmol; 75 Äq) und Acetylendicarbonsäure (0.354 g; 3.100 mmol; 3 Äq) hinzugegeben. Die Acetylendicarbonsäure wurde durch Schwenken des Reaktionsgefäßes gelöst. Es setzte eine deutliche Trübung ein und die Reaktion wurde für 48 h leicht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

### 4.1.3 Alternative Syntheseroute in Wasser

Da die Trübung bei der in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Synthese sehr schnell nach Zugabe des Linkermoleküls einsetzt und die Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit der Kristallinität verbessert werden sollten, wurde eine mögliche alternative Synthese entwickelt. Die Syntheselösung wurde wie bereits in Kapitel 4.1.2 angesetzt. Um eine starke Trübung gleich zu Beginn zu verhindern, wurde das Reaktionsgefäß beim Ansetzen der Lösung bereits in Eiswasser gekühlt. Die Trübung war so erst nach etwa 20 Minuten leichten Rührens zu erkennen. Nach 60 Minuten wurde ein erster Aufarbeitungsschritt durchgeführt und das weiße Pulver durch Zentrifugieren abgetrennt, in Methanol dispergiert und wiederum zentrifugiert. Das Trocknen wurde möglichst kurz bei reduziertem Druck durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde währenddessen weitergerührt. Nach einer Reaktionszeit von 96 h wurde analog zum ersten Schritt aufgearbeitet.

### 4.1.4 Synthesen mit Essigsäure als Modulator

Es wurden Synthesen analog zu Abschnitt 4.1.3 mit Essigsäure (4.437 mL; 77.505 mmol; 75 Äq) und 8.874 mL; 155.011 mmol; 150 Äq) als Modulator durchgeführt. Die Trübung setzte erst über Nacht ein. Die Synthesen wurden nach 24 h das erste Mal aufgearbeitet. Die zweite Aufarbeitung erfolgte nach 96 h.

## 4.2 Synthese von Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv

Für Synthesen von Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv wurden mit  $\text{P}(\text{NH}_2)\text{EP}$  und  $\text{P}(\text{OCH}_3)\text{EP}$  zwei verschiedene Linkermoleküle eingesetzt.

**P(NH<sub>2</sub>)EP:** Zunächst wurde  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (0.028 g; 0.086 mmol; 1 Äq) per Ultraschall in 5 mL DMF gelöst. Anschließend wurde Benzoesäure (0.314 g; 2.572 mmol; 30 Äq) und zuletzt das Linkermolekül (0.024 g; 0.086 mmol; 1 Äq) hinzugegeben und jeweils per Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. Häufig lösen sich die Linkermoleküle erst in der heißen Lösung im Ofen. Die Reaktionslösung wurde für 24 h in einem Ofen auf 120 °C erhitzt. Nach 24 h wurde, wenn Produkt auf der Glaswand des Reaktionsgefäßes kristallisierte, dieses per Ultraschall abgelöst und die Reaktionsmischung für weitere 24 h in den Ofen gestellt. Im Falle, dass weitere Kristallisation auf der Glaswand stattfand, wurde das Ablösen per Ultraschall wiederholt. Die Reaktion galt als beendet, wenn keine Kristallisation auf der Glaswand mehr stattfand. Dieses Vorgehen und die Vorteile werden in Abschnitt 5.6.1 erläutert. Das Produkt wurde durch Zentrifugieren von der abgekühlten Lösung getrennt und erneut in frischem DMF dispergiert. Nach erneuter Zentrifugation wurden das Dispergieren und Zentrifugieren mit Ethanol wiederholt. Anschließend wurde das Produkt unter reduziertem Druck getrocknet.

**P(OCH<sub>3</sub>)EP:** Es wurden Synthesen sowohl mit  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  als Zr-Quelle durchgeführt. Dazu wurden entweder  $\text{ZrCl}_4$  (0.020 g; 0.086 mmol; 1 Äq) oder  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (0.028 g; 0.086 mmol; 1 Äq) per Ultraschall in 5 mL DMF gelöst. Anschließend wurden Benzoesäure (0.314 g; 2.572 mmol; 30 Äq) und zuletzt das Linkermolekül (0.025 g; 0.086 mmol; 1 Äq) hinzugegeben und jeweils per Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. Die weitere Reaktionsführung fand analog zur Synthese der Variante P(NH<sub>2</sub>)EP statt. Die mit diesem Linkermolekül erhaltenen Einkristalle, wurden für die Messungen am Einkristalldiffraktometer vor der Behandlung mit Ultraschall geborgen.

### 4.3 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv

Für Synthesen von Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv wurden zwei verschiedene Linkermoleküle eingesetzt. Zum einen die Variante PEEP ohne Substituent und zum anderen die zweifach substituierte Variante P(OCH<sub>3</sub>)EEP(OCH<sub>3</sub>).

**PEEP:** Zunächst wurde  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (0.055 g; 0.171 mmol; 1 Äq) per Ultraschall in 10 mL DMF gelöst. Anschließend wurde Benzoesäure (0.628 g; 5.144 mmol; 30 Äq) und zuletzt das Linkermolekül (0.050 g; 0.171 mmol; 1 Äq) hinzugegeben und jeweils per

Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. Die weitere Reaktionsführung fand analog zur Synthese in Abschnitt 4.2 statt.

**P(OCH<sub>3</sub>)EEP(OCH<sub>3</sub>):** Es wurden Synthesen mit ZrCl<sub>4</sub> und ZrOCl<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O als Zr-Quelle durchgeführt. Dazu wurden entweder ZrCl<sub>4</sub> (0.020 g; 0.086 mmol; 1 Äq) oder ZrOCl<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O (0.028 g; 0.086 mmol; 1 Äq) per Ultraschall in 5 mL DMF gelöst. Anschließend wurden Benzoesäure (0.314 g; 2.572 mmol; 30 Äq) und zuletzt das Linkermolekül (0.030 g; 0.086 mmol; 1 Äq) hinzugegeben und jeweils per Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. Die weitere Reaktionsführung fand analog zur Synthese in Abschnitt 4.2 statt. Die mit diesem Linkermolekül erhaltenen Einkristalle, wurden für die Messungen am Einkristalldiffraktometer vor der Behandlung mit Ultraschall geborgen

#### 4.4 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv

**PEP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P:** Zunächst wurde ZrCl<sub>4</sub> (0.040 g; 0.171 mmol; 1 Äq) per Ultraschall in 10 mL DMF gelöst. Anschließend wurde Benzoesäure (0.628 g; 5.144 mmol; 30 Äq) und zuletzt das Linkermolekül (0.069 g; 0.171 mmol; 1 Äq) hinzugegeben und jeweils per Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. Die weitere Reaktionsführung fand analog zur Synthese in Abschnitt 4.2 statt.

#### 4.5 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv

Die Synthesen eines Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Stefan Wuttke (LMU München) durchgeführt. Zusammen mit Dr. Erika Virmani wurde an der Leibniz Universität Hannover eine geeignete Synthese entwickelt. Danach erfolgte die Synthese weiteren Materials an der LMU München. Die Charakterisierung fand an der Leibniz Universität Hannover statt.

**PP(CH<sub>3</sub>)P(CH<sub>3</sub>)P:** Es wurden Synthesen mit vier Parametervariationen durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Zr-Quelle per Ultraschall in 5 mL DMF gelöst. Anschließend wurde der Modulator hinzugegeben und ebenfalls per Ultraschall gelöst. Die Ultraschallbehandlung erfolgte auch dann, wenn der Modulator flüssig war. Am Ende wurde das Linkermolekül (0.036 g; 0.086 mmol) hinzugegeben und per Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. Die weitere Reaktionsführung fand analog zur Synthese in Abschnitt 4.2 statt.

Die Menge des Linkermoleküls und das Volumen von DMF waren bei allen Reaktionen identisch. Als Zr-Quelle wurden  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Als Modulatoren wurden Trifluoressigsäure (8 Äq), Benzoesäure (30 Äq) und Essigsäure (200 eq) eingesetzt. Die Variationen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Mengen der Zr-Quelle und des Modulators in Synthesen eines Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv.

<b>Ansatz</b>	<b>V / mL</b>	<b>m / g</b>	<b>n / mmol</b>
$\text{ZrCl}_4$	-	0.020	0.086
Trifluoressigsäure	0.053	0.078	0.686
$\text{ZrCl}_4$	-	0.020	0.086
Benzoesäure	-	0.314	2.572
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	-	0.028	0.086
Benzoesäure	-	0.314	2.572
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	-	0.028	0.086
Essigsäure	0.982	1.030	17.145

#### 4.6 Synthese von Zr-basierten MOFs mit PEPEP-Linkermotiv

Zu Beginn der Arbeit waren 14 verschiedene PEPEP-PIZOFs bekannt.<sup>[26,27,34]</sup> Die Synthese von PIZOFs mit PEPEP-Linkermotiv wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[27]</sup> Dabei wurden  $\text{ZrCl}_4$ , Benzoesäure und das jeweilige Linkermolekül in DMF gelöst bzw. dispergiert und für 24 h erhitzt. Anschließend wurde das Produkt durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt, mit frischem DMF und Ethanol gewaschen und getrocknet. Mit dieser Synthesevorschrift traten bei der Synthese neuer, aber auch bereits bekannter PEPEP-PIZOFs verschiedene Probleme auf, welche durch Modifizierungen gelöst werden mussten. Da für verschiedene PEPEP-PIZOFs unterschiedlich viele Synthesen und Variationen durchgeführt, beziehungsweise Fortschritte erzielt wurden, dient es der Übersichtlichkeit, dass an dieser Stelle nur die allgemeinen Vorgehensweisen beschrieben werden. Die für die Synthesen eingesetzten Mengen der Edukte werden innerhalb der Diskussionen des Ergebnisteils dieser Arbeit genannt. Grundsätzlich wurden für die Synthesen der PEPEP-PIZOFs  $\text{ZrCl}_4$  oder  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  als Zr-Quellen und Benzoesäure oder Essigsäure als Modulatoren eingesetzt.

### 4.6.1 Genereller Ansatz

Die Zr-Quelle und der Modulator wurden per Ultraschall in DMF gelöst. Eine Ultraschallbehandlung erfolgte auch dann, wenn die flüssige Essigsäure eingesetzt wurde. Anschließend wurde das Linkermolekül hinzugegeben und per Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. Manche Linkermoleküle lösten sich erst, wenn die Lösung im Ofen erhitzt wurde. Die Reaktionslösung wurde für 24 h im Ofen auf 120 °C erhitzt. Danach erfolgten zwei modifizierte Wege der bereits publizierten<sup>[27]</sup> Reaktionsführung, welche nun einzeln beschrieben werden.

### 4.6.2 Reaktionsführung 1

Das Produkt, welches sich nach 24 h oder manchmal erst nach 48 h zumeist sehr fest anhaftend auf den Glaswandungen gebildet hat, wurde durch Eintauchen des heißen Reaktionsgefäßes in ein Ultraschallbad von den Glaswänden abgelöst, dispergiert und durch Zentrifugieren von der abgekühlten Lösung abgetrennt. Anschließend wurde mit frischem DMF und Ethanol gewaschen. Das Trocknen fand unter reduziertem Druck statt. Das Reaktionsgefäß wurde samt Reaktionslösung (ohne Produkt) für weitere 24 h zurück in den Ofen gestellt. Fand weitere Kristallisation statt, wurde das Produkt wiederum geborgen und entsprechend aufgearbeitet. Dieses Vorgehen wurde wiederholt bis keine weitere Kristallisation stattfand. Am Ende wurden mehrere Fraktionen des Produkts erhalten. Reaktionsführung 2 stellt eine Weiterentwicklung dieser Strategie dar. Hier liegt der Fokus auf der Vermeidung von verschiedenen Produktfraktionen.

### 4.6.3 Reaktionsführung 2

Das Produkt, welches sich nach 24 h oder manchmal erst 48 h gebildet hat, wurde wegen der häufig festen Anhaftung an der Glaswandung wiederum durch Eintauchen des noch heißen Reaktionsgefäßes in ein Ultraschallbad (VWR ultrasonic cleaner: HF, 45 kHz, 60 W) abgelöst und dispergiert. An dieser Stelle wurde im Gegensatz zu Reaktionsführung 1 das Produkt nicht geborgen. Das noch heiße Reaktionsgefäß wurde samt dispergiertem Produkt für weitere 24 h in den Ofen gestellt. Erfolgte weitere Kristallisation an der Glaswandung, wurde der Schritt des Dispergierens mit Hilfe des Ultraschallbads wiederholt. Die Reaktion wurde für beendet erklärt, wenn keine weitere Kristallisation auf

der Glaswandung zu erkennen war und das Produkt lediglich auf dem Boden des Reaktionsgefäßes aufzufinden war (Reaktionszeiten von bis zu 96 h). Dieses wurde dann per Zentrifugieren von der abgekühlten Reaktionslösung abgetrennt und mit frischem DMF und Ethanol gewaschen. Das Trocknen fand unter reduziertem Druck stand. Am Ende wurde durch diese Reaktionsführung ein einheitliches Produkt erhalten. Dieses Vorgehen diente auch als Grundlage der bisher beschriebenen DMF-basierten Synthesen anderer Zr-basierter MOFs.

#### 4.7 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv

Das längste in dieser Arbeit eingesetzte Linkermolekül, war eines mit PEPPEP-Linkermotiv.

**PEP(CH<sub>3</sub>)P(CH<sub>3</sub>)EP:** Für die Synthesen wurden zwei verschiedene Reaktionsmischungen angesetzt, welche sich besonders in der Menge des Modulators unterschieden. Zunächst wurde ZrCl<sub>4</sub> (0.040 g; 0.171 mmol; 1 Äq) per Ultraschall in 10 mL DMF gelöst. Anschließend wurde Benzoesäure (0.628 g; 5.144 mmol; 30 Äq) hinzugegeben und ebenfalls per Ultraschall gelöst. Am Ende wurde das Linkermolekül (0.081 g; 0.171 mmol; 1 Äq) hinzugegeben und per Ultraschall gelöst bzw. dispergiert. In einer zweiten Synthese wurden 0.020 g ZrCl<sub>4</sub> (0.086 mmol; 1 Äq), 0.628 g Benzoesäure (5.144 mmol; 60 Äq) und 0.040 g Linkermolekül (0.086 mmol; 1 Äq) in 5 mL DMF eingesetzt. Die Reaktionszeiten werden in Abschnitt 5.7 im Zusammenhang mit den Ergebnissen beschrieben und gleichzeitig diskutiert. Die Synthesemischung wurde, nach dem Erhitzen auf 120 °C im Ofen, nicht mehr mit Ultraschall behandelt. In Vorversuchen von Dr. Andreas Schaate zeigte sich, dass mit diesem Linkermolekül Einkristalle erhalten werden können. Diese sollten nicht durch Ultraschall beschädigt werden. Kristalle für Messungen am Einkristalldiffraktometer wurden direkt aus der Reaktionslösung entnommen. Pulver wurden per Zentrifugieren von der abgekühlten Reaktionslösung abgetrennt und mit frischem DMF und Ethanol gewaschen. Das Trocknen fand unter reduziertem Druck stand.

#### 4.8 Stabilitätstests in Wasser

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Stabilität der verschiedenen Zr-basierten MOFs in Wasser besser zu verstehen. Daher wurden ausgehend von den „klassischen“ Tests, also dem

lagern einer gewissen Menge des MOFs für eine definierte Zeit in Wasser und dem anschließenden messen eines PXRDs, weitere Testverfahren entwickelt. Diese dienen dem Zweck, genauere Einblicke in die Stabilität zu bekommen. Es dient der Übersichtlichkeit, dass hier nicht die einzelnen Tests beschrieben werden. Die Beschreibungen der einzelnen Tests helfen sehr beim Verständnis der Ergebnisse. Daher wird die Durchführung der Tests jeweils an der entsprechenden Stelle in Kapitel 5.8 beschrieben. Für die Tests wurden nur Materialien eingesetzt, welche vorher mit einer Soxhlet-Extraktion gereinigt wurden.

### 4.9 Soxhlet-Extraktion

Wurden Proben für weitere Untersuchungen (z.B. Physisorption oder Wasserstabilitätstest) benötigt, so wurden diese durch eine Soxhlet-Extraktion gereinigt. Der Grund ist, dass in porösen Materialien nach der Synthese nicht definierte Gastmoleküle (z.B. Lösungsmittelreste, Modulatorreste oder Zersetzungsprodukte) vorliegen, welche Einflüsse auf die Eigenschaften haben könnten. Bei der Extraktion befindet sich die Probe in einem Celluloseröhrchen und wird ständig mit frischem Ethanol umspült. Dieser kontinuierliche Prozess ermöglicht einen Austausch der Gastspezies gegen Ethanol. Die Extraktionszeit betrug 24 h.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente vorgestellt und die Synthesen, Strukturen und Eigenschaften der einzelnen Materialien besprochen. Dabei wird die bereits vorgestellte Reihe von Linkermotiven und den entsprechenden MOFs (Abbildung 1) vervollständigt und erläutert, wie Struktur und Interpenetration von Zr-basierten MOFs mit der Länge des Linkermotivs zusammenhängen. Entsprechend dieser Reihe sind auch die Ergebnisse sortiert. Neben der Entwicklung neuer Synthesen werden bekannte Syntheserouten weiterentwickelt und z.B. die Wahl der Zr-Quelle oder des Modulators diskutiert. Weiterhin werden mögliche Gerüstdefekte in interpenetrierten Gerüsten diskutiert und verschiedene Wege zur Überprüfung der Stabilität von Zr-basierten MOFs in Wasser erläutert.

### 5.1 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv

#### 5.1.1 Synthesen in DMF

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ist die das E-Linkermotiv repräsentierende Acetylendicarbonsäure eine relativ reaktive Säure, die sich unter erhöhten Temperaturen zersetzt. Dieses führte bei den hier beschriebenen Synthesen dazu, dass sich Reaktionslösungen mit DMF als Lösungsmittel schon bei Temperaturen von etwa 60 °C deutlich braun verfärbten. Dieses deutet darauf hin, dass Nebenreaktionen in der Reaktionslösung abgelaufen sind. Durch Einsatz von Benzoesäure als Modulator konnte weder mit  $ZrCl_4$  noch mit  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$  als Zr-Quelle ein Produkt erhalten werden. Es liefen also lediglich die erwähnten Nebenreaktionen ab. Synthesen ohne Modulator oder mit Ameisensäure als Modulator führten zur Bildung von weißen Feststoffen, welche aber keine Kristallinität aufwiesen. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus vier DMF-basierten Synthesen sind in im Anhang (Abbildung A1) gezeigt. Aufgrund der Tatsache, dass Synthesen aus Wasser (Abschnitt 5.1.2) erfolgreicher verliefen, wurde die Synthese in DMF nicht weiterverfolgt.

### 5.1.2 Synthesen in Wasser

Inspiziert von bereits bekannten Synthesen des Zr-Fumarat-MOFs in Wasser<sup>[22]</sup> wurden ähnliche Synthesen mit Acetylendicarbonsäure als Linkermolekül durchgeführt. Es wurden vier verschiedene Parametervariationen getestet, um die Möglichkeiten der Synthese eines neuen Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv aus Wasser zu überprüfen. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme für die aus diesen Versuchen erhaltenen Produkte, sind in Abbildung 25 gezeigt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der einzelnen Produkte weisen verschiedene Reflexmuster auf. In den bei 70 °C durchgeführten Reaktionen wurde mit vergleichsweise hohen Modulatorkonzentrationen gearbeitet. Zudem wurden mit Ameisen- und Essigsäure unterschiedliche Modulatoren eingesetzt. Diese Unterschiede können durchaus auch einen Einfluss auf die Phasenbildung haben. Hervorzuheben ist, dass in der Synthese mit 250 Äq Essigsäure ein Reflexmuster erhalten wurde, welches dem des Zr-Fumarat-MOFs ähnelt. Da keine Fumarsäure eingesetzt wurde, ist dieses ein Hinweis dafür, dass in den geheizten Reaktionen erneut die Reaktivität der Acetylendicarbonsäure eine Rolle gespielt haben könnte und möglicherweise Nebenreaktionen an der Dreifachbindung stattgefunden haben. Aus diesen Gründen wurden die geheizten Reaktionen nicht mehr verfolgt und bei Raumtemperatur weitergearbeitet. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus verschiedenen Synthesen bei Raumtemperatur zeigen ein ähnliches Reflexmuster. Das Produkt aus der Synthese mit 70 Äq Ameisensäure als Modulator zeigt eine höhere Kristallinität. Das Produkt aus der Synthese mit Essigsäure zeigt einen kleinen Reflex (in Abbildung 25 markiert), welcher beim Vergleich beider Röntgen-Pulverdiffraktogramme möglicherweise einer Fremdphase zugeordnet werden kann.

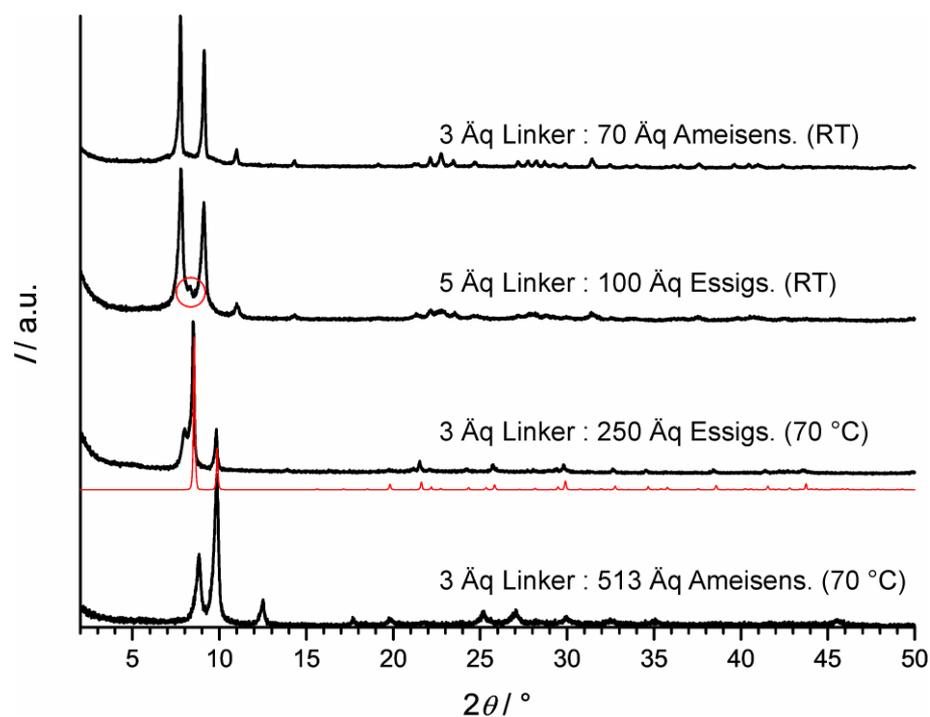


Abbildung 25: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen zum Testen der Möglichkeiten der Synthese eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv. Rotes Röntgen-Pulverdiffraktogramm: Anhand der Literatur<sup>[20]</sup> simuliertes Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Zr-Fumarat-MOFs. Roter Kreis: Reflex, welcher möglicherweise einer Fremdphase zuzuordnen ist.

Aufgrund dieser Ergebnisse und der Tatsache, dass die Synthese mit Ameisensäure als Modulator ähnlich der wasserbasierten Synthese des Zr-Fumarat-MOFs bei Raumtemperatur ist, wurde entschieden, mit diesen Syntheseparametern weiterzuarbeiten und sie zu optimieren. Abbildung 26 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme einer Versuchsreihe mit Variation des Modulatorgehaltes. Es zeigt sich, dass die bereits beobachtete Phase mit zunehmender Modulatormenge nach und nach ausgebildet wird und bei weiterer Erhöhung wieder verschwindet. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden 75 Äq Ameisensäure als Wert für nachfolgende Synthesen festgelegt.

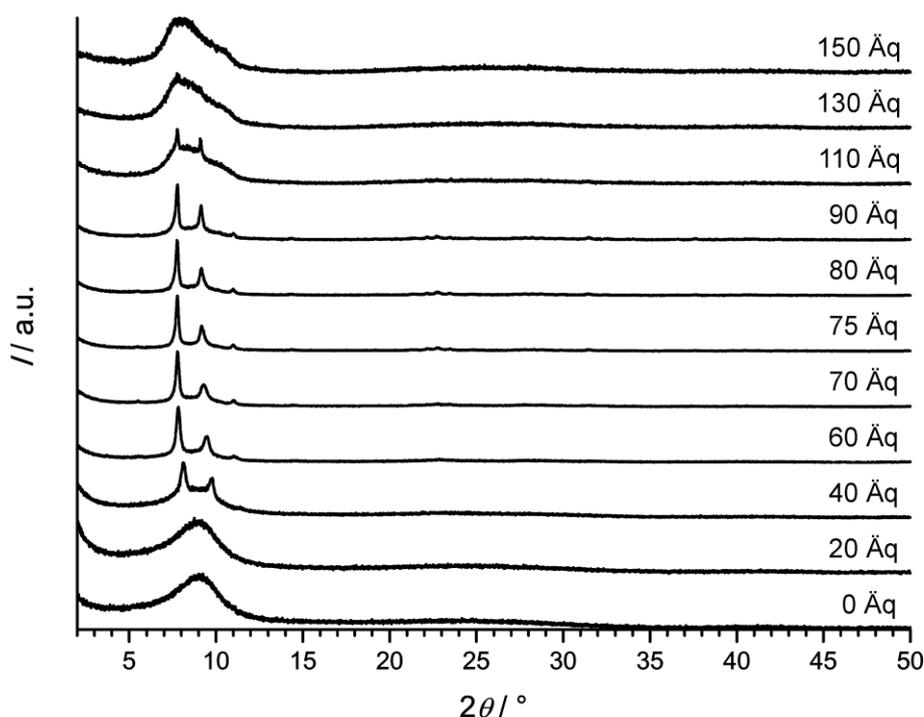


Abbildung 26: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv, durchgeführt mit unterschiedlichen Mengen an Ameisensäure als Modulator.

In Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3 wurden aus den gezeigten Ergebnissen abgeleitete Synthesevorschriften beschrieben. Abbildung 27 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Produkten, die über diese Vorschriften hergestellt wurden. Da bei der ersten Syntheseroute die Trübung schon kurz nach Zugabe des Linkermoleküls einsetzte, schien die Reaktion wenig kontrollierbar und die Kristallinität war nicht gut reproduzierbar. Möglicherweise ist die Synthese durch das schnelle Einsetzen der Trübung störungsanfälliger. Da die Synthese bei Raumtemperatur stattfindet, könnten schon kleine Temperaturunterschiede zu Beginn der Reaktion, aber zum Beispiel auch unterschiedliche Geschwindigkeiten in der Ansetzung der Synthese einen Einfluss haben. Um die Synthese zu optimieren wurde eine mögliche alternative Syntheseroute entwickelt (Abschnitt 4.1.3). Hierbei setzte die Trübung, durch die Kühlung der Reaktion, nicht sofort ein und es wurden zwei Aufarbeitungsschritte durchgeführt. Aus dem ersten Aufarbeitungsschritt nach 60 Minuten wurde eine nicht kristalline Phase erhalten. Ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A2 im Anhang gezeigt. Möglicherweise bildet sich diese nicht kristalline Phase in beiden Syntheserouten aus. Wird sie nicht entfernt, dient sie möglicherweise als eine Art Vorstufe, welche im weiteren Reaktionsverlauf eine kristalline Ordnung ausbildet oder als Kristallkeim Einfluss auf die weitere Reaktion hat. Durch das Entfernen dieser Phase zu Beginn der Reaktion bildet sich das Produkt im zweiten Reaktionsschritt der

alternativen Syntheseroute langsamer aus. Möglicherweise führt das zu einer besseren Kontrolle der Synthese und Reproduzierbarkeit der Kristallinität.

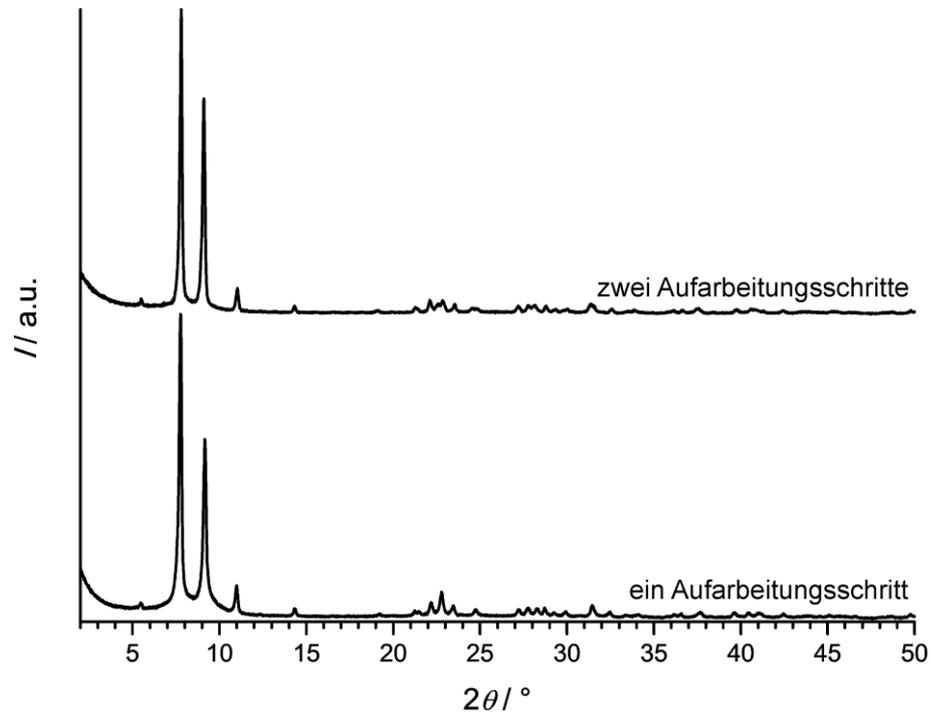


Abbildung 27: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv, hergestellt über einen bzw. zwei Aufarbeitungsschritte. Unterschiede im Reflexmuster werden in Abschnitt 5.1.3 diskutiert.

Abbildung 28 zeigt eine REM-Aufnahme des kristallinen Produkts einer Synthese, welche mit zwei Aufarbeitungsschritten durchgeführt wurde. Es lassen sich keine einzelnen Partikel mit definierter Form erkennen. Es sind lediglich große Aggregate zu erkennen, die aus kleinen einzelnen Partikeln bestehen.

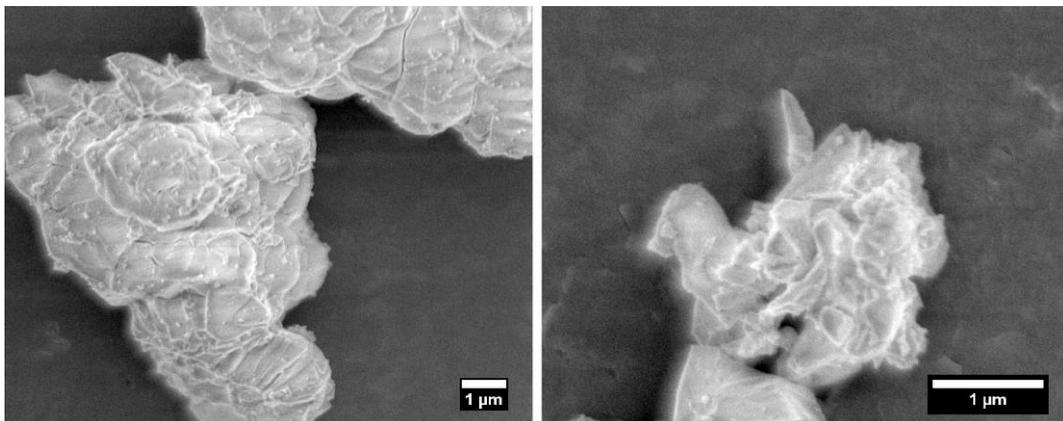


Abbildung 28: REM-Aufnahmen des Produkts einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

### 5.1.3 Struktur des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm dieser neuen Phase konnte nicht mit denen bekannter Zr-basierter MOFs in Einklang gebracht werden. Es handelt sich somit höchstwahrscheinlich um eine neue Struktur. Da von dem Material keine Einkristalle erhalten wurden, wurde ein Strukturmodell eines neuen Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv mit Hilfe von Simulationen entwickelt. Die Simulationen wurden von Dr. Fabian Kempf durchgeführt. Da die Acetylendicarbonsäure, wie in den vorherigen Abschnitten erwähnt, sehr reaktiv ist, wurde zur Überprüfung der Anwesenheit von Dreifachbindungen, ein Raman-Spektrum des Produkts aufgenommen. Abbildung 29 zeigt das entsprechende Raman-Spektrum. Beim Vergleich mit einem Literaturspektrum<sup>[61]</sup> ist zu erkennen, dass die Bande bei  $2238\text{ cm}^{-1}$  der Dreifachbindung zugeordnet werden kann. Die Dreifachbindungen sind also wohl in dieser neuen Verbindung vorhanden. Die Banden bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  und  $1422\text{ cm}^{-1}$  passen auch zum Literaturspektrum. Sie könnten aber auch dem Modulator Ameisensäure<sup>[62]</sup> zugeordnet werden. Der Modulator wurde für diese Analysen aus Gründen der Stabilität des Materials (Abschnitt 5.1.5) nicht restlos (z.B. über eine Soxhlet-Extraktion) entfernt und war sehr wahrscheinlich noch im Material vorhanden. Anhand dieses Raman-Spektrums kann gesagt werden, dass Dreifachbindungen im synthetisierten Material vorhanden sind und somit Acetylendicarbonsäure als Linkermolekül eingebaut werden konnte.

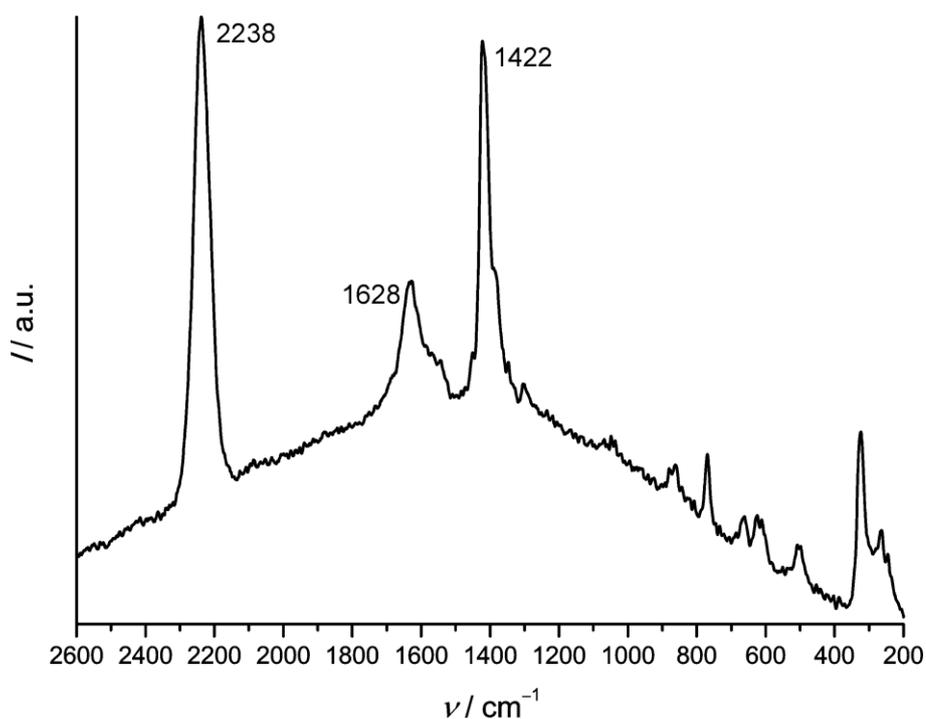


Abbildung 29: Raman-Spektrum des Produkts einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

Zur Entwicklung eines ersten möglichen Strukturmodells wurde eine Indizierung eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms dieser neuen Phase durchgeführt (Abbildung 30). Diese ergab, dass es sich bei dieser neuen Phase um ein tetragonales Kristallsystem mit den Gitterparametern  $a = b = 16.021 \text{ \AA}$  und  $c = 12.174 \text{ \AA}$  sowie einem Zellvolumen  $V = 3124.5 \text{ \AA}^3$  handelt.

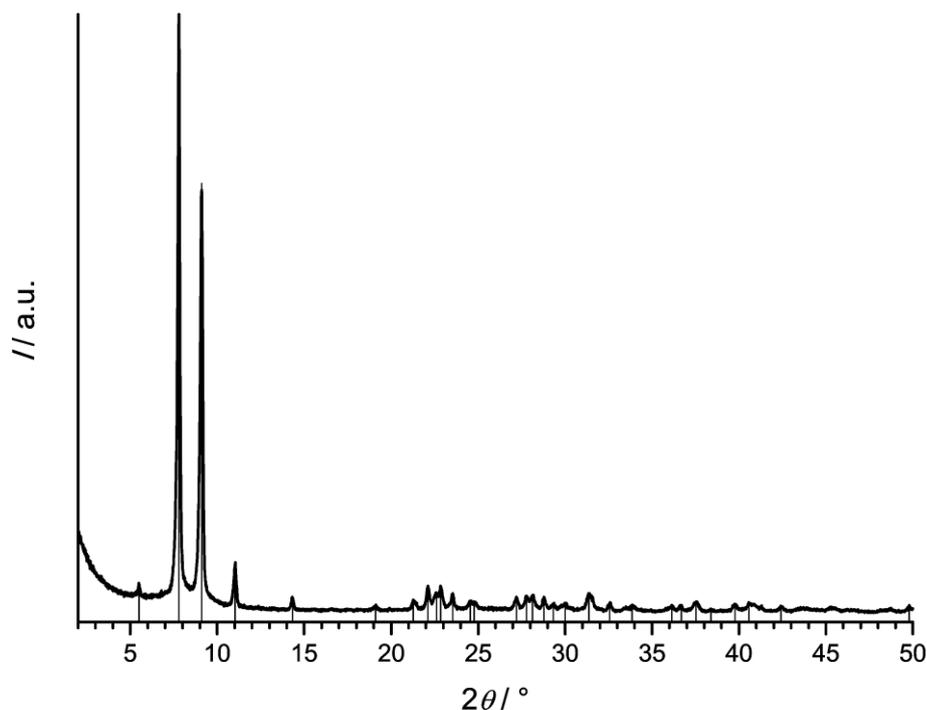


Abbildung 30: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv und indizierte Reflexe (schwarze Balken).

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde das Modell einer möglichen Struktur aufgebaut (Abbildung 31). Dieses Modell enthält acht IBUs auf den Ecken einer Elementarzelle mit entsprechenden Gitterkonstanten (Abbildung 31a). Für eine sinnvolle Konnektivität durch das Linkermolekül Acetylendicarbonsäure muss in der Mitte der Zelle eine weitere IBU platziert werden (Abbildung 31b). Mit Hilfe der Software Materials Studio 8.0 konnte bestimmt werden, dass das vorliegende Reflexmuster einem tetragonal primitiven System entspricht. In einem tetragonal innenzentrierten Gitter wären einige der vorliegenden Reflexe verboten. In einem tetragonal primitiven Gitter muss demgemäß die IBU im Zentrum anders orientiert sein als die IBUs auf den Ecken (Abbildung 31c). In der gezeigten Anordnung der IBUs ist es möglich, diese mit acht Linkermolekülen zu verbinden (Abbildung 31d). Die übrigen vier Koordinationsstellen einer IBU sind in diesem Modell durch den Modulator Ameisensäure besetzt. Zr-basierte MOFs, deren IBUs nicht durch zwölf Linkermoleküle verbunden sind und bei denen vakante Koordinationsstellen teilweise durch Modulatoren besetzt werden, was zur Bildung neuer Strukturen

führt, sind in der Literatur bereits bekannt.<sup>[63]</sup> Mit MIP-204 wurde eine ebenfalls tetragonale und sehr ähnliche Struktur eines Zr-basierten MOFs mit Bernsteinsäure als Linker beschrieben.<sup>[64]</sup> Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen deutliche Unterschiede zu den hier gezeigten. Wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, haben aber schon kleine Änderungen der Struktur einen großen Einfluss auf die Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Daher ist dieser Befund nicht sehr überraschend.

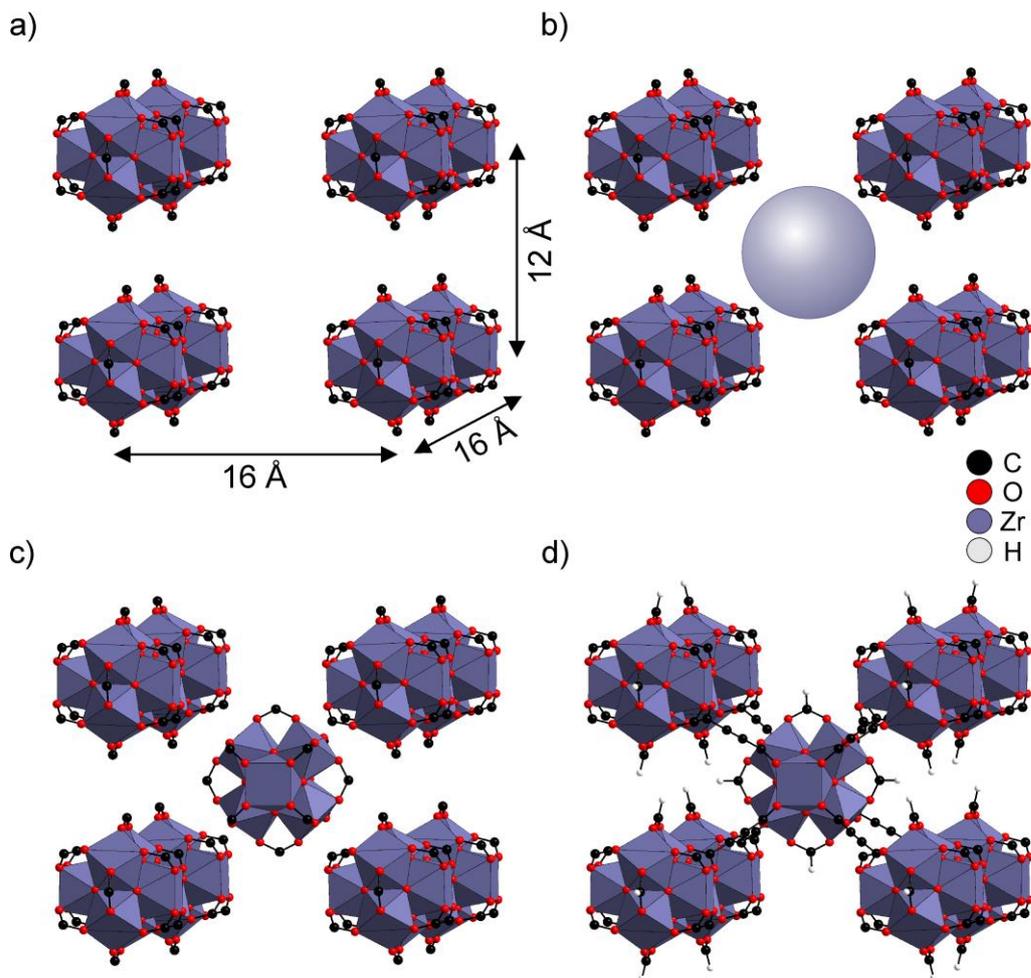


Abbildung 31: Simulierter Strukturvorschlag eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv: a) Tetragonale Anordnung von acht IBUs mit Angabe der ungefähren Gitterkonstanten. b) Tetragonale Anordnung von acht IBUs mit einer Kugel im Zentrum, welche die Position der für eine sinnvolle Konnektivität notwendigen IBU anzeigt. c) Tetragonale Anordnung von acht IBUs mit einer anders orientierten IBU im Zentrum. Eine solche Orientierung ist für eine tetragonal primitive Elementarzelle notwendig. d) Durch Acetylendicarboxylat-Einheiten verbundene IBUs. An jede IBU koordinieren acht Linkermoleküle. Vakante Koordinationsstellen werden durch den Modulator Ameisensäure besetzt.

In Abbildung 32a ist dargestellt, dass die koordinierenden Modulatoren in dem simulierten Strukturvorschlag entlang der *c*-Achse leicht gekippt sind. Dieses hat zur Folge, dass

die IBUs leicht gekippt oder verzerrt vorliegen. Mögliche Gründe hierfür könnten sterische Hinderungen sein, da sich die Modulatoren an den IBUs in  $c$ -Richtung recht nahekommen. Leicht gekippte IBUs sind auch aus der Struktur des Zr-Fumarat-MOFs bekannt.<sup>[20]</sup> Der simulierte Strukturvorschlag besitzt die Raumgruppe  $P4_2/nm$  (138), hat die Gitterkonstanten  $a = b = 22.6622 \text{ \AA}$  und  $c = 12.1668 \text{ \AA}$  und ein Zellvolumen von  $V = 6248.6 \text{ \AA}^3$ . Die Werte für die Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  resultieren daraus, dass die Elementarzelle des simulierten Strukturvorschlags mit einer definierten Raumgruppe nicht, wie anfangs aufgebaut, von einer IBU zur nächsten reicht, sondern von Porenmitte, in deren Zentren Moleküle der Ameisensäure reichen, zur nächsten identischen Porenmitte (Abbildung 32b). Die vorher gesetzten Abstände der IBUs bleiben aber unverändert. Die Strukturdatei des Modells befindet sich im Anhang 8.2.1 dieser Arbeit.

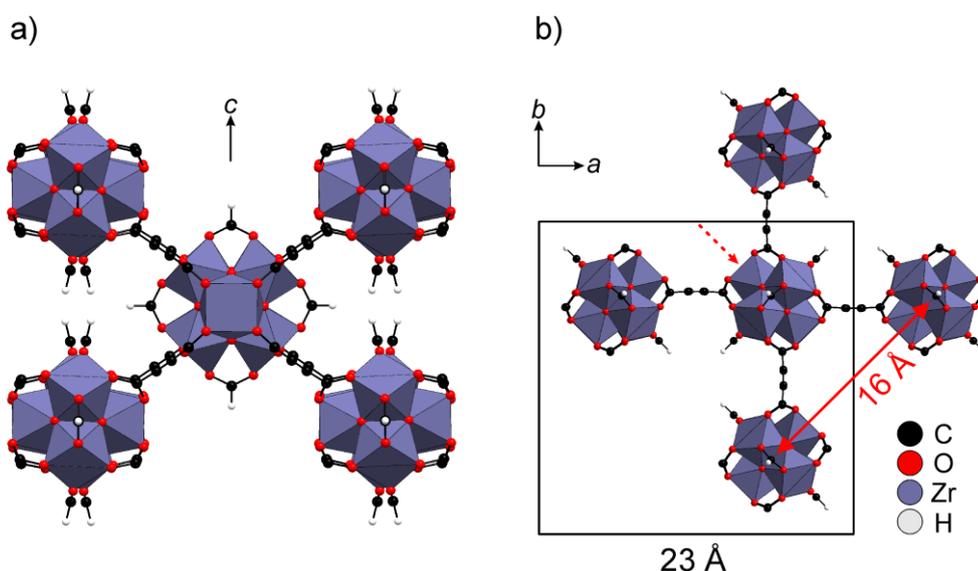


Abbildung 32: a) Darstellung des tetragonalen Strukturvorschlags mit Blick auf die Modulatormoleküle und IBUs, welche in  $c$ -Richtung leicht gekippt oder verzerrt vorliegen. b) Blick auf die  $a$ - und  $b$ -Achse (der rot gestrichelte Pfeil zeigt die Blickrichtung in Abbildung 32a an) zur Darstellung der unterschiedlichen Elementarzellen.

Ein Vergleich eines gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit einem aus diesem Strukturvorschlag simulierten zeigt, dass der Strukturvorschlag zu einer relativ guten Übereinstimmung der Reflexmuster führt. Der Strukturvorschlag scheint somit ein erstes vernünftiges Modell der Struktur dieser Verbindung zu sein.

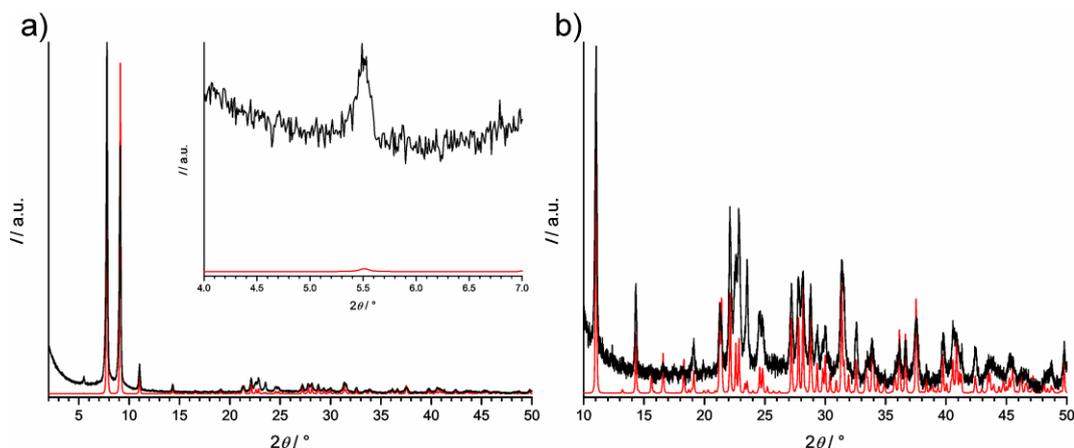


Abbildung 33: Vergleich eines experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms (schwarz) des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv und einem aus dem beschriebenen tetragonalen Strukturvorschlag simulierten (rot). a) Gesamtes Röntgen-Pulverdiffraktogramm und ein Ausschnitt mit Fokus auf den Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von  $5.5^\circ$ . b) Vergrößerung des Bereichs von  $10^\circ$  bis  $50^\circ$ .

Wie in Abschnitt 5.1.2 bereits erwähnt, existieren in höheren Winkelbereichen kleine Unterschiede in den Reflexmustern einzelner Proben. Diese sind in Abbildung 34 nochmals detailliert dargestellt. Die beiden experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Abbildung 34a lassen sich auch in der Raumgruppe  $P4_2/ncm$  (138) mit Gitterkonstanten im Bereich des oben gezeigten Strukturmodells indizieren. Werden die Gitterkonstanten des simulierten Strukturvorschlag an diese Ergebnisse angepasst und erneut ein theoretisches Röntgen-Pulverdiffraktogramm berechnet, wird deutlich, dass die leichten Unterschiede in den Reflexmustern wahrscheinlich aus Differenzen in den Gitterkonstanten resultieren und nicht auf unterschiedliche Phasen hindeuten.

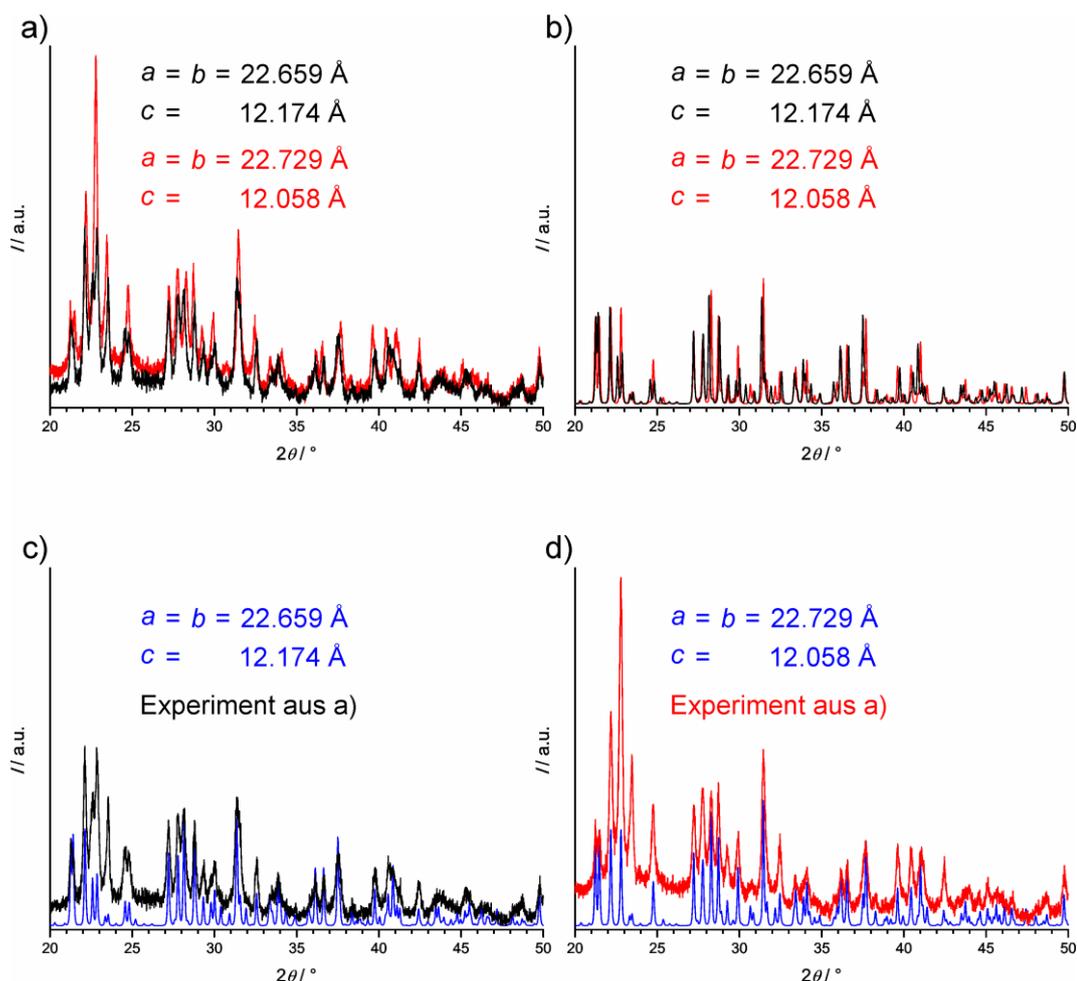


Abbildung 34: Vergleich von experimentellen und simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv im Beugungswinkelbereich von  $20^\circ$  bis  $50^\circ$   $2\theta$ . a) Zwei experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramme und die jeweils aus Indizierungen in der Raumgruppe  $P4_2/nm$  (138) erhaltenen Gitterkonstanten. b) Zwei aus dem beschriebenen Strukturvorschlag mit den Gitterkonstanten aus a) simulierte Röntgen-Pulverdiffraktogramme. c) und d) Vergleich der simulierten mit den entsprechenden experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen.

Während der Simulationen wurde noch ein zweiter pseudotetragonaler Strukturvorschlag erhalten, welcher sich energetisch mit ca. 1116 kcal/mol nur um 2 kcal/mol kaum vom oben beschriebenen tetragonalen (ca. 1118 kcal/mol) unterscheidet. Dieser weist die Raumgruppe  $C2/c$  (15) auf ( $a = b = 22.6962$  Å,  $c = 12.0063$  Å,  $V = 6184.7$  Å<sup>3</sup>). Das Modell ist in Abbildung 35 dargestellt. Die IBUs oder Modulatoren sind in diesem Fall anders gekippt. Die in Blickrichtung hintereinanderliegenden IBUS sind nicht, wie im obigen Strukturvorschlag, gegeneinander, sondern gleich gekippt. Wird von diesem Strukturvorschlag ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm simuliert, stimmen die Reflexpositionen ebenfalls relativ gut mit experimentellen Daten überein. Die Strukturdatei dieses Modells befindet sich im Anhang 8.2.2 dieser Arbeit.

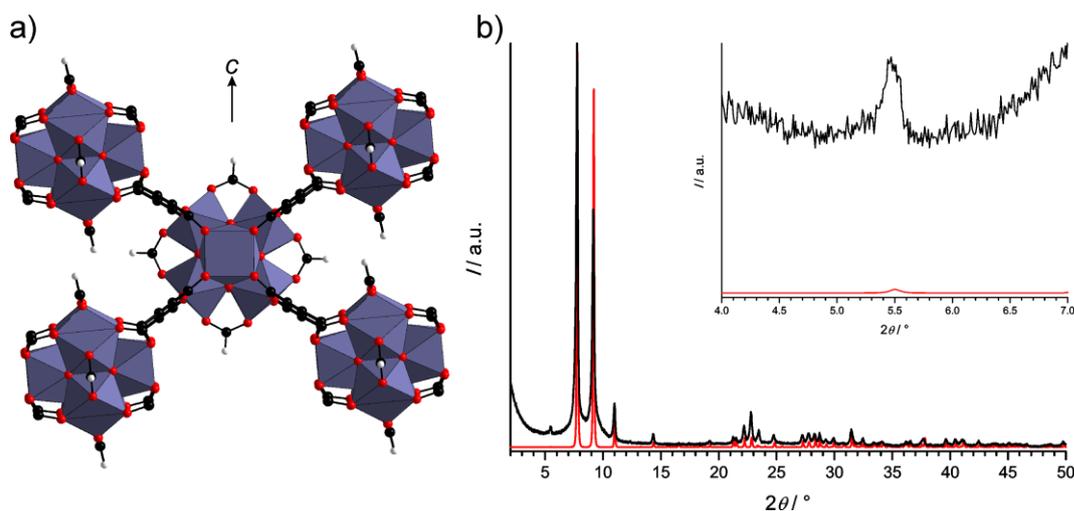


Abbildung 35: a) Darstellung des monoklinen (pseudotetragonalen) Strukturmodells mit Blick auf die Modulatormoleküle und IBUs, welche in  $c$ -Richtung leicht gekippt oder verzerrt vorliegen. b) Vergleich eines simulierten mit dem experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramm.

Insgesamt wurde somit ein erster Strukturvorschlag für diese Phase entwickelt. Es ließen sich die grundsätzlichen Positionen der IBUs herleiten. Diese liegen gekippt vor und nicht besetzte Koordinationstellen sind mit Modulatormolekülen besetzt. Für weitere Verbesserungen des Modells (genauere Orientierungen oder Verkippungen der IBUs und Modulatoren) oder eine genaue Lösung der Struktur wäre zunächst eine weitere Optimierung der experimentellen Ergebnisse notwendig. Um Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit einer geringeren Breite der Reflexe oder mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wären weitere Optimierungen der Syntheseparameter notwendig. So wären unter anderem auch Vergleiche der relativen Reflexintensitäten von simulierten und experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen oder eine Rietveld-Verfeinerung möglich.

#### 5.1.4 Physisorption

Durch die Orientierungen der IBUs entstehen zwei unterschiedlich große Poren. Abbildung 36 zeigt die Struktur entlang der  $c$ -Achse. Hierbei wird deutlich, dass kanalartige Poren entlang dieser Richtung vorliegen. Sie unterscheiden sich dadurch, dass in eine Pore Ameisensäuremoleküle hineinragen, welche als Modulatoren die vakanten Koordinationsplätze an den IBUs besetzen, und in die andere Pore, wegen der verschiedenen Orientierungen der IBUs, nicht. Daher haben die Poren mit etwa  $4 \text{ \AA}$  und  $8 \text{ \AA}$  zwei unterschiedliche Durchmesser. Da es sich um einen Strukturvorschlag handelt und nicht um eine genaue Lösung, sind diese Werte abgeschätzt.

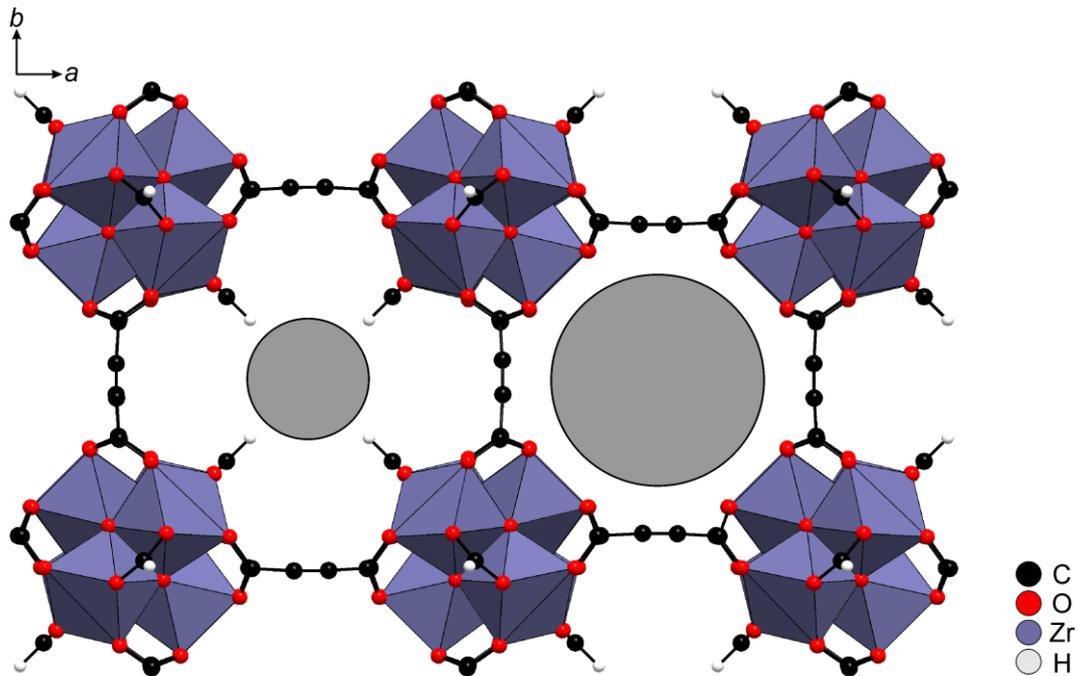


Abbildung 36: Darstellung der zwei kanalartigen Poren im tetragonalen Strukturvorschlag des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

In Abbildung 37 sind zwei mit Argon gemessene Physisorptionsisothermen zweier Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv dargestellt. Beide Isothermen zeigen einen steilen Anstieg im niedrigen Druckbereich (Typ-I-Isotherme). Die Verbindung ist somit mikroporös. Die BET-Oberflächen und Porenvolumina für beide Messungen sind in Tabelle 4 gezeigt. Die Porenvolumina wurden wegen des starken Anstiegs der Messung von Probe 1 am Ende bei einem Relativdruck von 0.9 bestimmt. Es wird deutlich, dass die Porenvolumina für beide Proben ähnlich sind.

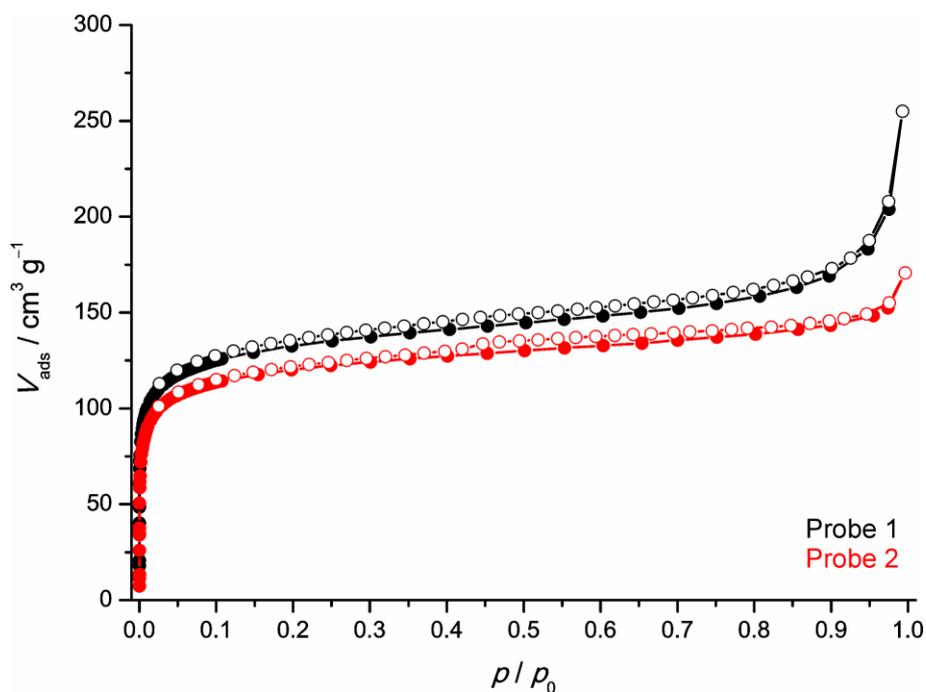


Abbildung 37: Argon-Physisorptionsisothermen zweier Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

Tabelle 4: BET-Oberflächen und Porenvolumina zweier Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

Probe	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
1	430	0.22
2	400	0.18

Da diese neue Verbindung, wie in Abschnitt 5.1.5 genauer diskutiert wird, nur eine geringe Stabilität aufweist, wurden die Proben vor der Messung nur für etwa fünf Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum aktiviert. Da diese Bedingungen unter Umständen nicht ausreichen, um ein Material komplett zu aktivieren, werden an dieser Stelle zwei Proben diskutiert. In Abbildung 38 sind weiterhin Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Materialien nach den Physisorptionsmessungen gezeigt. Es wird deutlich, dass sich die Kristallinität des Materials während einer Messung verändern kann. Aufgrund dieser Tatsache und der vorsichtigen Aktivierung der Probe sollten diese Werte nicht als absolut angesehen werden. Die Messungen zeigen mit den reproduzierbaren Werten trotzdem, dass es sich bei dieser neuen Verbindung um eine poröse Substanz handelt.

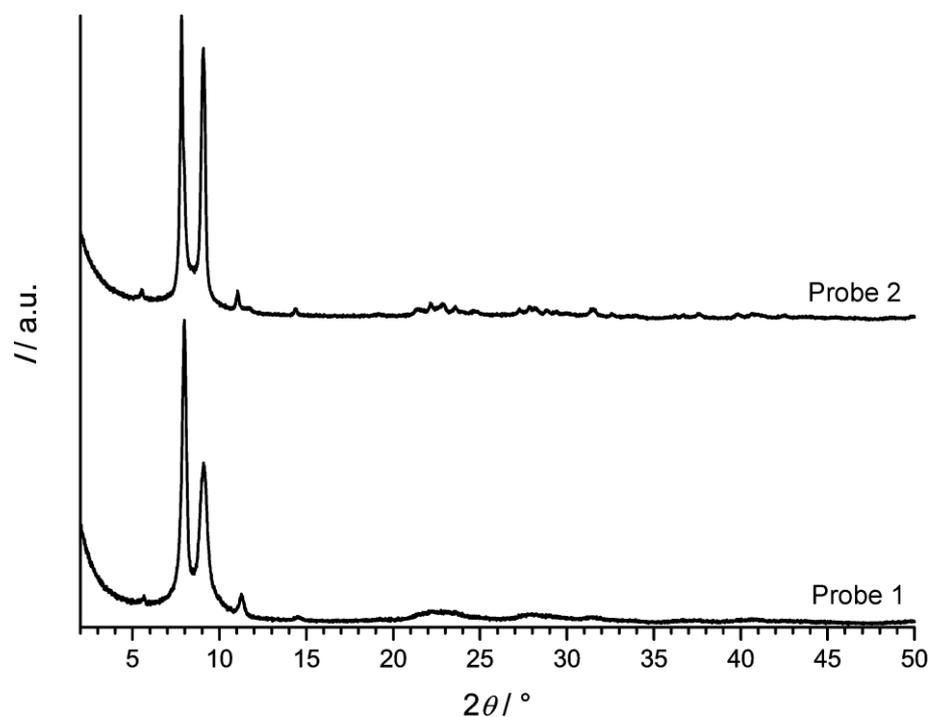


Abbildung 38: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der zwei Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv nach den Physisorptionsmessungen.

### 5.1.5 Stabilität

Material des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv wurde zunächst mittels Thermogravimetrie bezüglich der thermischen Stabilität überprüft (Abbildung 39). Es wird deutlich, dass sich die Bereiche des Entfernens von Gastmolekülen aus dem Porensystem und der Zersetzung des Gerüsts überlagern. Dieses war wegen der bereits erwähnten geringen Stabilität des Linkermoleküls Acetylendicarbonsäure zu erwarten. Ein beginnender deutlicher Abfall der Masse ist schon knapp unter 100 °C zu verzeichnen. Das Material scheint somit eine im Vergleich zu anderen Zr-basierten MOFs geringe thermische Stabilität aufzuweisen. Eine Probe, welche die Zusammensetzung des Strukturvorschlags hätte, müsste eine Restmasse von 56%  $\text{ZrO}_2$  aufweisen. Die hier gemessene Probe weist eine Restmasse von 44% auf. Für eine Probe mit entsprechender Zusammensetzung würde dieses einem Gastanteil von 20% entsprechen. Für eine an der Luft getrocknete Probe ist dieses ein theoretisch möglicher Wert. Analog zu Messungen des Zr-Fumarat-MOFs<sup>[20]</sup> ist auch in dieser Messung eine letzte Stufe bei ca. 600 °C zu erkennen. Diese entspricht möglicherweise der Abspaltung von Carboxylatgruppen von den IBUs und der endgültigen Bildung von  $\text{ZrO}_2$ . Hier wäre es interessant eine Kontrollierte thermische Zersetzung der Proben durchzuführen, um Hinweise über die vorliegende Spezies zu erhalten.

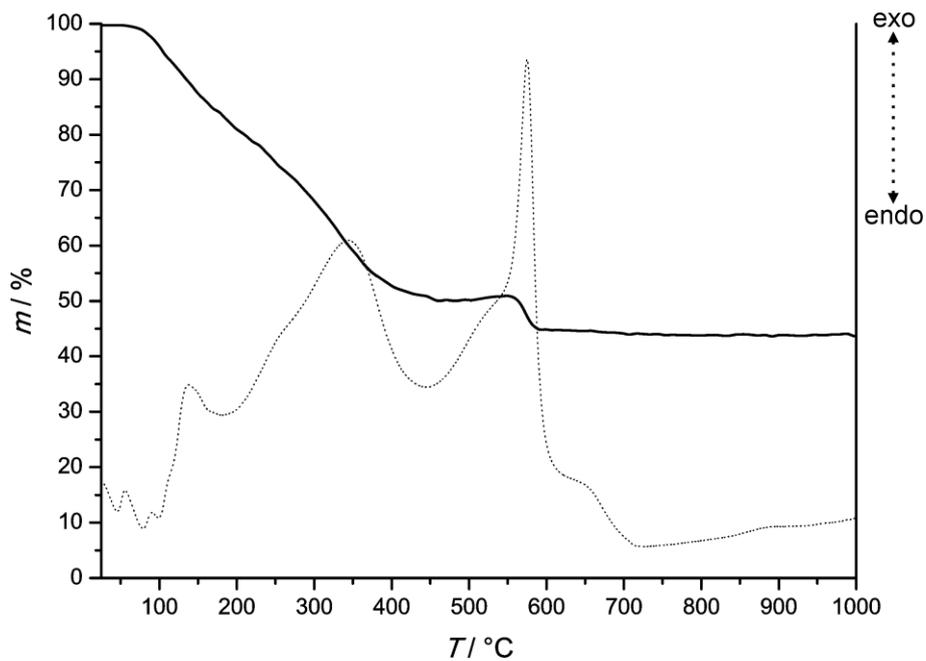


Abbildung 39: Thermogravimetrische Analyse des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv (gepunktet: DTA).

Abbildung 40 zeigt Teile einer Probe, welche für 1 h bei verschiedenen Temperaturen an Luftatmosphäre gelagert wurden. Es wird eine zunehmende Verfärbung der Proben deutlich. Dieses deutet eine Veränderung bzw. eine mögliche Zersetzung des Materials, schon bei geringen Temperaturen, an. Der Teil der Probe, welcher bei 150 °C gelagert wurde, zeigte eine deutlich gelbe Verfärbung. In Abbildung 41 sind die entsprechenden Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser Proben dargestellt. Schon bei 50 °C werden deutliche Veränderungen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sichtbar, welche bis 150 °C stark zunehmen. Die Ergebnisse unterstreichen die geringe thermische Stabilität des durch die beschriebenen Strategien hergestellten Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

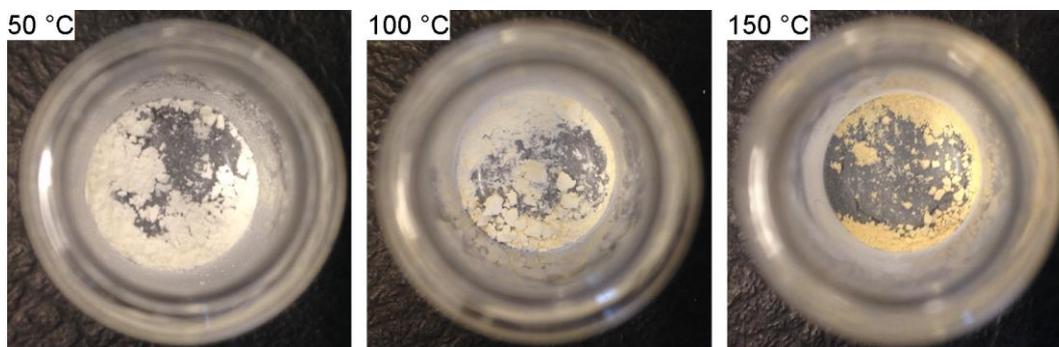


Abbildung 40: Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv, welche für 1 h bei verschiedenen Temperaturen (50 °C, 100 °C und 150 °C) gelagert wurden.

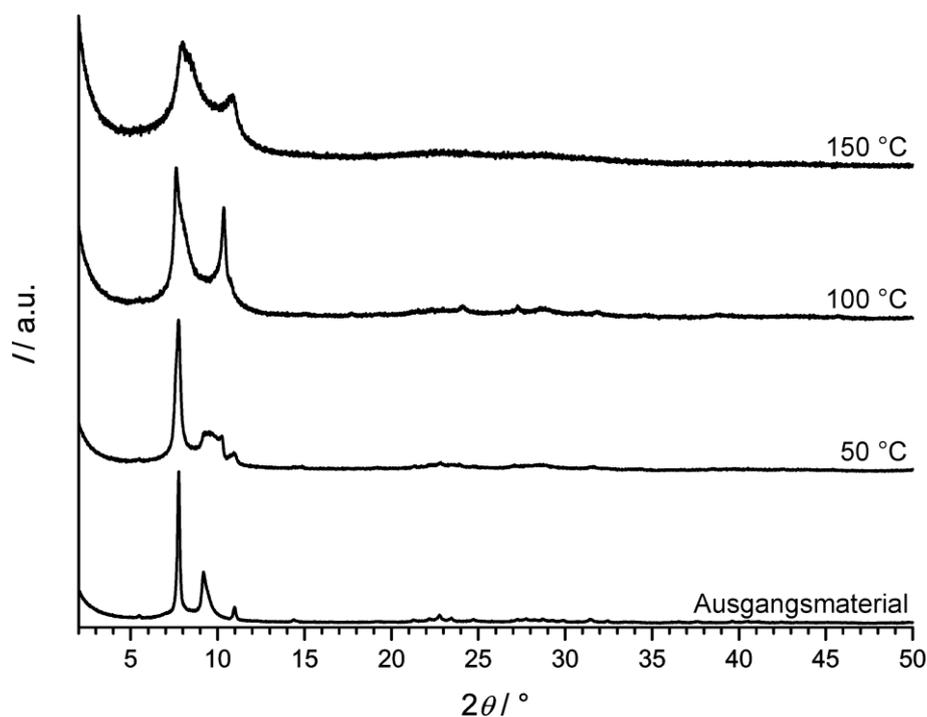


Abbildung 41: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv, welche für 1 h bei verschiedenen Temperaturen (50 °C, 100 °C und 150 °C) gelagert wurden.

Um die Aussagekraft thermogravimetrischer Messungen zu erhöhen, wäre es sinnvoll ein Material herzustellen, welches möglichst wenig Gäste enthält. Es wäre dann möglich einen genaueren Zersetzungspunkt zu bestimmen. Abbildung 42 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme von zwei Proben. Eine wurde für 24 h einer Soxhlet-Extraktion mit Ethanol unterzogen und die andere für 24 h im Vakuum gelagert. Wie bereits in Abschnitt 5.1.4 erwähnt, haben sich die Proben bereits während der Physisorptionsmessungen teilweise verändert. Da das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Probe, welche für 24 h im Vakuum gelagert wurde, deutliche Veränderungen aufzeigt, scheint geringe Stabilität im Vakuum vorzuliegen. Möglicherweise ist der Erhalt der Struktur stark vom Gastgehalt in den Poren abhängig. Im Strukturvorschlag (Abschnitt 5.1.3) besetzen die Anionen der Ameisensäure die vakanten Koordinationsplätze an den IBUs. Werden diese Modulatoren oder andere Gäste im Vakuum entfernt, führt dieses gegebenenfalls zu einer partiellen Veränderung oder Zerstörung der Struktur, die möglicherweise auch durch unterschiedlich gekippte oder orientierte IBUs eine gewisse Flexibilität aufweist. Eine Soxhlet-Extraktion mit Ethanol führte ebenfalls zu deutlichen Veränderungen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Beide Methoden scheinen daher nicht für eine Aufreinigung dieses instabilen Zr-basierten MOFs in Frage zu kommen.

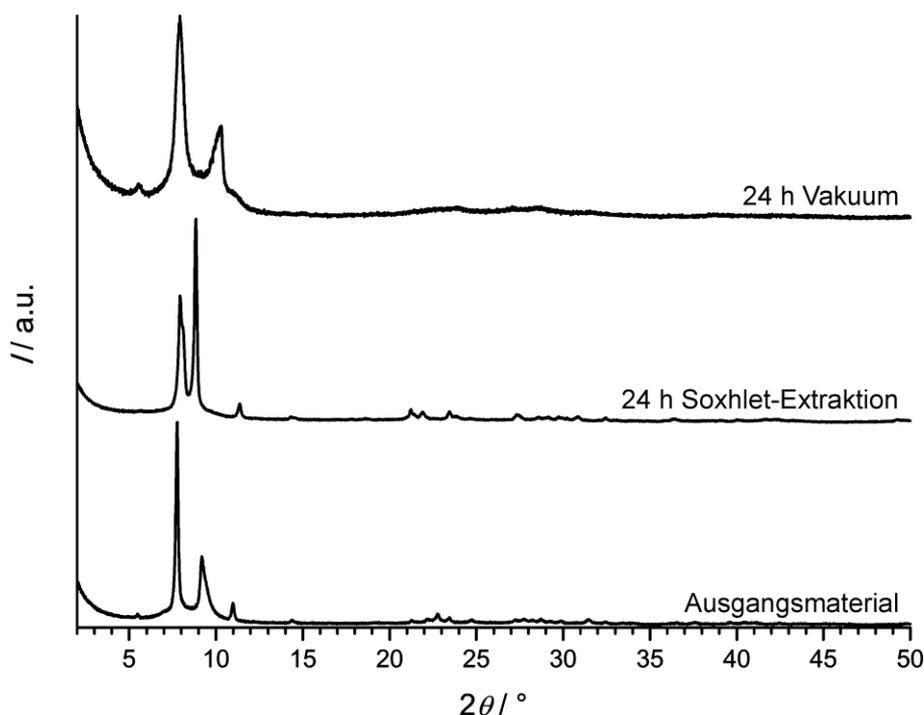


Abbildung 42: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv, welche für 24 h einer Soxhlet-Extraktion unterzogen (mitte) bzw. im Vakuum gelagert wurden (oben).

### 5.1.6 Synthesen mit Essigsäure als Modulator

Um die Möglichkeiten zu überprüfen, andere Modulatoren einzusetzen, wurden einige Versuche mit Essigsäure durchgeführt. Da die Trübung bis zum ersten Aufarbeitungsschritt langsamer eintrat, wurden die Reaktionen erst nach 24 h zum ersten Mal aufgearbeitet. Abbildung 43 zeigt die entsprechenden Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Es wird deutlich, dass mit 75 Äq Essigsäure bereits nach dem ersten Aufarbeitungsschritt ein Material vorliegt, welches ein Reflexmuster aufweist, das an die Proben, welche mit Ameisensäure hergestellt wurden, erinnert. Aber sowohl nach dem ersten als auch nach dem zweiten Aufarbeitungsschritt liegen Materialien mit einer geringen Kristallinität vor. Beim Einsatz von 150 Äq Essigsäure ist die Kristallinität noch geringer. Insgesamt scheint die Synthese mit Essigsäure schwieriger. Im Strukturvorschlag (Abschnitt 5.1.3) kommen sich die Modulatoren in *c*-Richtung recht nahe. Sterische Abstoßungen sind mit Essigsäure möglicherweise verstärkt und können so zu einer geringeren Kristallinität und erschwerten Synthese dieser neuen Phase führen.

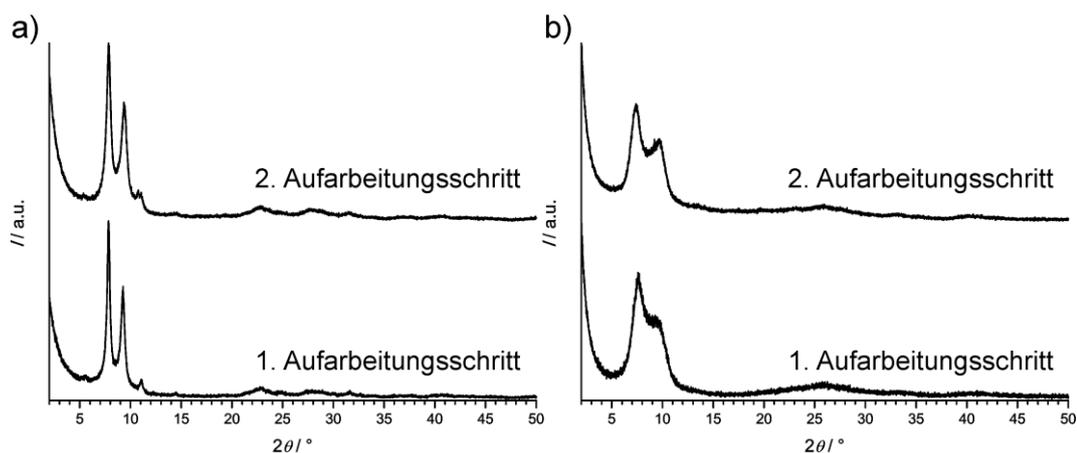


Abbildung 43: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Proben des Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv, die über zwei Aufarbeitungsschritte mit verschiedenen Äquivalenten Essigsäure als Modulator hergestellt wurden: a) 75 Å b) 150 Å.

### 5.1.7 Kurzzusammenfassung Zr-basierten MOF mit E-Linkermotiv

Während Synthesen mit DMF als Lösungsmittel erfolglos verliefen, konnte mit Hilfe einer wasserbasierten Synthesestrategie und dem Einsatz von Ameisensäure als Modulator eine neue poröse Verbindung hergestellt werden. Da die entwickelte Synthesestrategie keine Einkristalle lieferte, wurde unter der Annahme, dass es sich dabei um eine MOF-Struktur handelt, ein erster tetragonaler Strukturvorschlag simuliert. Simulierte Röntgen-Pulverdiffraktogramme stimmen dabei gut mit den experimentellen überein. Verbliebene Fragen bezüglich der Struktur bedürften zunächst einer weiteren Entwicklung und Optimierung der Synthesestrategie. Die neue Verbindung weist eine vergleichsweise geringe Stabilität auf und scheint sich bereits bei Temperaturen von unter 100 °C zu verändern oder zu zersetzen. Da als Linker die relativ instabile Acetylendicarbonsäure vorliegt, ist die geringe Stabilität dieser neuen Verbindung nicht überraschend. Es kann gesagt werden, dass dieser kürzeste Linker in der Reihe der bereits vorgestellten Linkermotive (siehe Abbildung 44) nicht die bereits bekannte UiO-Struktur (*fcc*-Topologie) bildet, möglicherweise aus sterischen oder stabilitätsbedingten Gründen.

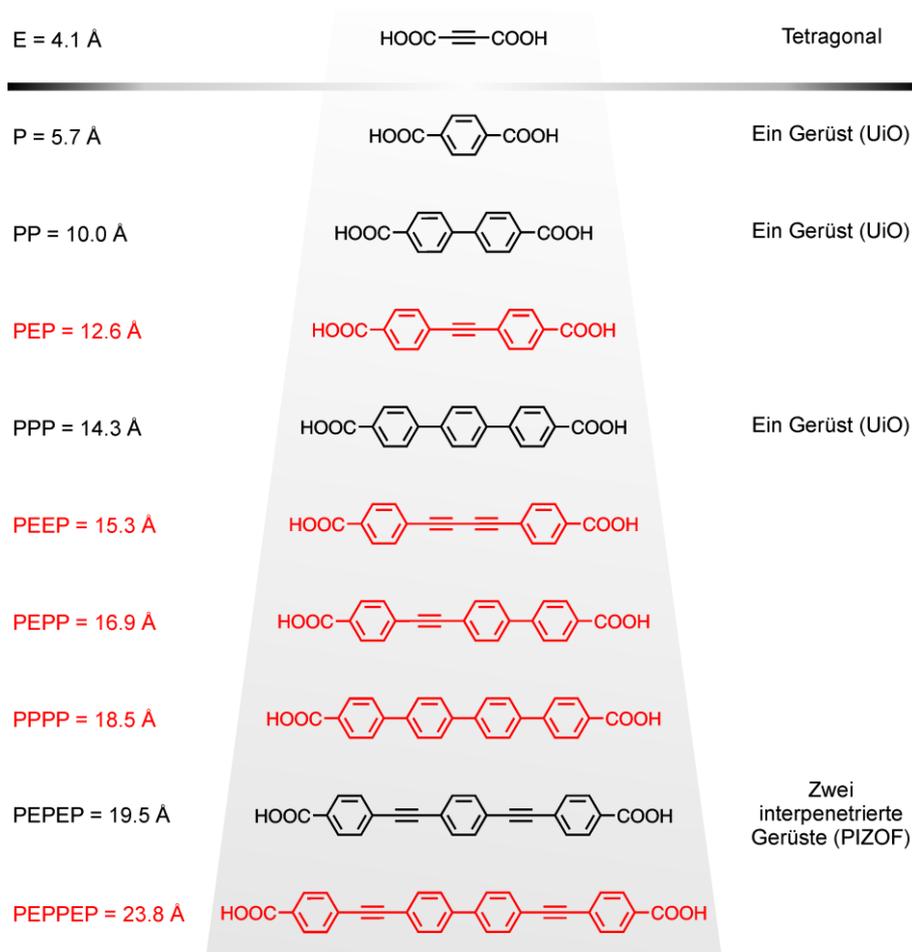


Abbildung 44: Übersicht der Linkermotive (nur das Rückgrat ohne Substituenten, nach Länge sortiert), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Länge gibt den Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in den Carboxylatgruppen an. Das kürzeste Linkermolekül mit E-Linkermotiv wird als neue Verbindung mit tetragonaler Struktur eingeordnet.

## 5.2 Synthese von Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv

Da zu Beginn dieser Arbeit die Zr-basierten MOFs mit P-, PP- und PPP-Linkermotiv bereits als UiO-66 bis -68 bekannt waren, soll an dieser Stelle die Synthese von Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv diskutiert werden. Dieses Linkermotiv liegt, sortiert nach der Länge des Linkermotivs, zwischen dem PP- und dem PPP-Linkermotiv und müsste erwartungsgemäß die bereits bekannte Struktur der UiO-MOFs ausbilden. Es wurden die in Abbildung 45 gezeigten Linker eingesetzt.

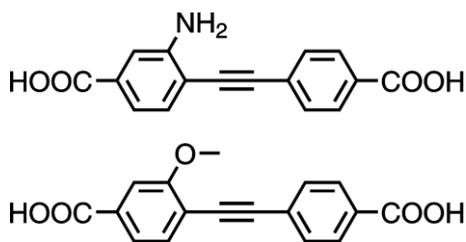


Abbildung 45: Eingesetzte Linkermoleküle mit PEP-Linkermotiv.

### 5.2.1 Zr-P(NH<sub>2</sub>)EP-MOF

Aus der Literatur ist bekannt, dass für eine erfolgreiche Synthese des MOFs UiO-66-NH<sub>2</sub> die Zugabe von zusätzlichem Wasser benötigt wird.<sup>[19]</sup> Da das hier eingesetzte Linkermolekül ebenfalls eine NH<sub>2</sub>-Gruppe trägt, wurde ZrOCl<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O eingesetzt und somit Wasser in die Synthese eingebracht. Abbildung 46 zeigt das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Dieses lässt sich in der Raumgruppe *Fm-3m* mit den Gitterkonstanten  $a = b = c = 30.3969(14) \text{ \AA}$  und dem Zellvolumen  $V = 28085.9(22) \text{ \AA}^3$  indizieren.

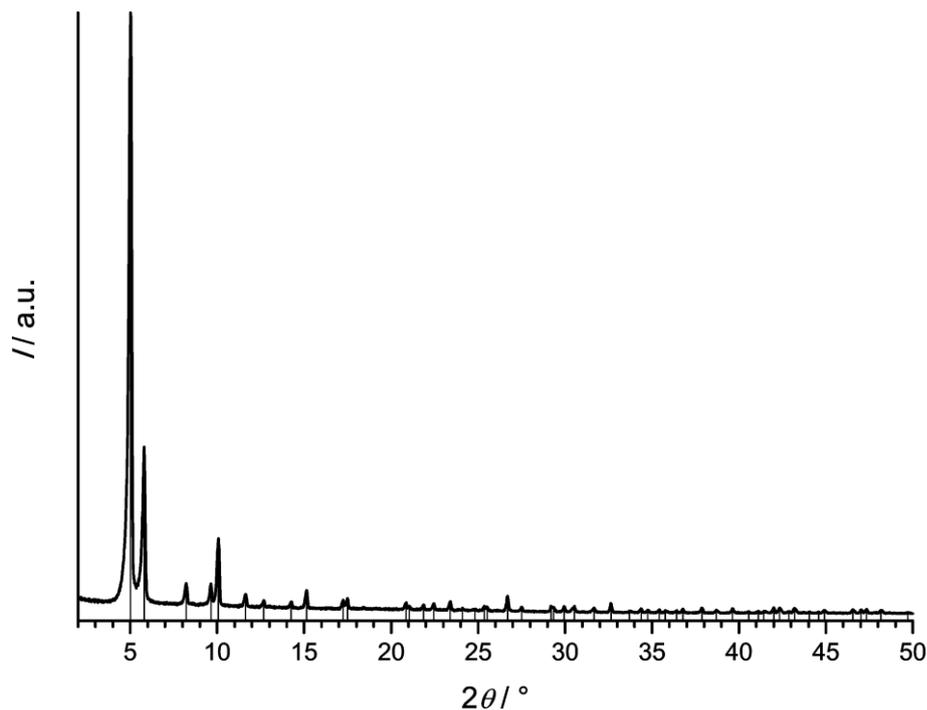


Abbildung 46: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv (NH<sub>2</sub>-substituiert) und indizierte Reflexe (schwarze Balken).

Auf Grundlage dieser Gitterparameter wurde von Dr. Sebastian Lilienthal ein zu UiO-66 analoges Strukturmodell (Abbildung 47) simuliert, welches das neue Linkermolekül enthält. Die Strukturdatei dieses Modells befindet sich im Anhang 8.2.3 dieser Arbeit.

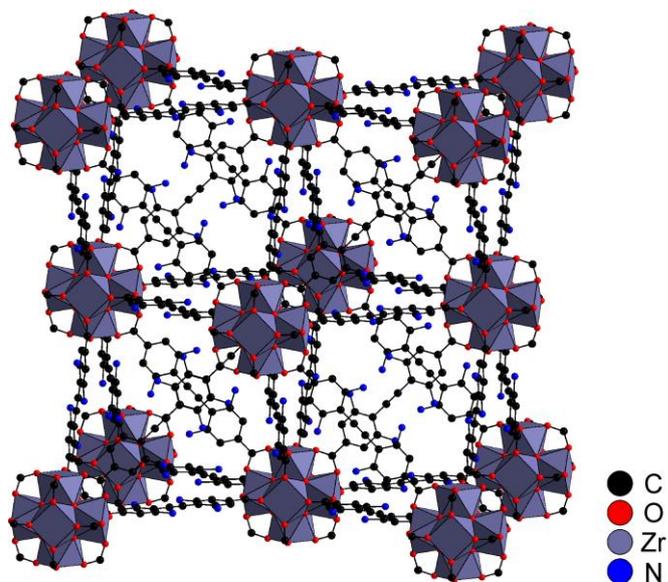


Abbildung 47: Strukturmodell des Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv ( $\text{NH}_2$ -substituiert). Unterschiedliche Orientierungen des Linkermoleküls wurden durch vier Stickstoffatome mit dem Besetzungsfaktor 0.25 berücksichtigt.

In Abbildung 48 ist ein Vergleich des experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit einem aus dem Strukturmodell simulierten gezeigt. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass mit diesem neuen Linkermolekül ein Netzwerk mit *fcc*-Topologie (wie UiO-66) aufgebaut wird. Da das PEP-Linkermotiv, sortiert nach der Länge des Linkers, zwischen dem PP- und dem PPP-Linkermotiv liegt (Abbildung 49), ist diese Topologie nicht überraschend. Zu Beginn der praktischen Arbeiten war ein Zr-basierter MOF mit diesem Linkermotiv nicht bekannt. Die Ergebnisse wurden mit der Zeit von anderen Arbeitsgruppen bestätigt.<sup>[65–67]</sup>

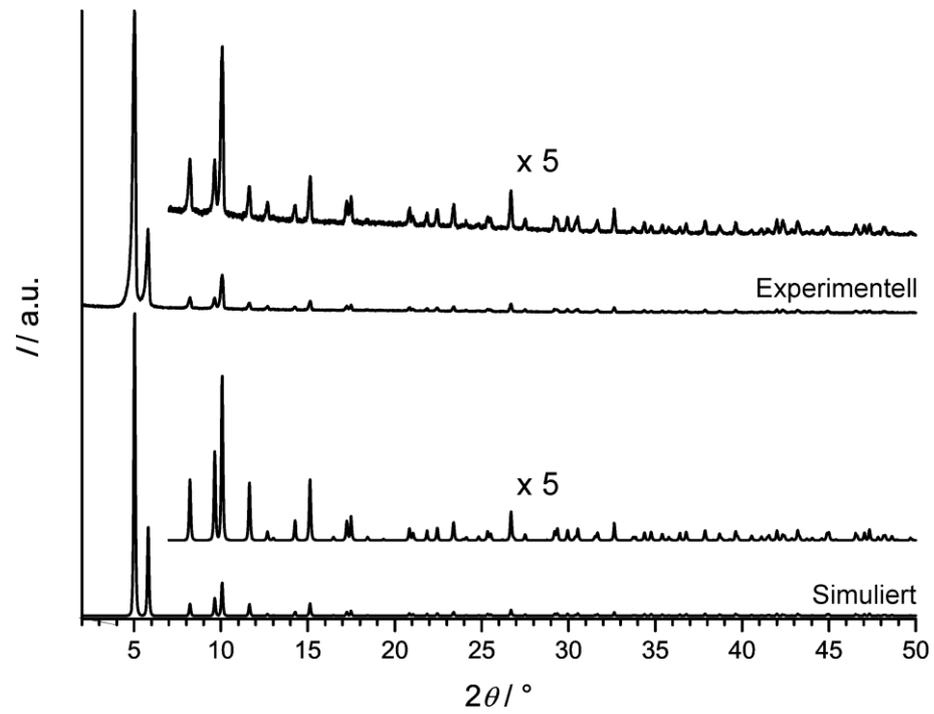


Abbildung 48: Vergleich von experimentellen und simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen des Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv ( $\text{NH}_2$ -substituiert).

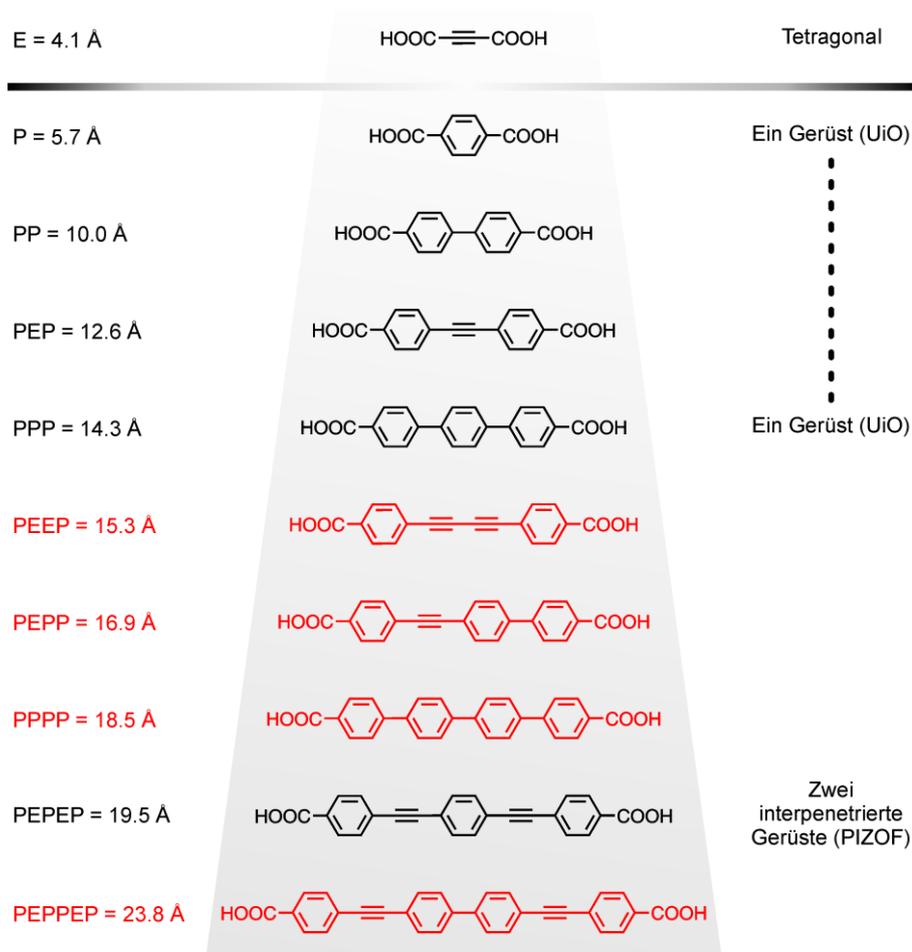


Abbildung 49: Übersicht der Linkermotive (nur das Rückgrat ohne Substituenten, nach Länge sortiert), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Länge gibt den Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in den Carboxylatgruppen an. Das Linkermolekül mit PEP-Linkermotiv lässt sich als neue Verbindung mit einer Struktur analog zu UiO-66 einordnen.

### 5.2.2 Zr-P(OCH<sub>3</sub>)EP-MOF

Als zweites Linkermolekül des Motivs PEP wurde die methoxysubstituierte Variante erprobt. Für eine erste Synthese wurde ZrCl<sub>4</sub> als Zr-Quelle eingesetzt. Dabei wurden die in Abbildung 50a gezeigten Kristalle erhalten, welche neben den kleinen Partikeln des Pulvers vorlagen. Die Qualität und Größe der Kristalle ließen mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie nur eine Bestimmung der schweren Zr-Atome zu. Über die Atome der Linkermoleküle konnten keine Informationen gewonnen werden. Es war nur die Bestimmung der Positionen der IBUs in der Raumgruppe *Fm-3m* möglich, wobei die Gitterkonstanten mit denen der simulierten Struktur übereinstimmten. Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.1 wurden somit bestätigt. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Pulvers, welches neben den Kristallen vorlag (Abbildung 50b), weist nur eine sehr geringe Kristallinität auf und es sind nur wenige Reflexe zu erahnen. Möglicherweise bildete sich

dieses wenig kristalline Material bereits während der Synthese. Es könnte aber auch sein, dass sich die kristalline Verbindung erst an der Luft zersetzt hat. Aspekte der Stabilität von Zr-basierten MOFs gegenüber Wasser werden in Abschnitt 5.8 detailliert diskutiert.

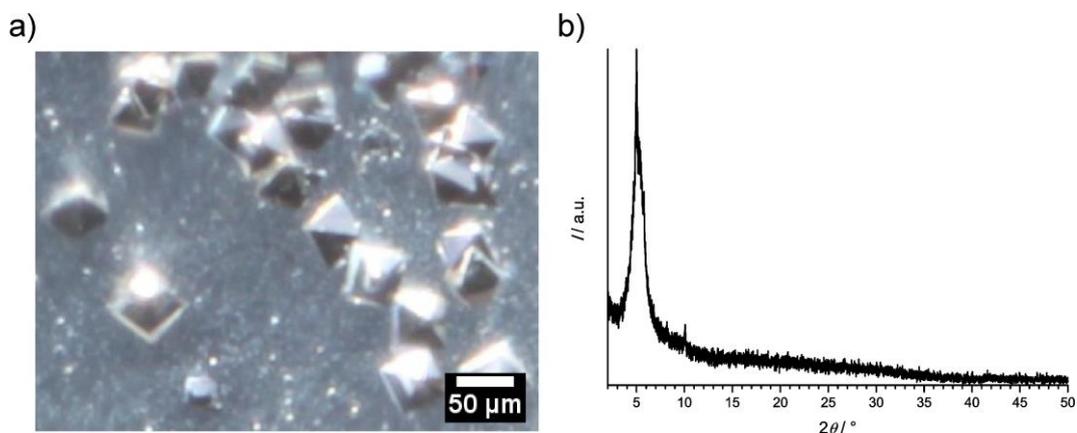


Abbildung 50: a) Kristalle aus einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv (OCH<sub>3</sub>-substituiert) und b) das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Pulvers, welches neben den Kristallen vorlag.

Als alternative Zr-Quelle wurde das  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  verwendet. Es wurden keine Einkristalle erhalten. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Pulvers (Abbildung 51) weist die Reflexe der in Abschnitt 5.2.1 simulierten Struktur auf. Dies ist ein Hinweis dafür, dass sich das Produkt mit geringer Kristallinität aus der Synthese mit  $\text{ZrCl}_4$  bereits während der Synthese gebildet hat.  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  scheint daher für die Synthese dieser Verbindung besser geeignet zu sein. Unterschiedliche Einflüsse von  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  auf die Synthese von Zr-basierten MOFs werden detailliert in Abschnitt 5.6.1 diskutiert.

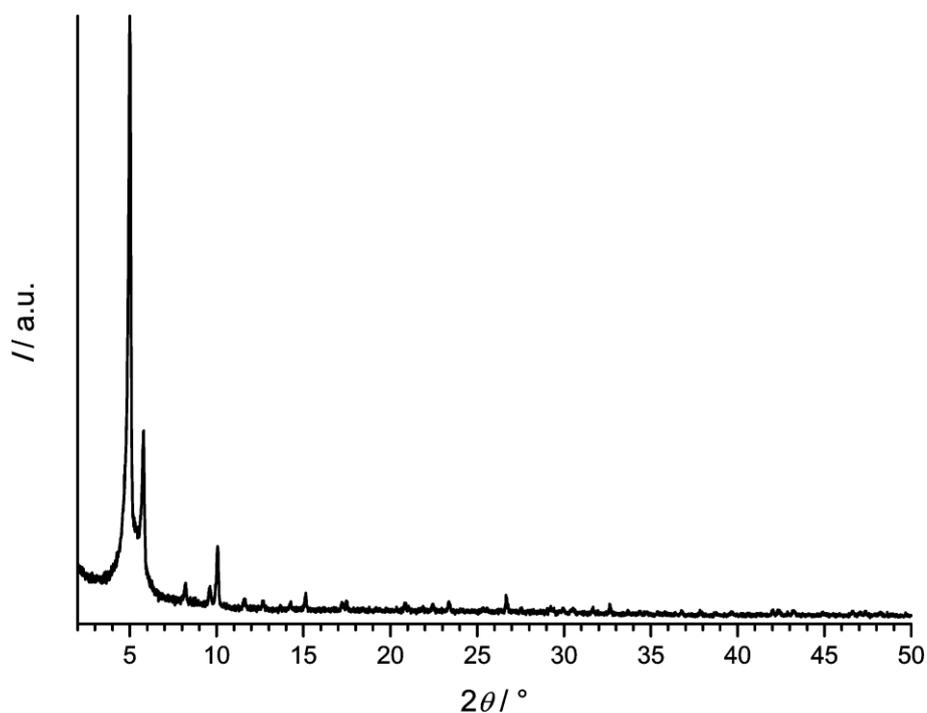


Abbildung 51: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts aus einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit PEP-Linkermotiv ( $\text{OCH}_3$ -substituiert).

### 5.3 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv

Für die Synthesen eines Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv wurden die in Abbildung 52 gezeigten Linkermoleküle eingesetzt.

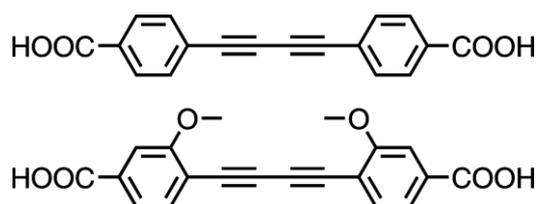


Abbildung 52: Eingesetzte Linkermoleküle mit PEEP-Linkermotiv.

Die Synthese mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  als Zr-Quelle, Benzoesäure als Modulator und dem unsubstituierten PEEP-Linkermolekül führte zu dem Produkt, dessen Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Abbildung 53 gezeigt ist.

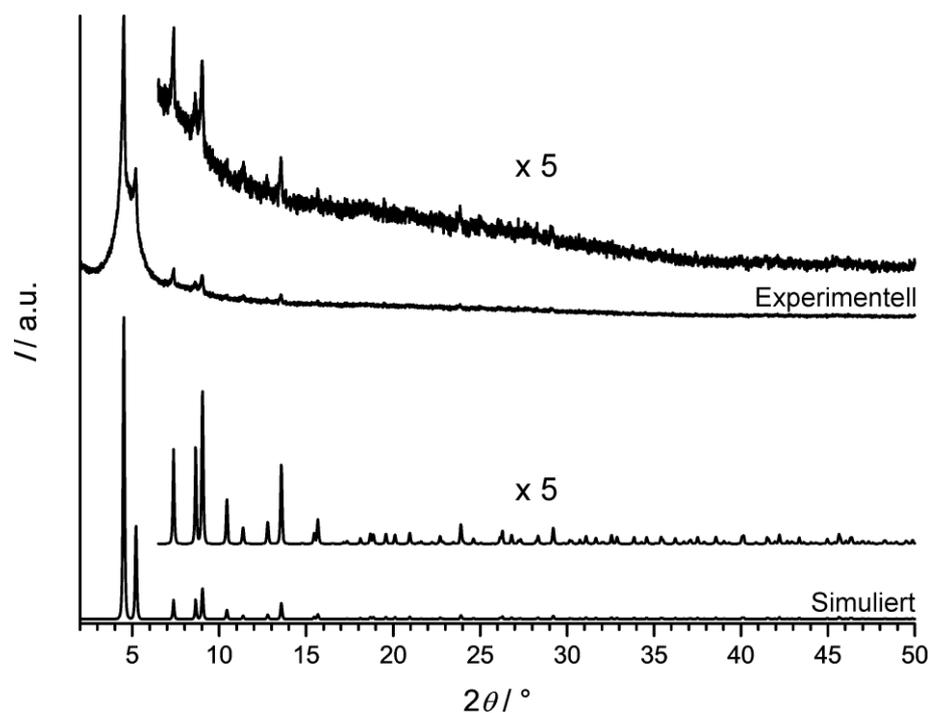


Abbildung 53: Vergleich von experimentellen und simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen des Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv (unsubstituiert).

An der geringen Reflexzahl, der Breite der Reflexe und dem hohen Untergrundrauschen des Diffraktogramms wird deutlich, dass die Kristallinität gering ist. Es wäre noch weiterer synthetischer Aufwand notwendig, um ein Produkt mit höherer Kristallinität zu erhalten. Das Ziel der Bestimmung der Topologie konnte anhand der Ergebnisse aber erreicht werden. Da das Reflexmuster stark auf die Ausbildung einer zu UiO-66 analogen Struktur hinweist, hat Dr. Sebastian Lilienthal ein Strukturmodell des entsprechenden MOFs mit ungefähren Gitterkonstanten in der Raumgruppe  $Fm-3m$  simuliert. Dazu wurden in der Struktur des UiO-66 die Linkermoleküle entfernt und das PEEP-Motiv (unsubstituiert) eingefügt (Abbildung 54).

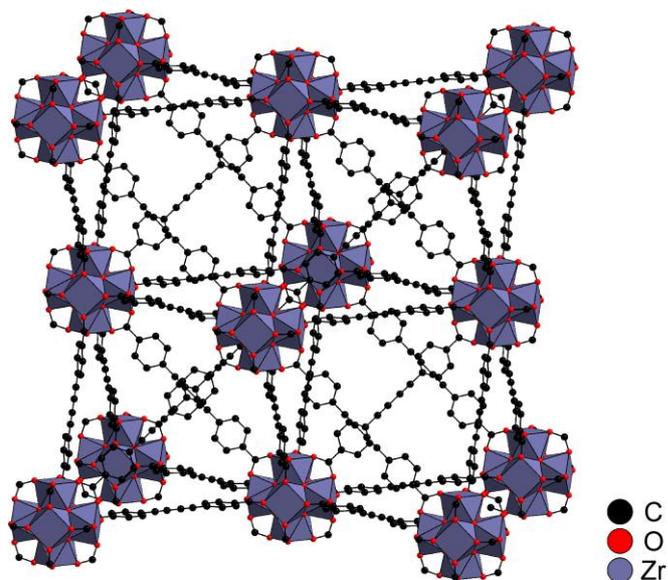


Abbildung 54: Strukturmodell des Zr-basierten MOFs mit PEEP-Linkermotiv (unsubstituiert).

Die Strukturdatei des gezeigten Modells befindet sich im Anhang 8.2.4 dieser Arbeit. Wird daraus ein theoretisches Röntgen-Pulverdiffraktogramm simuliert, wird beim Vergleich der Reflexmuster (Abbildung 53) deutlich, dass es sich um ein Netzwerk mit *fcc*-Topologie (wie UiO-66) handelt. Zu Beginn dieser Arbeit war das PPP-Linkermotiv das längste, mit welchem diese Struktur aufgebaut wurde. Das PEEP-Linkermotiv erweitert diese Reihe um ein Linkermolekül (Abbildung 55). Diese Ergebnisse wurden mit der Zeit von anderen Arbeitsgruppen bestätigt.<sup>[68]</sup>

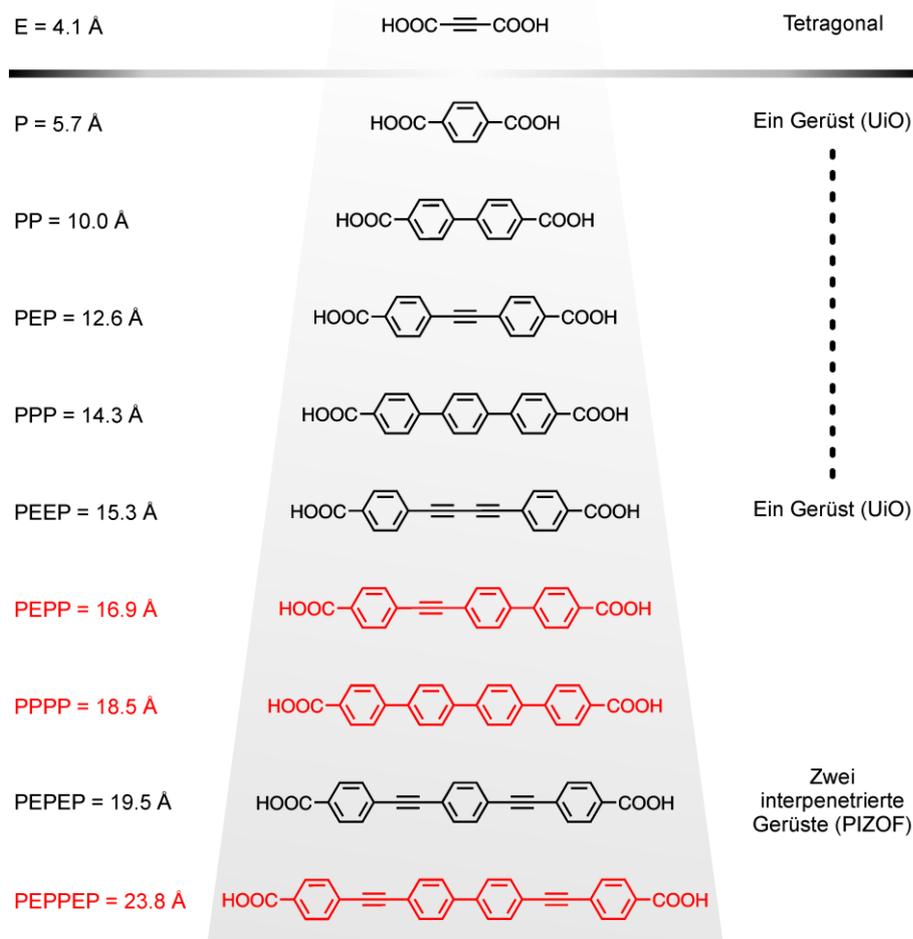


Abbildung 55: Übersicht der Linkermotive (nur das Rückgrat ohne Substituenten, nach Länge sortiert), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Länge gibt den Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in den Carboxylatgruppen an. Das Linkermolekül mit PEEP-Linkermotiv lässt sich als neue Verbindung mit einer Struktur analog zu UiO-66 einordnen.

Ein Versuch die Synthese dieser neuen Verbindung weiterzuentwickeln war der Einsatz eines Linkermoleküls mit zwei  $\text{OCH}_3$ -Substituenten (Abbildung 52). Aufgrund der Substituenten und einer damit verbundenen höheren Löslichkeit des Linkermoleküls wurde, wie bei anderen Zr-basierten MOFs, eine höhere Kristallinität erwartet. Der Einsatz von  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  führte allerdings nur zu einem nicht kristallinen Pulver (Abbildung 56).

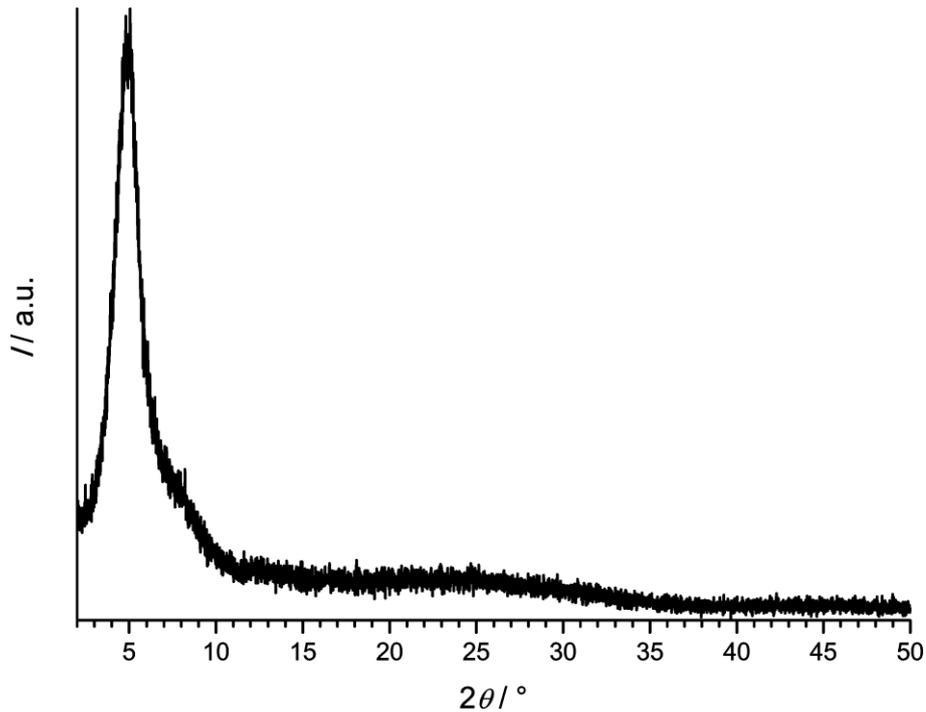


Abbildung 56: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts einer Synthese mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  als Zr-Quelle und einem Linkermolekül mit PEEP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert).

Der Einsatz von  $\text{ZrCl}_4$  führte ebenfalls zu einem nicht kristallinen Pulver (Abbildung 57). REM-Aufnahmen (Abbildung 58) des Pulvers zeigen undefinierte oktaedrische Partikel mit einer Größe von etwa  $3 \mu\text{m}$ . Zusätzlich sind gelartige sphärische Partikel zu erkennen.

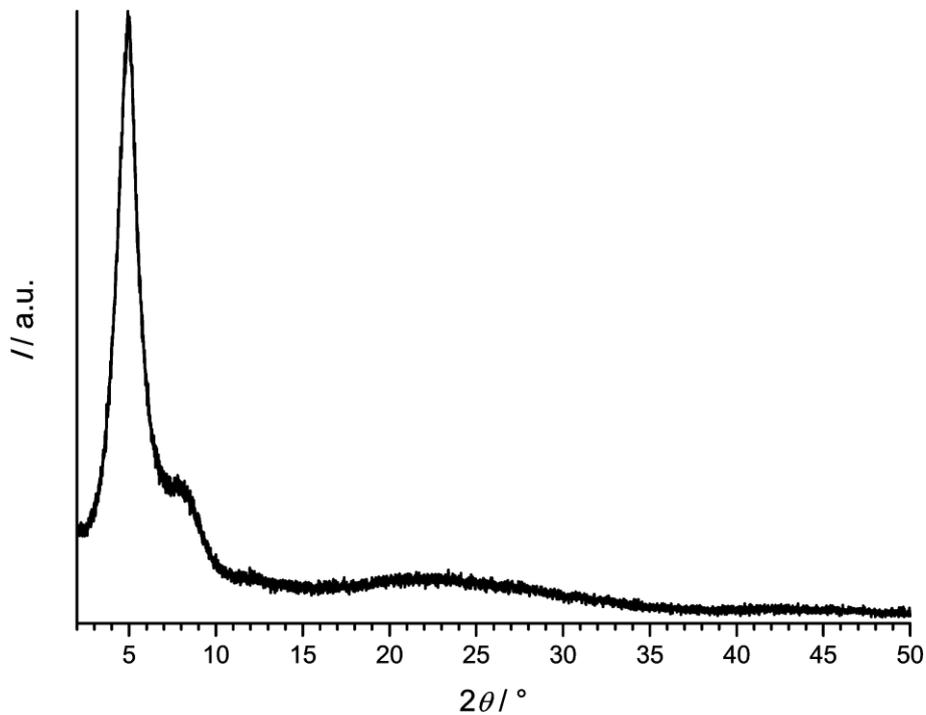


Abbildung 57: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts einer Synthese mit  $\text{ZrCl}_4$  als Zr-Quelle und einem Linkermolekül mit PEEP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert).

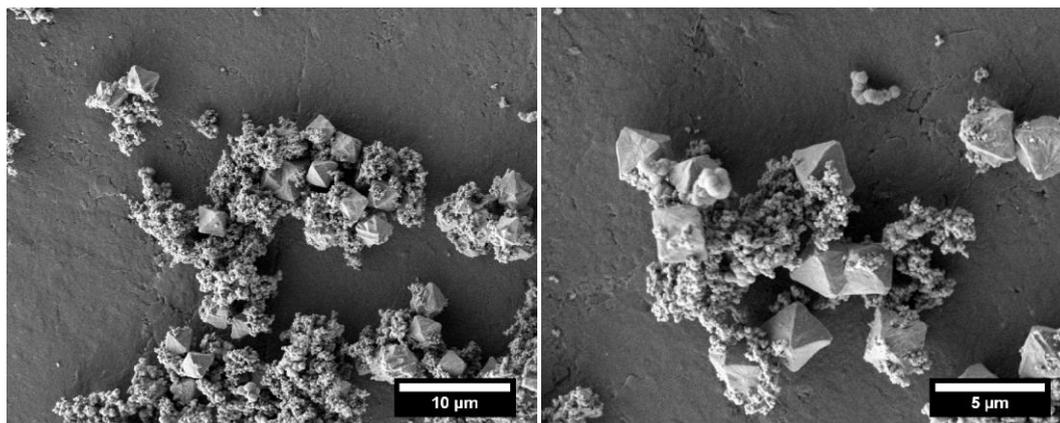


Abbildung 58: REM-Aufnahmen des Produkts einer Synthese mit  $ZrCl_4$  als Zr-Quelle und einem Linkermolekül mit PEEP-Linkermotiv (zweifach  $OCH_3$ -substituiert).

Neben dem erwähnten Pulver lagen große oktaedrische Kristalle vor, welche auf den ersten Blick für die Röntgen-Einkristalldiffraktometrie geeignet schienen (Abbildung 59).

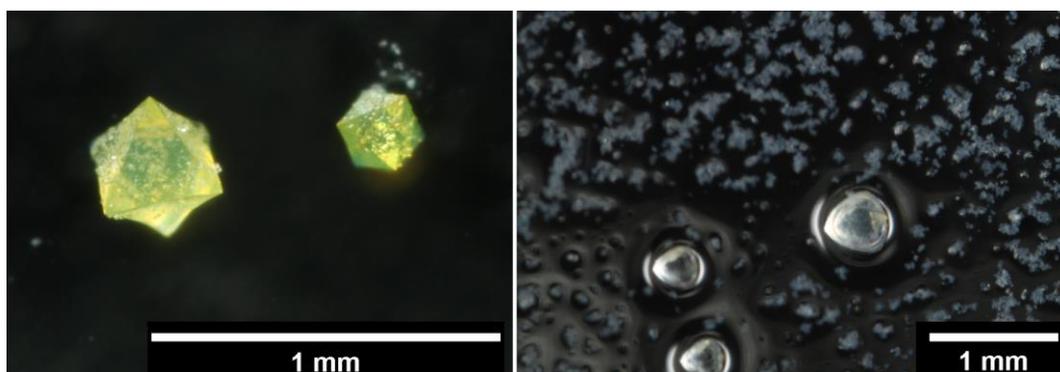


Abbildung 59: Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle aus einer Synthese mit  $ZrCl_4$  als Zr-Quelle und einem Linkermolekül mit PEEP-Linkermotiv (zweifach  $OCH_3$ -substituiert).

Das Streuvermögen der gezeigten Kristalle war allerdings sehr gering und eine Messung am Röntgen-Einkristalldiffraktometer nicht möglich. Die genauen Ursachen für das schlechte Streuvermögen dieser Kristalle können an dieser Stelle nicht genau geklärt werden. Es könnte sich um sehr defektreiche Kristalle handeln. Es wäre auch möglich, dass es sich um Mesokristalle handelt: Aggregate aus sehr kleinen Partikeln, die eine kristalline Morphologie vortäuschen.

REM-Aufnahmen der Kristalle (Abbildung 60), welche am REM des Instituts für Anorganische Chemie aufgenommen wurden, zeigen große oktaedrische Kristalle mit rauen Oberflächen und kleine Kristalle, welche in den Oberflächen der großen stecken.

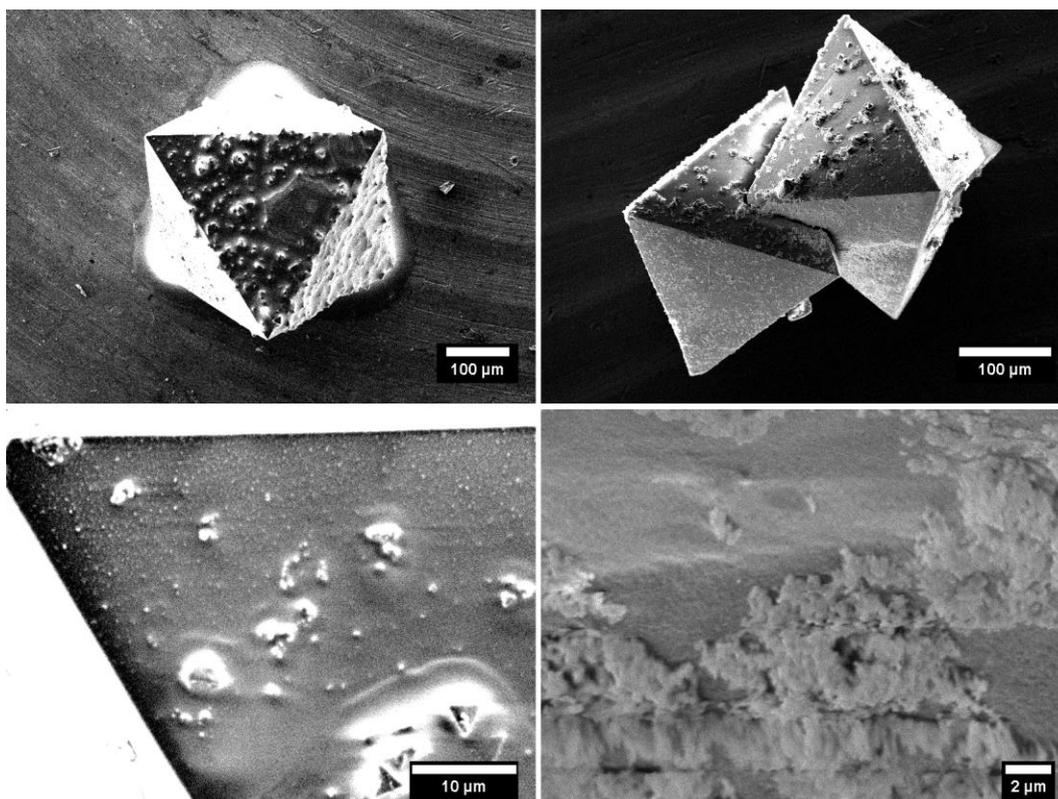


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Kristalle aus einer Synthese mit  $\text{ZrCl}_4$  als Zr-Quelle und einem Linkermolekül mit PEEP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert).

Eine weitere Möglichkeit der Erklärung ist eine hohe Instabilität des Materials außerhalb der Reaktionslösung. Durch  $\text{OCH}_3$ -Substituenten wird das Gerüst hydrophiler und somit möglicherweise auch anfälliger gegenüber Wasser. Ergebnisse der Arbeitsgruppe von Dr. Stefan Wuttke an der LMU München zeigen, dass einige Zr-basierte MOFs mit substituiertem PPP-Linkermotiv (substituiert) sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit sind.<sup>[69]</sup> Da das PEEP-Linkermolekül noch länger als das PPP-Linkermolekül ist und keine interpenetrierte Struktur gebildet wird, könnte es sein, dass auch hier eine gewisse Instabilität der MOFs mit substituierten Linkermolekülen vorliegt. Aspekte der Stabilität von Zr-basierten MOFs gegenüber Wasser werden in Abschnitt 5.8 detailliert diskutiert.

## 5.4 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv

### 5.4.1 Synthese und Struktur

Für die Synthesen eines Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv wurde das Linkermolekül in Abbildung 61 eingesetzt.

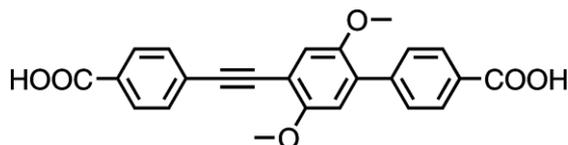


Abbildung 61: Eingesetztes Linkermolekül mit PEPP-Motiv.

Die Synthese wurde mit  $\text{ZrCl}_4$  als Zr-Quelle, Benzoesäure als Modulator und dem zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituierten PEPP-Linkermolekül durchgeführt. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts ist in Abbildung 62 gezeigt. Das Reflexmuster ähnelt dem der PEPEP-PIZOFs und lässt sich in der entsprechenden Raumgruppe  $Fd-3m$  indizieren ( $a = b = c = 36.4146(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 48286.7(19) \text{ \AA}^3$ ). Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm tauchen einige schwächere Reflexe auf, welche nicht in der Raumgruppe  $Fd-3m$  indiziert werden können. Diese sind in Abbildung 62 rot markiert. Ein möglicher Ursprung dieser Reflexe wird im Zusammenhang mit dem simulierten Strukturmodell diskutiert. Die Zahl und Intensität dieser Reflexe schwankt mit der Kristallinität der einzelnen Proben. In Abbildung A3 im Anhang sind mehrere Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus identisch durchgeführten Synthesen dieses MOFs gezeigt. Es wird deutlich, dass die Kristallinität bzw. der Verlauf des Untergrundes bei gleicher Durchführung von Probe zu Probe unterschiedlich sein können.

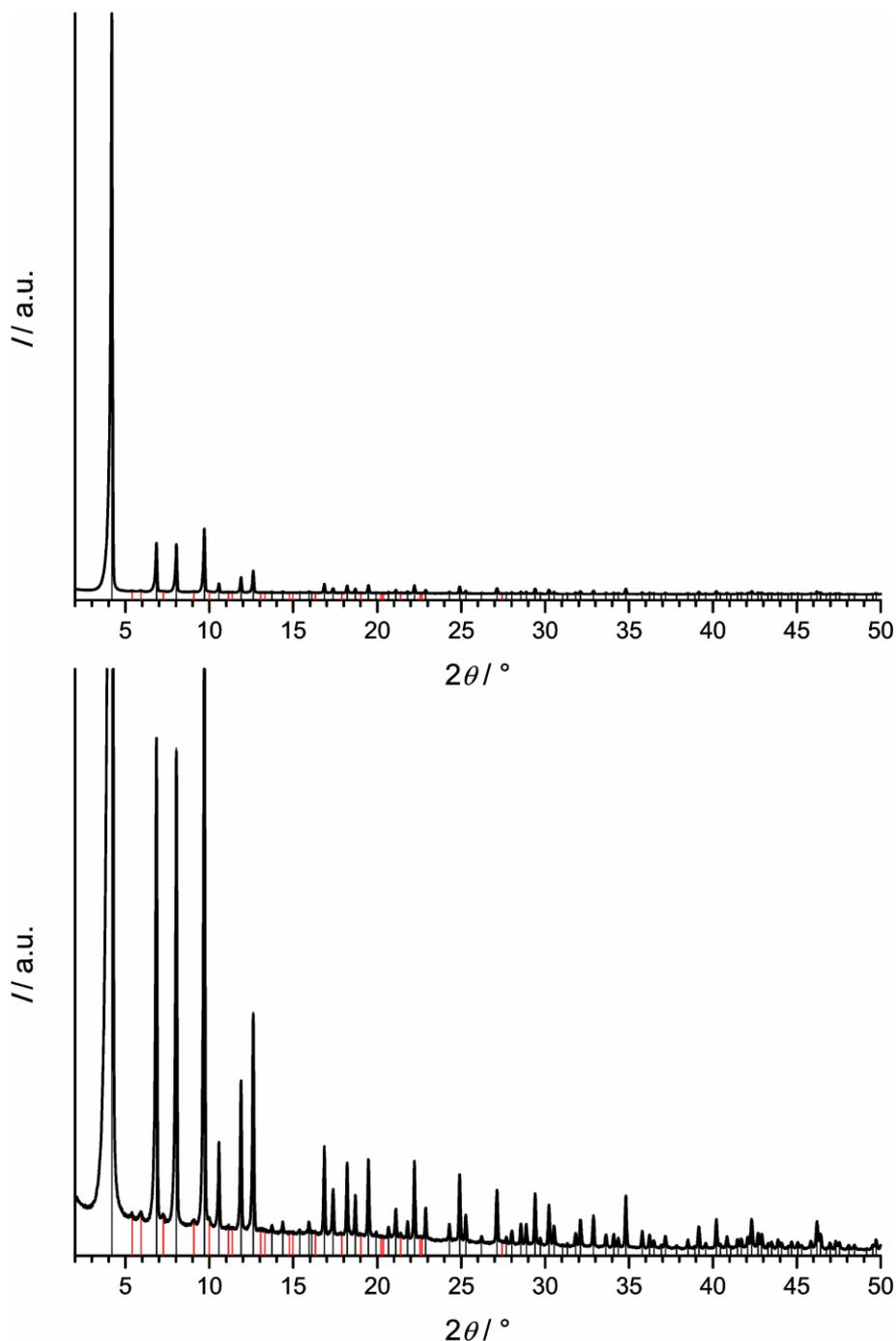


Abbildung 62: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert); in der Raumgruppe  $Fd-3m$  indizierte Reflexe (schwarz) und nicht indizierte Reflexe (rot). Unten ist eine zehnfache Vergrößerung gezeigt.

Dr. Sebastian Lilienthal hat mit dem eingesetzten Linkermolekül ein interpenetriertes Strukturmodell simuliert. Ein Problem besteht darin, dass das PEPP-Linkermotiv nicht symmetrisch ist und ohne Fehlordnungmodell keine Struktur in der kubischen Raumgruppe  $Fd-3m$  simuliert werden kann. Daher wurde ein Modell in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  simuliert, welches die Linkermoleküle in verschiedenen Orientierungen enthält. Das Strukturmodell ist in Abbildung 63 gezeigt. Die Daten befinden sich

im Anhang 8.2.5. Die bekannte Biegung der Linkermoleküle aus der Struktur der PEPEP-PIZOFs wurde nicht simuliert. Möglicherweise fällt die Biegung hier auch geringer aus. Moleküle mit alternierenden P- und E-Einheiten weisen eine gewisse Flexibilität auf<sup>[70]</sup>, die eine Biegung des Moleküls ermöglicht. Das hier eingesetzte PEPP-Linkermolekül mit einer Biphenyleinheit ist möglicherweise weniger flexibel. Dieser Punkt wird nochmals im Zusammenhang mit der Stabilität von Zr-basierten MOFs in Wasser (Abschnitt 5.8) diskutiert.

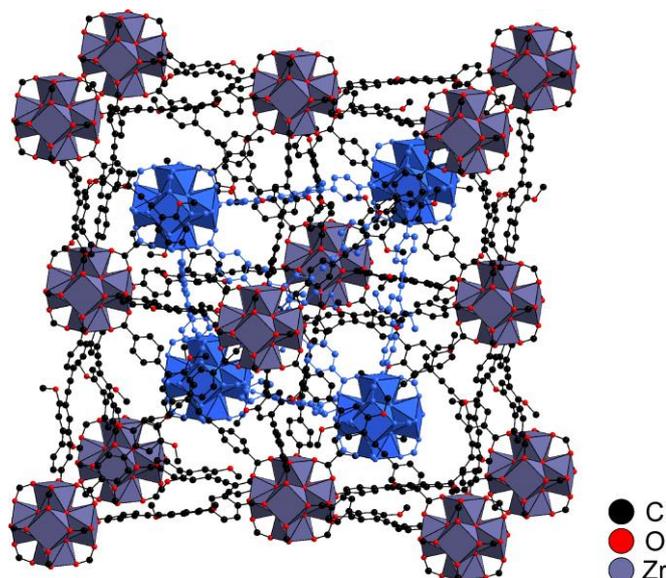


Abbildung 63: Strukturmodell des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert). Das zweite Gerüst ist blau eingefärbt.

Das aus diesem Strukturmodell simulierte Röntgen-Pulverdiffraktogramm stimmt gut mit den experimentellen Daten überein (Abbildung 64). Es fällt auf, dass die erwähnten Reflexe, welche nicht in der Raumgruppe  $Fd-3m$  indiziert werden konnten, auch in dem simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramm identifizierbar sind. Möglicherweise resultieren die Reflexe daher aus einer, durch eine gewisse Ordnung der verschiedenen Orientierungen des Linkermoleküls verursachten, geringeren Symmetrie, welche im Strukturmodell berücksichtigt ist und in der synthetisierten Verbindung ähnlich zu sein scheint. Abweichungen könnten mit anderen geordneten Verteilungen der Linkermoleküle erklärt werden.

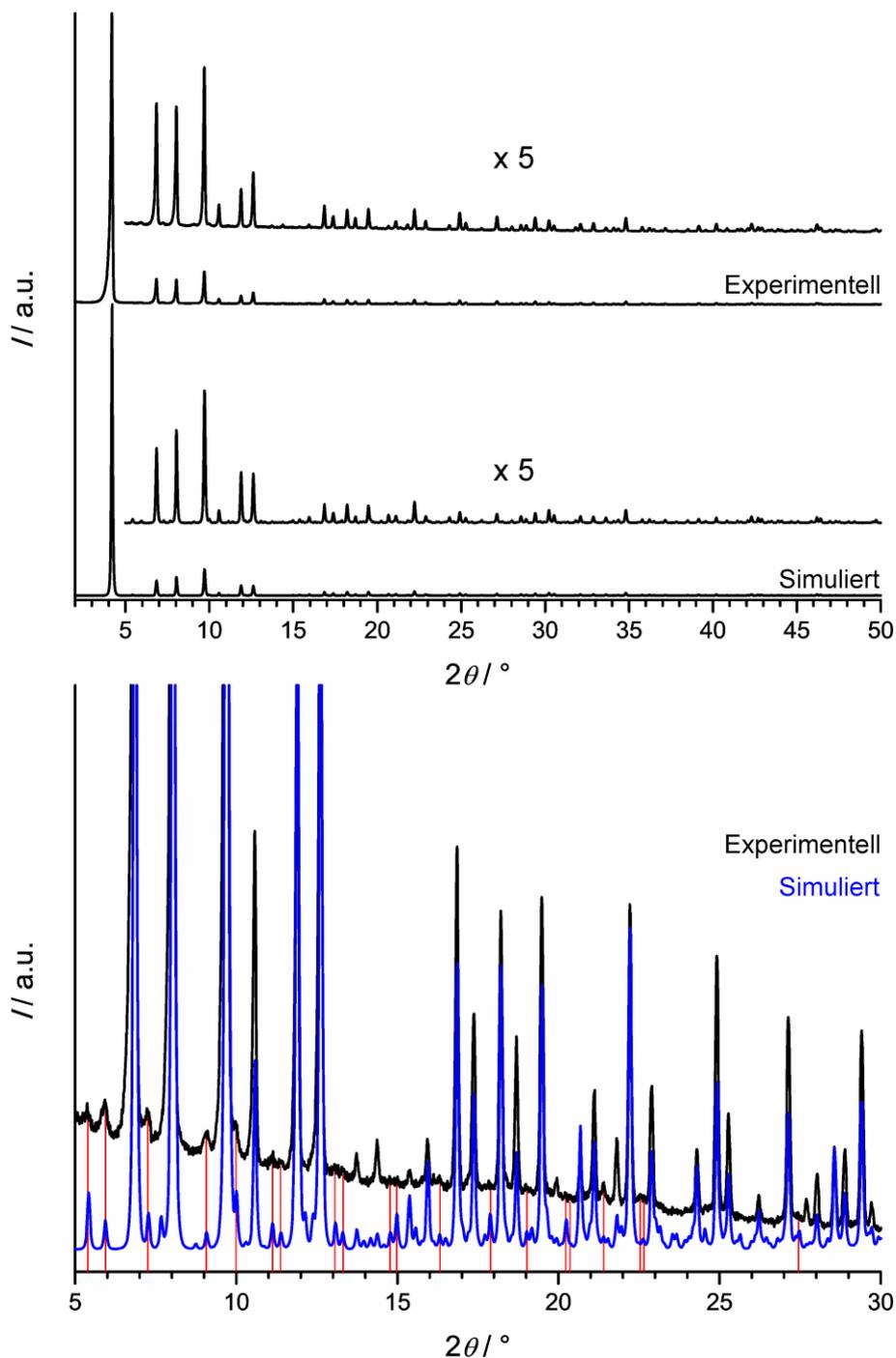


Abbildung 64: Vergleich von experimentellen und simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert). Unten liegt der Fokus auf den nicht in der Raumgruppe  $Fd-3m$  indizierbaren Reflexen (rot markiert).

Anhand der gezeigten Ergebnisse kann gesagt werden, dass das PEPP-Linkermotiv das kürzeste Motiv ist, mit welchem die aus zwei interpenetrierten Netzwerken bestehende PIZOF-Struktur ausgebildet wird. In der bereits vorgestellten Reihe der Linkermotive (Abbildung 65) und den dazugehörigen Strukturen kann nun ein Übergang zwischen nicht

interpenetrierten Strukturen (UiO) und interpenetrierten Strukturen (PIZOF) definiert werden. Diese neue Verbindung wird daher PEPP-PIZOF-1 genannt.

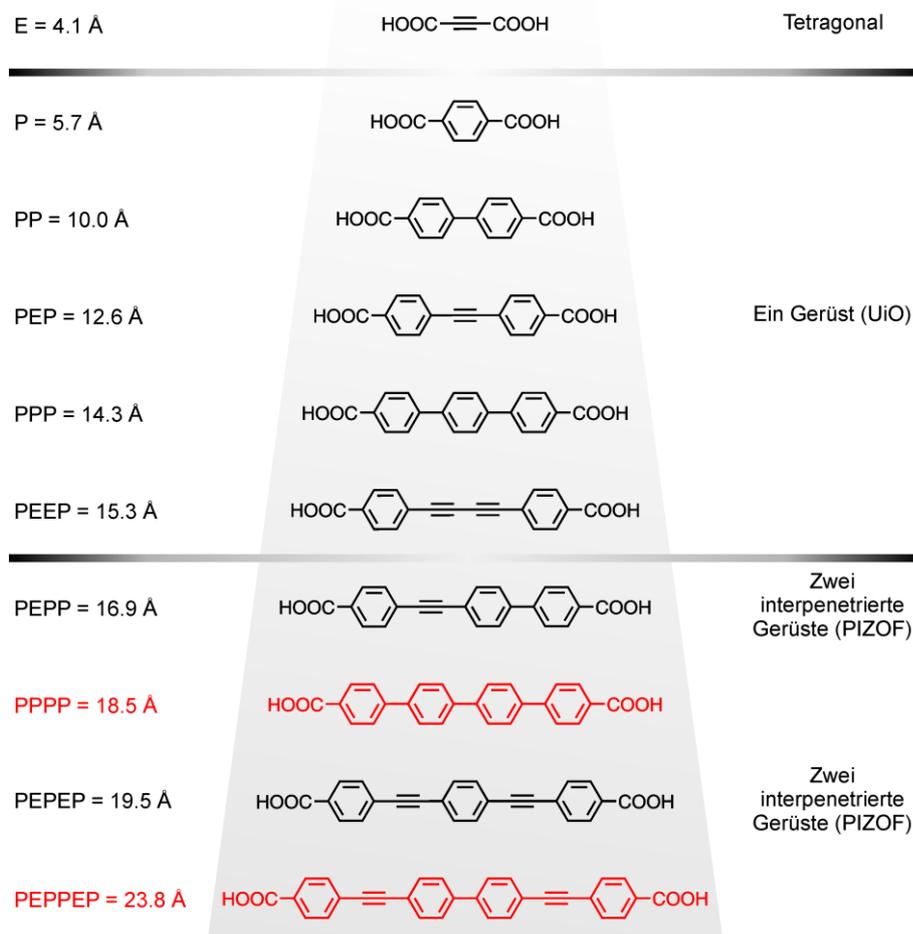


Abbildung 65: Übersicht der Linkermotive (nur das Rückgrat ohne Substituenten, nach Länge sortiert), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Länge gibt den Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in den Carboxylatgruppen an. Das Linkermolekül mit PEPP-Linkermotiv lässt sich als neue Verbindung mit einer interpenetrierten Struktur analog zu den PEPEP-PIZOFs einordnen.

### 5.4.2 Rasterelektronmikroskopie

Abbildung 66 zeigt REM-Aufnahmen von PEPP-PIZOF-1. Es liegen verwachsene oktaedrische Kristalle mit einer Größe von etwa 1 bis 3  $\mu\text{m}$  vor.

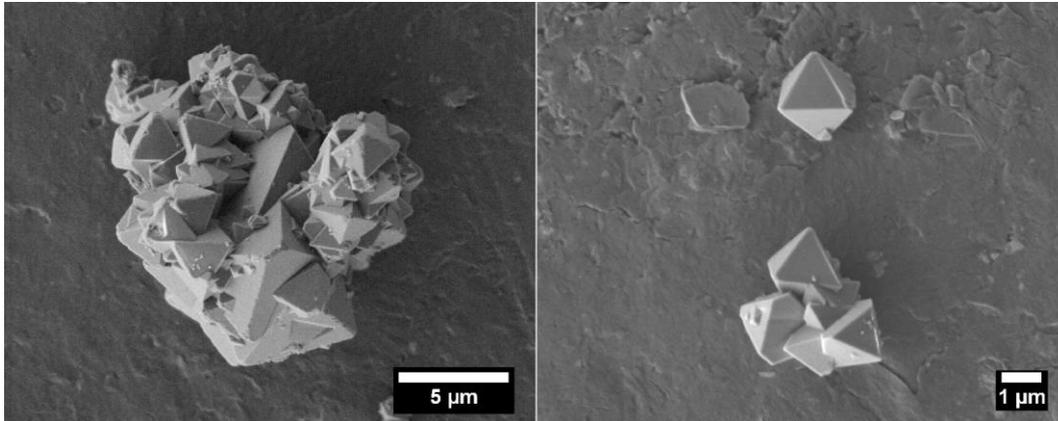


Abbildung 66: REM-Aufnahmen des Produkts einer Synthese des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert).

### 5.4.3 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse (Abbildung 67) zeigt, dass PEPP-PIZOF-1 bis etwa 300  $^{\circ}\text{C}$  stabil ist. Die experimentell bestimmten Werte stimmen gut mit den theoretisch berechneten überein. Abweichungen liegen im Bereich des Fehlers einer Messung von etwa 1%. In Tabelle 5 sind die Werte aufgelistet.

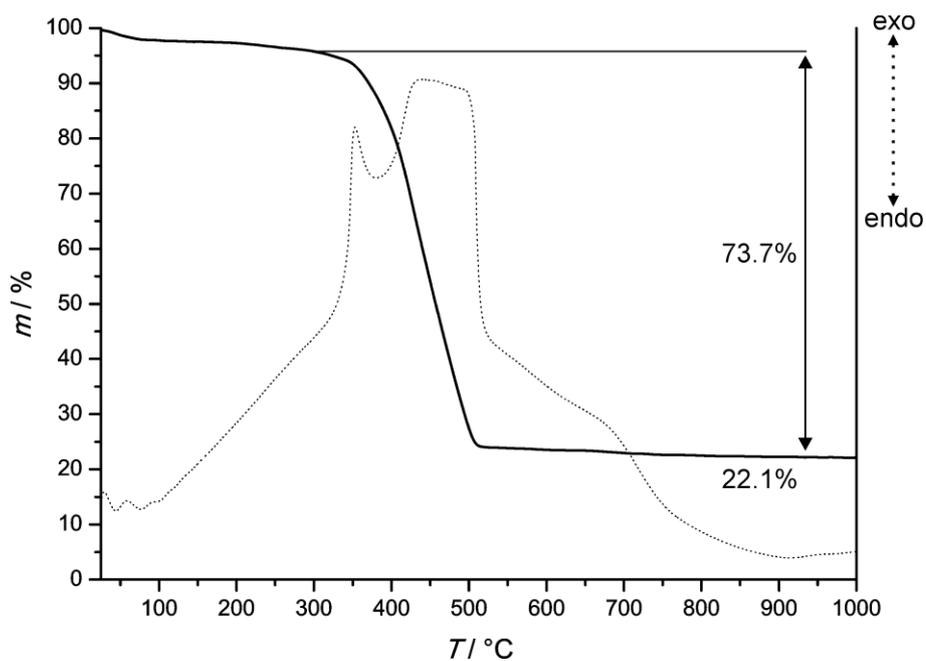


Abbildung 67: Thermogravimetrische Analyse (gepunktet: DTA) des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert).

Tabelle 5: Auswertung der thermogravimetrischen Analyse des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv (zweifach OCH<sub>3</sub>-substituiert).

	<b>exp.</b>	<b>ohne Gäste</b>	<b>theoretisch</b>
<i>Gäste</i> / %	4.2	-	-
<i>Linker</i> / %	73.7	76.9	76.0
<i>Rest</i> / %	22.1	23.1	24.0

#### 5.4.4 Physisorption

Die Ar-Physisorptionsisotherme des PEPP-PIZOF-1 zeigt, dass es sich um ein mikroporöses Material handelt (Typ-I Isotherme). Die BET-Oberfläche beträgt  $1650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen  $0.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Auffallend ist die breite Sorptionshysterese oberhalb eines Relativdrucks von etwa 0.45, da diese ein Hinweis für die Anwesenheit von Mesoporen ist. Da das Gerüst nur Mikroporen aufweisen sollte, können Mesoporen nur durch Gerüstdefekte generiert werden. Diese sind, wie im theoretischen Teil dieser Arbeit beschrieben (Abschnitt 2.5), ein großes Forschungsthema im Bereich der MOFs. Da die thermogravimetrische Analyse gut mit den theoretischen Werten übereinstimmt, müssten ganze Netzwerkbereiche, bestehend aus IBUs und Linkermolekülen, fehlen. Das PEPP-Linkermotiv ist das kürzeste Motiv, mit welchem die PIZOF-Struktur aufgebaut wird. Wie bereits erwähnt unterscheiden sich auch die Kristallinitäten einzelner Proben bei identisch durchgeführten Synthesen. Daher ist dieses Linkermolekül zwar möglicherweise lang genug, um die PIZOF-Struktur aufzubauen, aber zu kurz, um Strukturdefekte ausschließen zu können. Defekte in der PIZOF-Struktur werden in Abschnitt 5.6.2 im Zusammenhang mit den Physisorptionseigenschaften der PEPEP-PIZOFs genauer diskutiert.

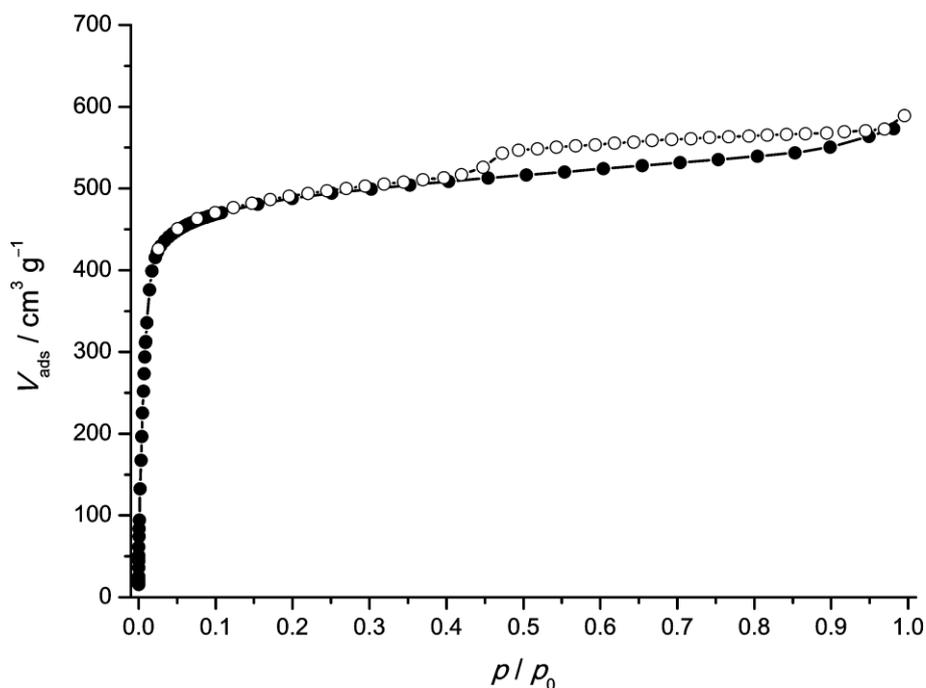


Abbildung 68: Argon-Physisorptionsisotherme des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PEPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{OCH}_3$ -substituiert).

## 5.5 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv

### 5.5.1 Synthese und Struktur

Wie in Abschnitt 4.5 erwähnt, wurden die Synthesen eines Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Stefan Wuttke (LMU München) durchgeführt. Zusammen mit Dr. Erika Virmani aus dieser Gruppe wurde an der Leibniz Universität Hannover eine geeignete Synthese entwickelt. Danach erfolgte die Synthese weiteren Materials an der LMU München, während die Charakterisierung an der Leibniz Universität Hannover stattfand. Um die Lücke zwischen dem PEPP- und dem PEPEP-Linkermotiv zu schließen, wurde das Linkermolekül in Abbildung 69 eingesetzt. Es ist davon auszugehen, dass auch dieses Linkermolekül zur Ausbildung der zweifach interpenetrierten PIZOF-Struktur führt.

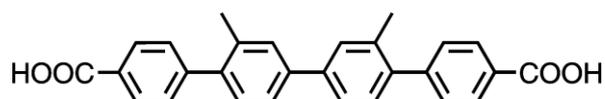


Abbildung 69: Eingesetztes Linkermolekül mit PPPP-Motiv.

Mit diesem Linkermolekül wurden, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, vier verschiedene Synthesen mit unterschiedlichen Zr-Quellen und Modulatoren durchgeführt, um die Möglichkeiten der Synthese eines MOFs zu prüfen. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der einzelnen Proben sind in Abbildung 70 dargestellt. An den Reflexmustern ist zu erkennen, dass in allen vier Synthesen die gleiche Phase ausgebildet wurde. Da der Modulator Trifluoressigsäure dafür bekannt ist, in Zr-basierten MOFs Defekte zu generieren<sup>[42]</sup>, wurde diese Strategie nicht weiter optimiert. Die üblichen Synthesebedingungen mit  $\text{ZrCl}_4$  oder  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und Benzoesäure als Modulator führten ebenfalls nicht zu einem Produkt mit hoher Kristallinität. Nur die Synthese mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure lieferte ein Produkt mit einem Röntgen-Pulverdiffraktogramm, welches scharfe Reflexe, eine nahezu waagerechte Basislinie und keinen Untergrund aufweist. Diese Synthesebedingungen werden in Abschnitt 5.6.1 im Zusammenhang mit der Synthese von PEPEP-PIZOFs mit reinen Alkyl-Substituenten genauer diskutiert. Die Synthese mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure (200 Äq) wurde somit als Standardsynthese für die Verbindung ausgewählt.

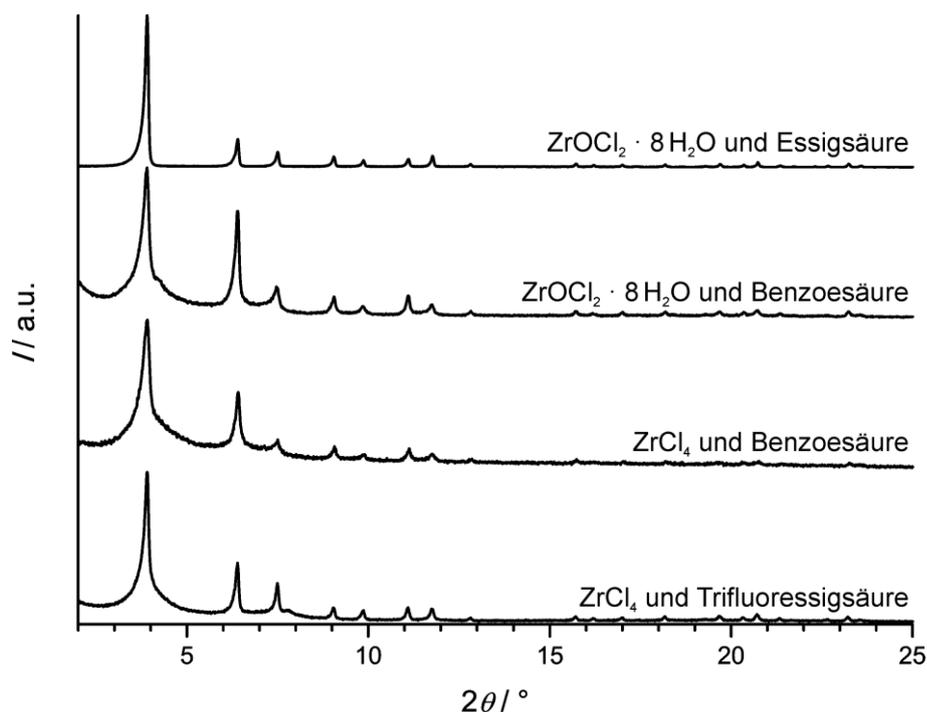


Abbildung 70: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen des Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{CH}_3$ -substituiert).

Das Reflexmuster des Röntgen-Pulverdiffraktogramms ähnelt dem der PEPEP-PIZOFs. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abbildung 71) wurde in einer Glaskapillare aufgenommen und lässt sich in der Raumgruppe  $Fd-3m$  ( $a = b = c = 38.8861(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 58800.9(20) \text{ \AA}^3$ ) indizieren. Dr. Michael Wiebcke versuchte die Struktur per

Rietveld-Verfeinerung zu lösen. Wegen der geringen Streukraft der Kohlenstoffatome im Vergleich mit den Zirconiumatomen konnten die Linkermoleküle nicht aufgelöst werden.

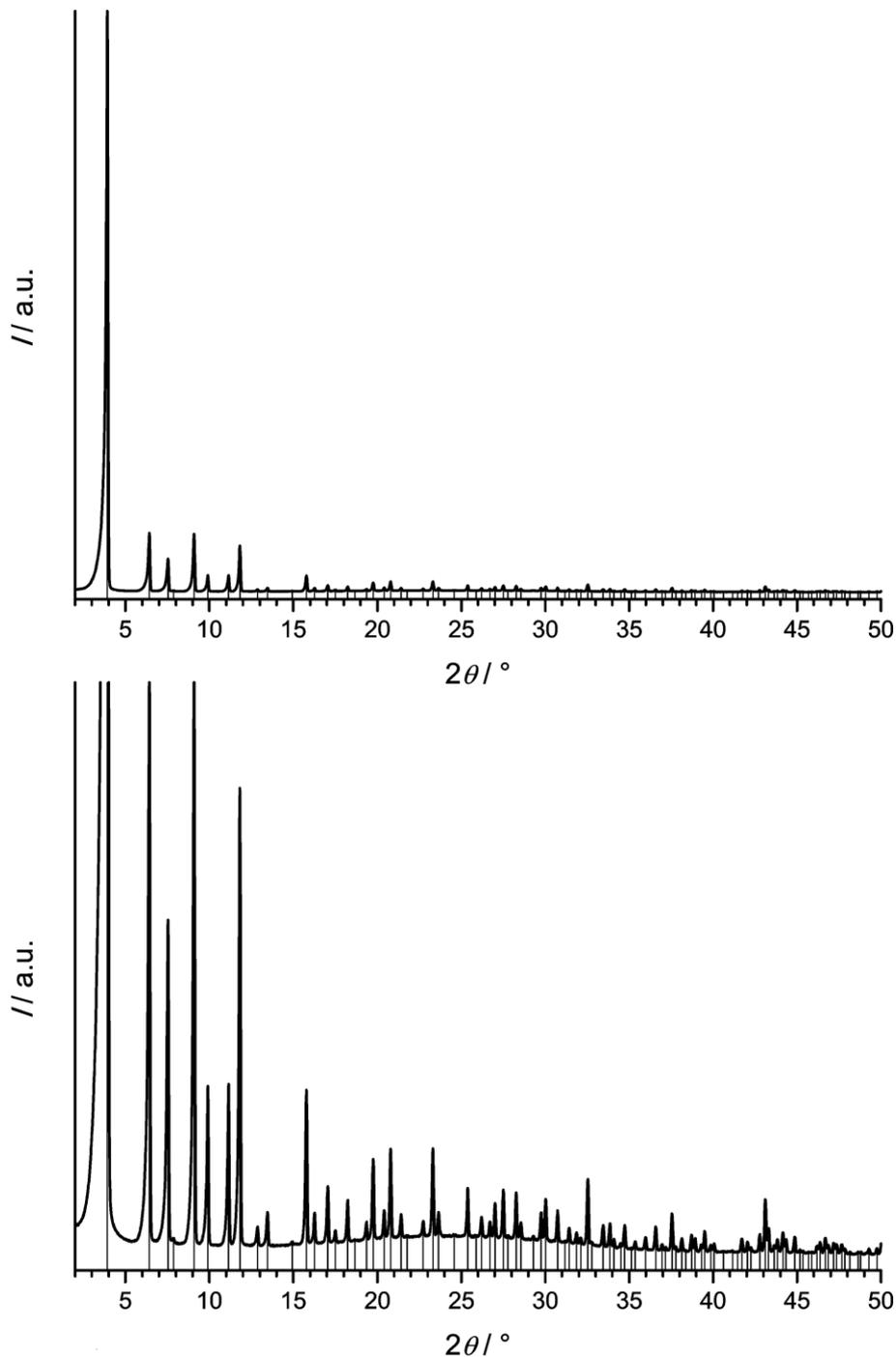


Abbildung 71: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts einer Synthese des Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{CH}_3$ -substituiert) mit in der Raumgruppe  $Fd-3m$  indizierten Reflexen (schwarz). Unten ist eine zehnfache Vergrößerung gezeigt.

Dr. Sebastian Lilienthal hat in seiner Dissertation<sup>[55]</sup> ein kubisches Strukturmodell in der Raumgruppe  $Fd-3m$  entwickelt. Darin wurde auch die mögliche Fehlordnung des Linker-

moleküls betrachtet. Wie auch im Falle von PEPP-PIZOF-1 wurde eine Biegung der Linkermoleküle nicht simuliert. Da das PPPP-Motiv keine E-Einheiten besitzt, ist die Flexibilität des Linkermoleküls wohl noch stärker eingeschränkt als im Falle des PEPP-Linkermotivs.<sup>[70]</sup> Das Modell ist, ohne Linkerfehlordnung, in Abbildung 72 dargestellt.

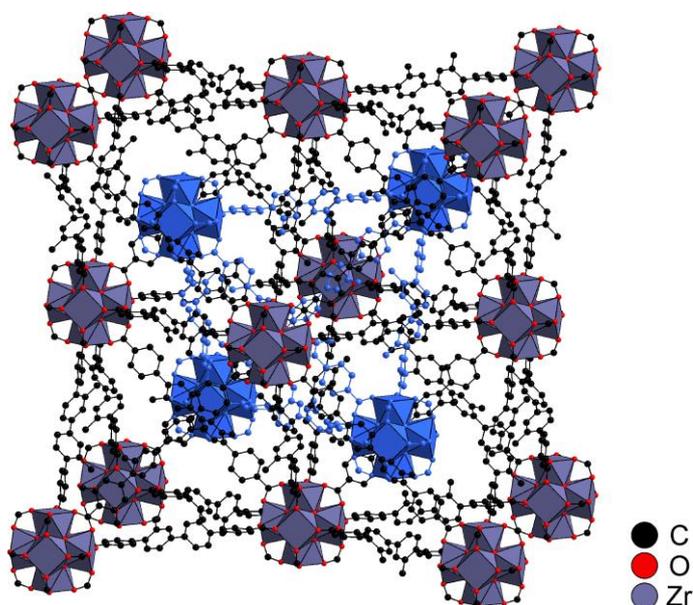


Abbildung 72: Strukturmodell des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv (zweifach CH<sub>3</sub>-substituiert). Das zweite Gerüst ist blau eingefärbt.

Ein aus diesem Modell simuliertes Röntgen-Pulverdiffraktogramm stimmt gut mit experimentellen Daten überein (Abbildung 73).

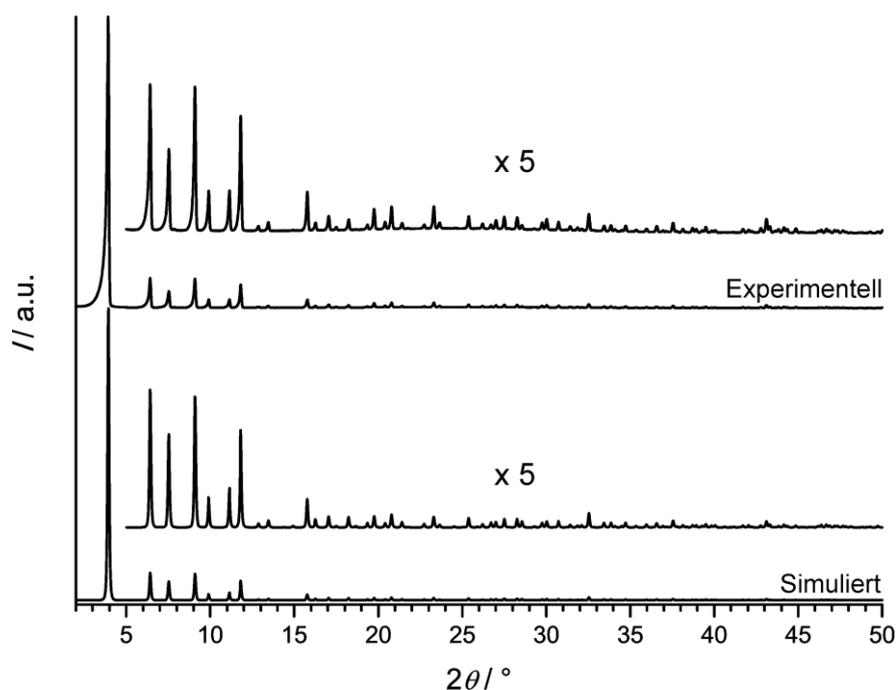


Abbildung 73: Vergleich von experimentellen und simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv (zweifach CH<sub>3</sub>-substituiert).

Die Ergebnisse zeigen, dass das PPPP-Linkermotiv die aus zwei interpenetrierten Netzwerken bestehende PIZOF-Struktur ausbildet (Abbildung 74). In der Reihe der Linkermotive und den dazugehörigen Strukturen füllt dieses Motiv die Lücke zwischen PEPP-PIZOF-1 und den PEPEP-PIZOFs. Die Verbindung wird daher PPPP-PIZOF-1 genannt.

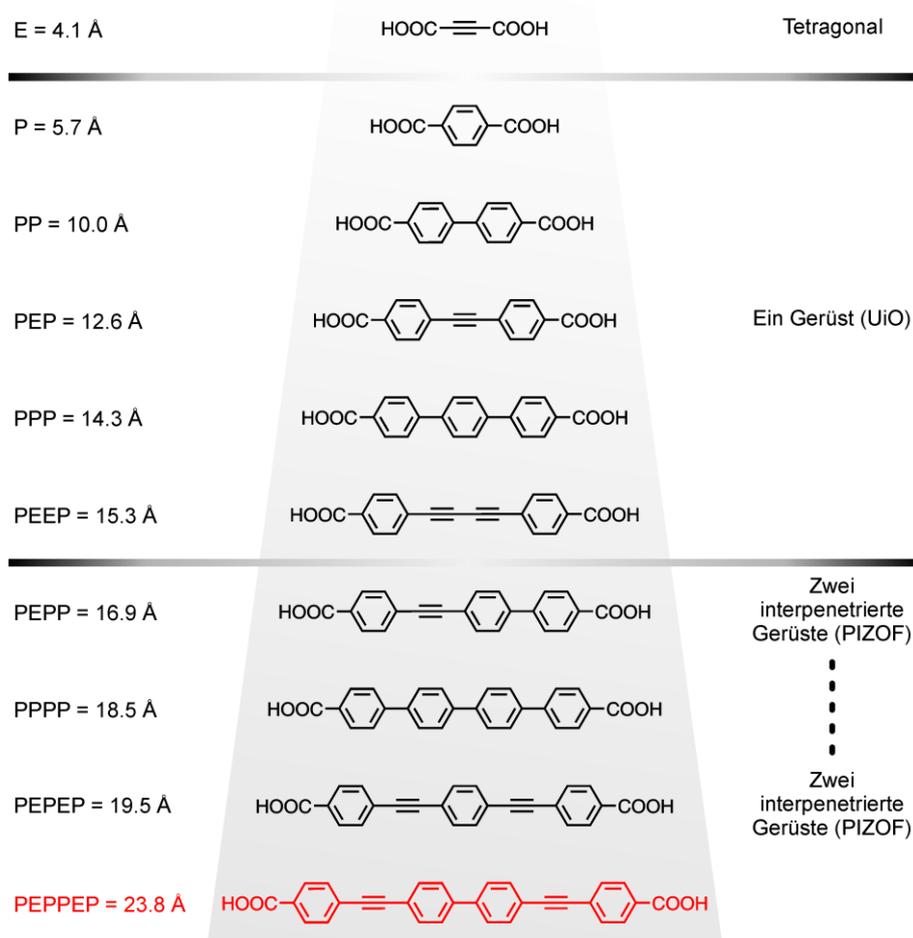


Abbildung 74: Übersicht der Linkermotive (nur das Rückgrat ohne Substituenten, nach Länge sortiert), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Länge gibt den Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in den Carboxylatgruppen an. Das Linkermolekül mit PPPP-Linkermotiv lässt sich als neue Verbindung mit einer interpenetrierten Struktur analog zu den PEPEP-PIZOFs einordnen.

### 5.5.2 Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 75 sind REM-Aufnahmen einer Probe von PEPP-PIZOF-1 gezeigt. Es liegen teilweise verwachsene oktaedrische Kristalle mit einer Größe von etwa 1 µm vor. Vereinzelt sind größere Kristalle von etwa 5 µm zu erkennen.

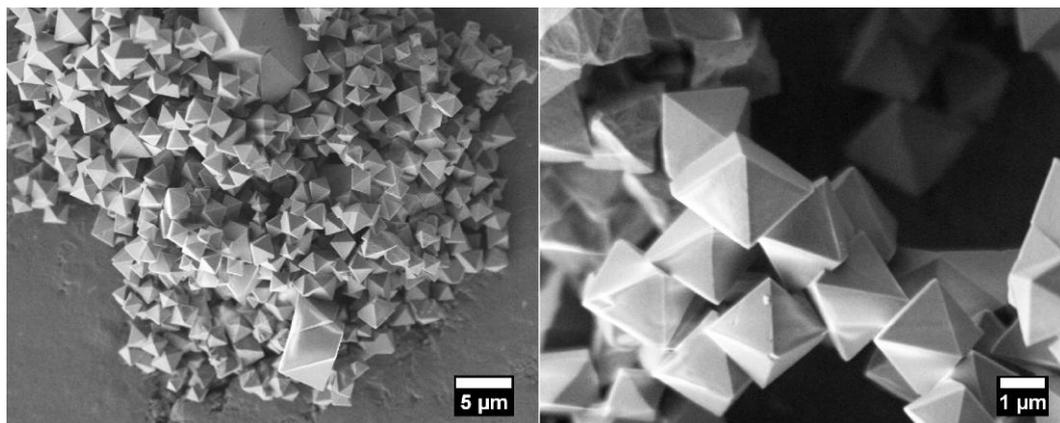


Abbildung 75: REM-Aufnahmen des Produkts einer Synthese des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv (zweifach CH<sub>3</sub>-substituiert).

### 5.5.3 Thermogravimetrie

Eine thermogravimetrische Analyse (Abbildung 76) zeigt, dass PPPP-PIZOF-1 bis etwa 350 °C stabil ist. Die experimentellen Werte liegen etwas außerhalb des Fehlers einer Messung von etwa 1%. In Tabelle 6 sind die Werte aufgelistet. Eine zu hohe Restmasse kann ein Hinweis auf Defekte in der Struktur sein. Diese Defekte zeichnen sich dadurch aus, dass nur einzelne Linker fehlen können. Defekte die durch fehlende Linkermoleküle erzeugt werden, wurden bereits ausführlich an UiO-66 diskutiert und konnten in thermogravimetrischen Messungen charakterisiert werden.<sup>[49]</sup> Alternativ kann aber auch eine kleine Menge amorpher Materials als Verunreinigung vorliegen.

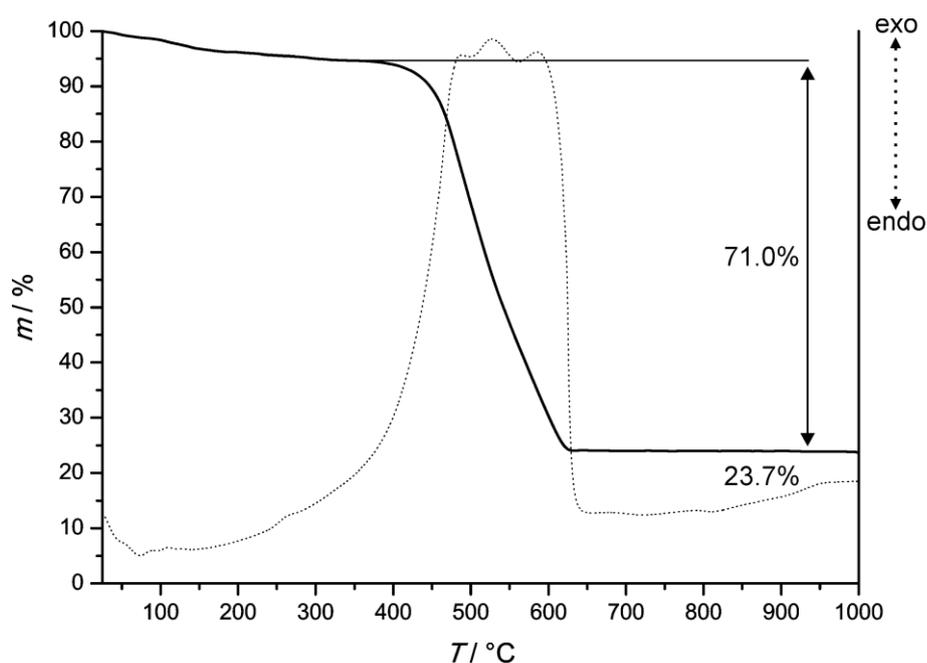


Abbildung 76: Thermogravimetrische Analyse (gepunktet: DTA) des interpenetrierten Zr-basierten MOFs mit PPPP-Linkermotiv (zweifach CH<sub>3</sub>-substituiert).

Tabelle 6: Auswertung der thermogravimetrischen Analyse des Zr-basierten MOFs (PIZOF) mit PPPP-Linkermotiv (zweifach CH<sub>3</sub>-substituiert).

	<b>exp.</b>	<b>ohne Gäste</b>	<b>theoretisch</b>
<i>Gäste</i> / %	5.3	-	-
<i>Linker</i> / %	71.0	75.0	76.9
<i>Rest</i> / %	23.7	25.0	23.1

#### 5.5.4 Physisorption

Eine Ar-Physisorptionsisotherme von PPPP-PIZOF-1 zeigt, dass es sich um ein mikroporöses Material handelt. Die BET-Oberfläche beträgt  $2020 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und das Porenvolumen  $0.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dabei fällt auf, dass die Adsorption (bis zu einem Relativdruck von etwa 0.1) schrittweise verläuft. Dieser Verlauf ähnelt dem der neu definierten Typ-Ib Isothermen<sup>[71]</sup>, welche bei Materialien mit z.B. großen Mikroporen zu beobachten ist. Eine stufenweise Adsorption ist ein Hinweis, dass im Bereich der Mikroporen unterschiedlich attraktive Adsorptionsplätze vorliegen. Dr. Sebastian Lilienthal hat in seiner Dissertation<sup>[55]</sup> Simulationen dieses Adsorptionsverhaltens beschrieben und ausführlich diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass als erstes frei zugängliche Adsorptionsplätze nahe den IBUs besetzt werden. Anschließend werden weitere Plätze nahe den Linkermolekülen besetzt, ehe die Mikroporen komplett aufgefüllt werden. Dieser Prozess führt zu einer schrittweisen Adsorption. Dass dieses Verhalten beim PEPP-PIZOF-1 nicht zu beobachten ist, ist ein Hinweis darauf, dass das Linkermolekül mit PEPP-Motiv zu kurz ist und die Poren zu klein sind, um Adsorptionsplätze unterschiedlicher Energie mit Hilfe der Physisorption aufzulösen. Beide Isothermen werden in Abschnitt 5.6.2 nochmals mit der Isotherme von PEPEP-PIZOF-2 verglichen.

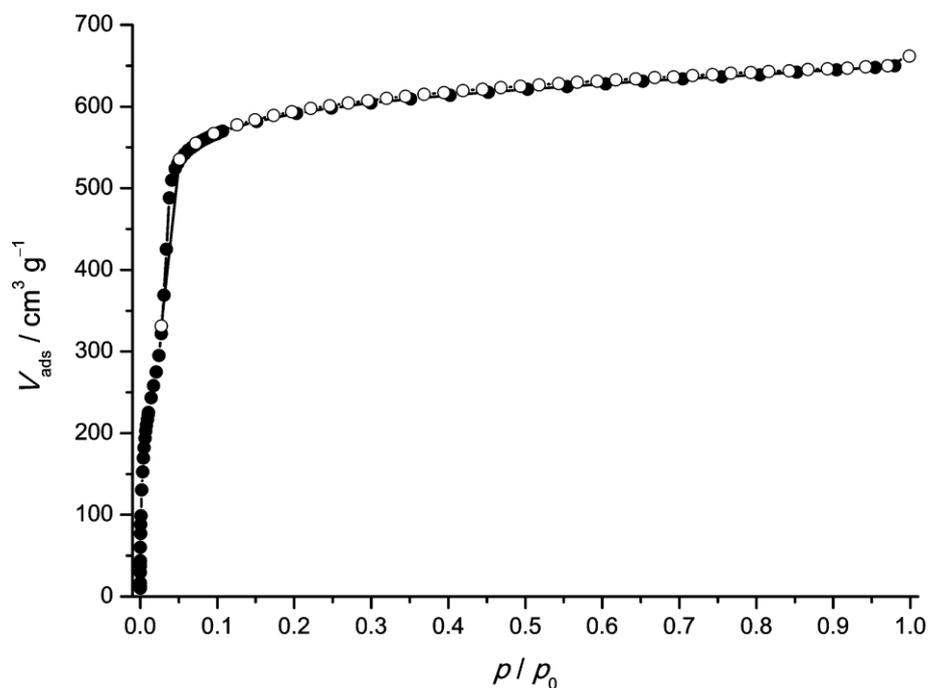


Abbildung 77: Argon-Physisorptionsisotherme des Zr-basierten MOFs (PIZOF) mit PPPP-Linkermotiv (zweifach  $\text{CH}_3$ -substituiert).

## 5.6 Synthese von Zr- basierten MOFs mit PEPEP-Linkermotiv

Zu Beginn der praktischen Arbeiten waren 14 verschiedene PIZOFs (Abschnitt 2.3.3) mit PEPEP-Linkermotiv bekannt, welche alle von unserem Arbeitskreis synthetisiert wurden.<sup>[26,27,34]</sup> Diese werden, um sie von den neuen Verbindungen PEPP-PIZOF-1 und PPPP-PIZOF-1 zu unterscheiden, hier PEPEP-PIZOFs genannt. Für die vorliegende Arbeit konnten weitere neun PEPEP-PIZOFs synthetisiert werden. Die entsprechenden Linkermoleküle sind in Abbildung 78 gezeigt. Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser neun neuen PEPEP-PIZOFs sind im Anhang (Abbildung A4) gezeigt. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die einzelnen PEPEP-PIZOFs (je nach Fokus der Arbeiten auf die jeweiligen Verbindungen) hinsichtlich Synthese und Eigenschaften mit unterschiedlicher Ausführlichkeit besprochen. Die PEPEP-PIZOFs -15 und -19 wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Adelheid Godt erfolgreich in der postsynthetischen Modifikation eingesetzt. So konnten am fertigen PIZOF unter Erhalt der Kristallinität Substituenten unterschiedlicher Länge erfolgreich an den Acetylen-Gruppen angebracht werden.<sup>[36]</sup>

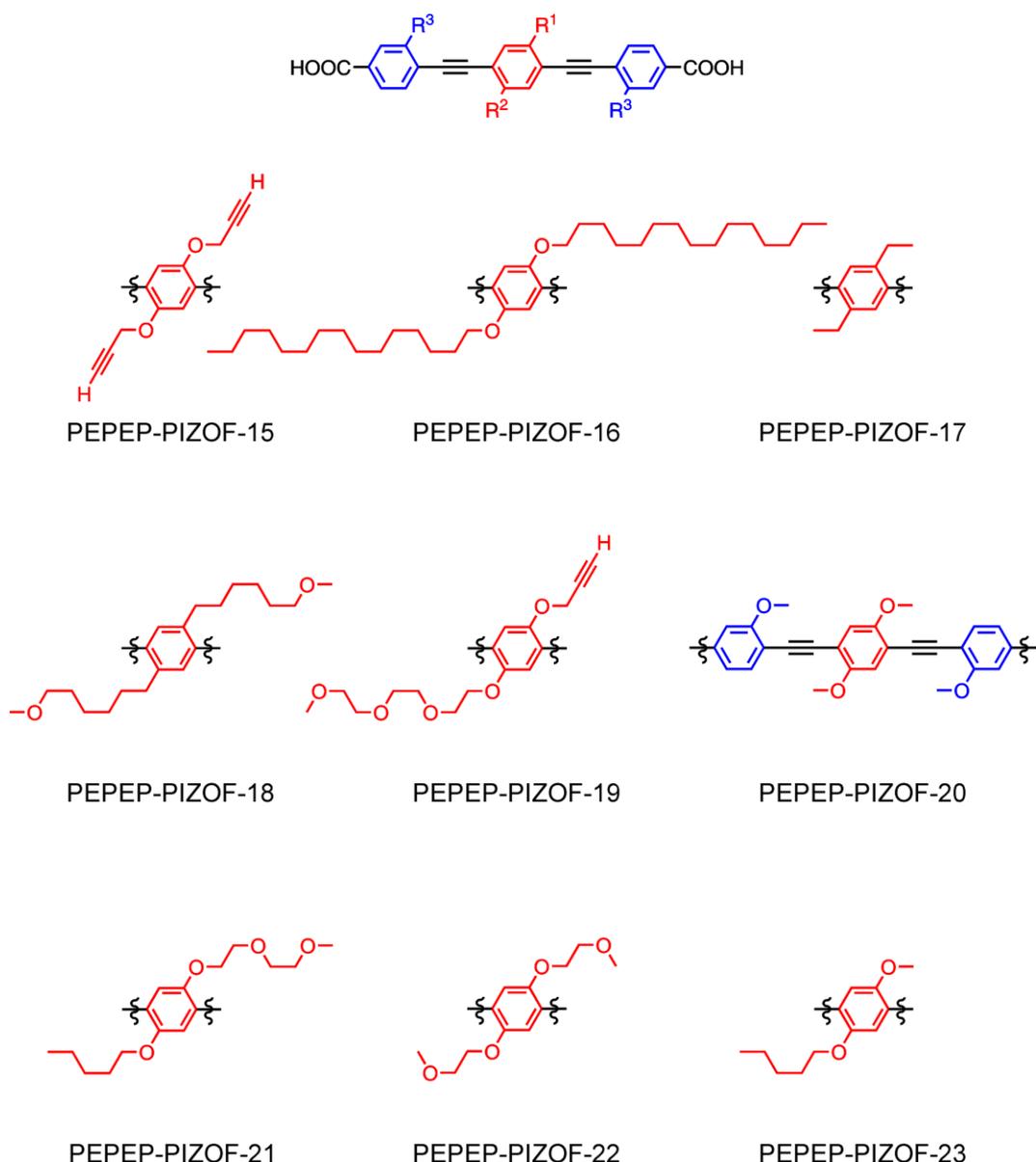


Abbildung 78: Im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierte PEPEP-PIZOFs.

### 5.6.1 Synthese der PEPEP-PIZOFs

#### Modifizierung der Synthesestrategie

Um insgesamt 23 verschiedene PEPEP-PIZOFs zu synthetisieren, mussten einige Probleme gelöst und die bereits publizierte Synthesevorschrift<sup>[27]</sup> auch für bereits bekannte PEPEP-PIZOFs modifiziert und weiterentwickelt werden. So kam es zur Entwicklung der in Abschnitt 4.6 beschriebenen Synthesestrategien. Es stellte sich heraus, dass der mit dem Auge beobachtbare Startpunkt der Präzipitation und die Reaktionsdauer deutlich von der Charge des eingesetzten ZrCl<sub>4</sub> abhängen können. Wurde frisch geöffnetes ZrCl<sub>4</sub> eingesetzt, so setzte die Präzipitation bei den untersuchten Synthesen wesentlich später ein,

als wenn eine ältere Charge ( $> 0.5$  Jahre)  $\text{ZrCl}_4$  benutzt wurde. Die ältere Charge war möglicherweise bereits partiell hydrolysiert und enthielt somit eventuell hydratisierte Zr-Spezies (ähnlich  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) oder wenige amorphe Kristallkeime. Der Gebrauch von frischem  $\text{ZrCl}_4$  hatte zur Folge, dass die Reaktionen häufig nach 24 h noch nicht beendet waren. In manchen Fällen wurde nach 24 h keines oder nur sehr wenig Produkt, welches sich fest auf der Glaswand des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, vorgefunden. Dieses Produkt wurde per Ultraschallbad von der Glaswand abgelöst und geborgen. Das Reaktionsgefäß mit der Lösung wurde danach ohne Produkt wieder in den Ofen gestellt und weitere Präzipitation fand statt. Dieses Vorgehen wurde so oft in Abständen von 24 h wiederholt, bis kein weiteres Produkt mehr gebildet wurde. Abbildung 79 zeigt die Auswaagen (da die Materialien nach der Reaktion nicht rein sind, wird hier bewusst nicht von einer Ausbeute gesprochen) aus jeweils zwei Synthesen von PEPEP-PIZOF-10 (0.080 g; 0.343 mmol  $\text{ZrCl}_4$ , 1.256 g; 10.287 mmol Benzoesäure, 0.237 g; 0.343 mmol Linker, 20 mL DMF) und PEPEP-PIZOF-11 (0.040 g; 0.171 mmol  $\text{ZrCl}_4$ , 0.628 g; 5.144 mmol Benzoesäure, 0.121 g; 0.171 mmol Linker, 10 mL DMF). Diese wurden mit den gleichen Chargen aller Edukte mit Ausnahme des  $\text{ZrCl}_4$  durchgeführt: Hier wurde „frisches“ und „altes“  $\text{ZrCl}_4$  eingesetzt. Die zugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogramme sind im Anhang (Abbildung A5) gezeigt. Es fällt auf, dass im Falle von PEPEP-PIZOF-11 mit einer alten Charge  $\text{ZrCl}_4$  das gesamte Produkt bereits nach 24 h gebildet war, während mit neuem  $\text{ZrCl}_4$  auch nach 48 h noch Produkt gebildet wurde. Die Gesamtauswaagen sind sich sehr ähnlich. Im Falle von PEPEP-PIZOF-10 konnte im Vergleich zu altem  $\text{ZrCl}_4$  (24 h) das erste Produkt erst nach 48 h geborgen werden. Abbildung 80 zeigt die Reaktionsgläser von PEPEP-PIZOF-10 nach den ersten 24 h. Der Effekt des  $\text{ZrCl}_4$  wird deutlich, da in der Synthese mit neuem  $\text{ZrCl}_4$  nach 24 h noch keine Präzipitation stattgefunden hat. Dieser deutliche Einfluss des  $\text{ZrCl}_4$  führte zu der Erkenntnis, dass immer möglichst frisches  $\text{ZrCl}_4$  eingesetzt werden sollte, um Einflüsse des Chargenalters zu minimieren.

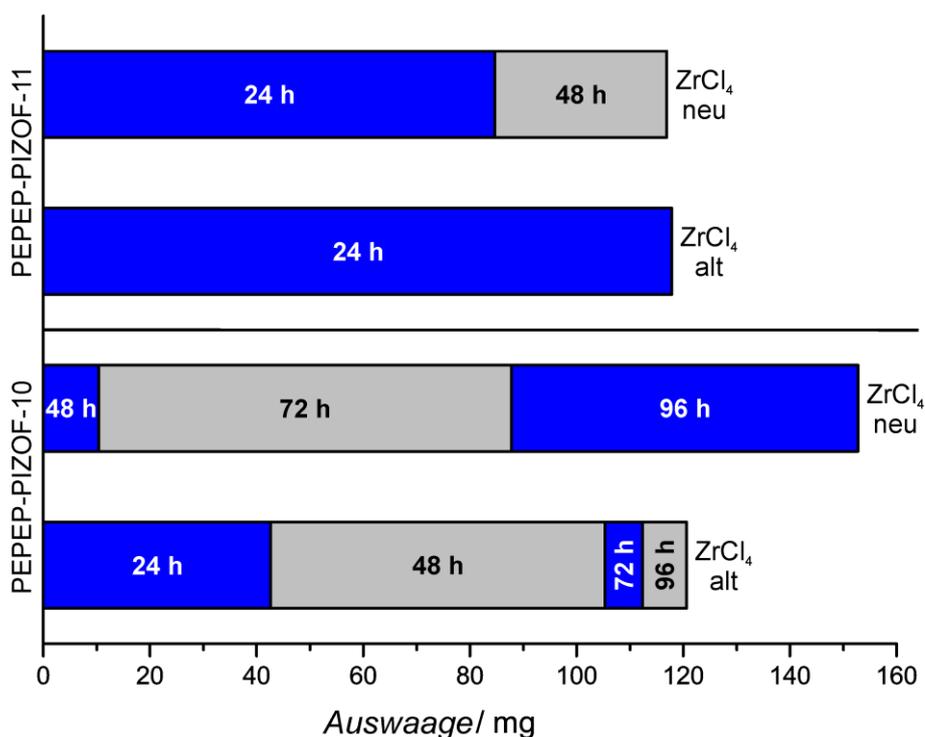


Abbildung 79: Auswaagen von Synthesen der PEPEP-PIZOFs -10 und -11. Nach dem Bergen des Produkts wurde die Reaktionslösung wieder in den Ofen gestellt, um weiteres Produkt zu erhalten.

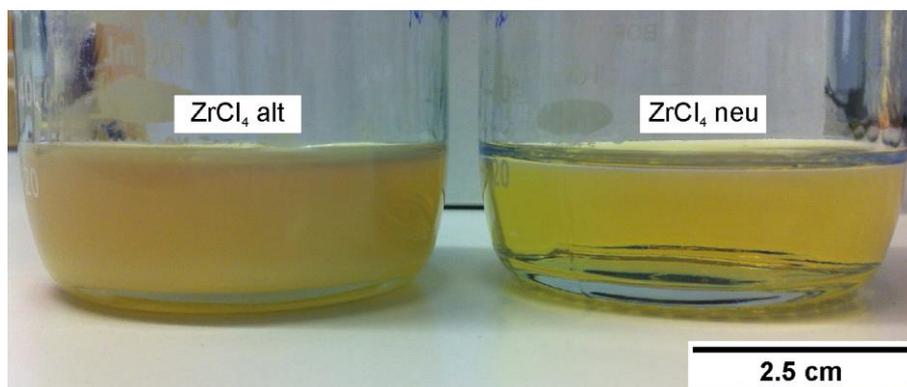


Abbildung 80: Reaktionsgläser zweier Synthesen von PEPEP-PIZOF-10 nach 24 h. Links nach Einsatz von älterem ZrCl<sub>4</sub> und rechts nach Einsatz von frischem ZrCl<sub>4</sub>.

Das intermittierende Ablösen des Produkts von der Glaswandung scheint insgesamt sehr wichtig zu sein. Abbildung 81 zeigt ein Reaktionsgefäß einer Synthese von PEPEP-PIZOF-10 (0.080 g; 0.343 mmol ZrCl<sub>4</sub>, 1.256 g; 10.287 mmol Benzoesäure, 0.237 g; 0.343 mmol Linker, 20 mL DMF), welches einen Monat lang unbehandelt im Ofen belassen wurde. Es fällt auf, dass sich nur eine fest anhaftende Schicht Produkt auf der Glaswand gebildet hat und kein weiteres Produkt entstanden ist. Dieser Befund ist ein Hinweis dafür, dass eine freie Glasoberfläche für die Kristallisation der PEPEP-PIZOFs eine wichtige Rolle spielt. Ist die Oberfläche einmal belegt, findet keine weitere Kristallisation statt. Es ist auch möglich, dass die Produktschicht auf der Glaswand auf der in

die Lösung ragenden Seite durch Moleküle des Modulators gesättigt ist und daher nicht weiterwachsen kann. Wird die Schicht durch Ultraschall abgelöst und das Produkt geborgen, bleiben möglicherweise kleine Partikel zurück, welche zusätzlich zur wieder freigelegten Glaswand auch als Kristallkeime dienen können und die Präzipitation so beschleunigen.

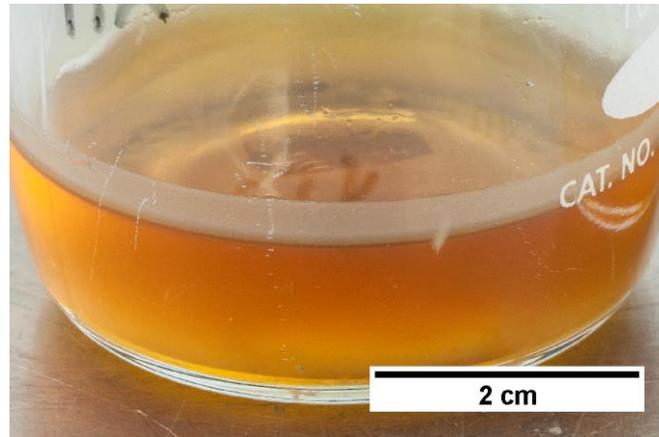


Abbildung 81: Reaktionsgefäß einer Synthese von PEPEP-PIZOF-10, welches einen Monat unbehandelt im Ofen stehen gelassen wurde.

Um durch unterschiedliche Reaktionszeiten Qualitätsunterschiede einzelner Produktfraktionen zu vermeiden, wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt. Abbildung 82 zeigt das generelle Vorgehen. Das gebildete Produkt wird nicht alle 24 h geborgen, sondern das heiße Reaktionsgefäß in ein Ultraschallbad getaucht, um fest anhaftendes Produkt von der Glaswandung zu entfernen. Anschließend wird das Gefäß samt Produkt wieder in den Ofen gestellt. Dieses Vorgehen wird so lange wiederholt bis keine Kristallisation mehr auf der Glaswand stattfindet.

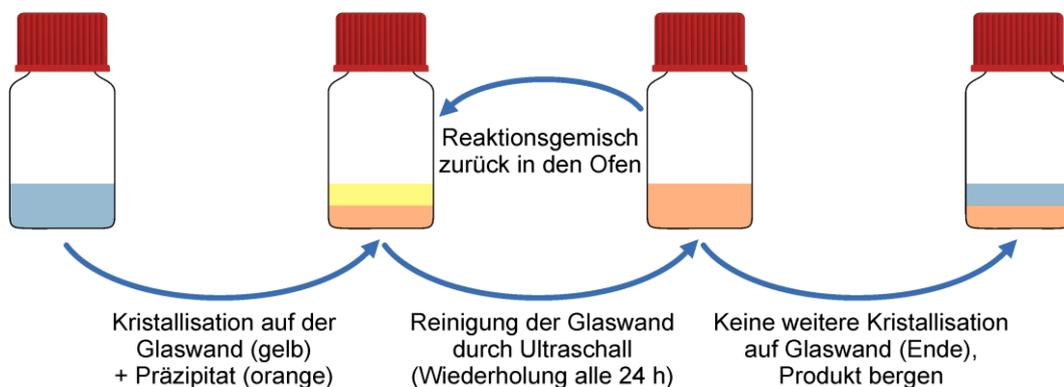


Abbildung 82: Synthesestrategie mit regelmäßigen Behandlungen durch ein Ultraschallbad, um auf der Glaswand des Reaktionsgefäßes anhaftendes Produkt abzulösen.

Abbildung 83 zeigt die Auswaagen von Synthesen von PEPEP-PIZOF-10 (0.080 g; 0.343 mmol  $ZrCl_4$ , 1.256 g; 10.287 mmol Benzoesäure, 0.237 g; 0.343 mmol Linker, 20 mL DMF), von PEPEP-PIZOF-11 (0.080 g; 0.343 mmol  $ZrCl_4$ , 1.256 g; 10.287 mmol Benzoesäure, 0.242 g; 0.343 mmol Linker, 20 mL DMF) und von PEPEP-PIZOF-14 (0.040 g; 0.171 mmol  $ZrCl_4$ , 0.628 g; 5.144 mmol Benzoesäure, 0.088 g; 0.171 mmol Linker, 10 mL DMF). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte sind im Anhang (Abbildung A6) dargestellt. Die Synthesen wurden nach den zwei bereits beschriebenen Synthesestrategien und mit gleichen Eduktchargen durchgeführt. Die jeweils identischen Auswaagen (Abbildung 83) zeigen, dass die Strategie mit zwischenzeitlicher Ultraschallbadbehandlung zu einem Produkt führt, welches an einem Zeitpunkt geborgen wird und nicht aus mehreren Fraktionen besteht. Diese Synthesestrategie wurde auch für die bisher in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen Zr-basierter MOFs in DMF eingesetzt.

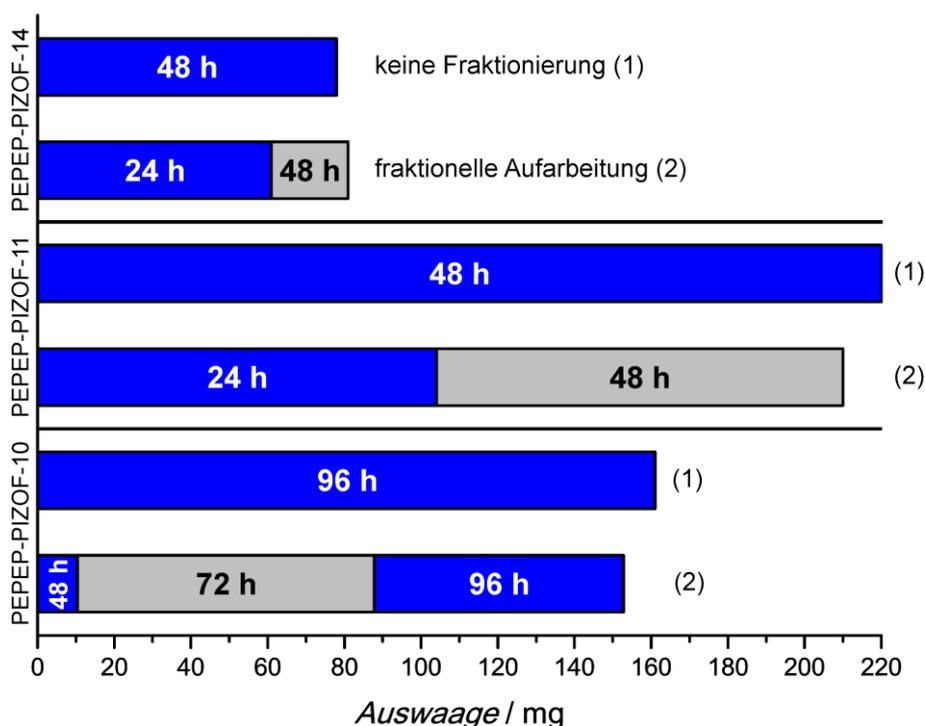


Abbildung 83: Auswaagen von unterschiedlich durchgeführten Synthesen der PEPEP-PIZOFs -10, -11 und -14.

### Einfluss von $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$

Eine weitere Möglichkeit der Syntheseoptimierung einzelner PEPEP-PIZOFs ist der Austausch von  $ZrCl_4$  gegen  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ . Die Synthese von PEPEP-PIZOF-15 wurde davon besonders stark beeinflusst. Wurde die Synthese mit  $ZrCl_4$  durchgeführt (0.080 g; 0.343 mmol  $ZrCl_4$ , 1.256 g; 10.287 mmol Benzoesäure, 0.163 g; 0.343 mmol Linker, 20 mL DMF) befand sich meist erst nach 48 h wenig, sehr fest anhaftendes Produkt auf

der Glaswand des Reaktionsgefäßes. Zu diesem Zeitpunkt war die Lösung bereits nahezu schwarz gefärbt. Es ist wahrscheinlich, dass vor Beginn der Präzipitation starke Nebenreaktionen stattfanden. Diese resultieren möglicherweise aus einer erhöhten Reaktivität der zwei Alkin-Substituenten des Linkermoleküls. Abbildung A7 im Anhang zeigt eine typische thermogravimetrische Messung von PEPEP-PIZOF-15, welche die Aussage zur erhöhten Reaktivität des Linkermoleküls unterstützt. Es ist eine starke Zersetzung zu erkennen, bei der Material aus dem Messtiegel geschleudert wird. Wurde die Synthese von PEPEP-PIZOF-15 mit Ultraschallbehandlung im Abstand von 24 h ohne Bergung des Produkts weitergeführt, war auch das Produkt (nach bis zu 96 h Reaktionszeit) braun verfärbt. Wurde stattdessen  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  verwendet (0.111 g; 0.343 mmol  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , 1.256 g; 10.287 mmol Benzoesäure, 0.163 g; 0.343 mmol Linker, 20 mL DMF), konnten das mit bloßem Auge beobachtbare Einsetzen der Präzipitation und die Reaktionszeit deutlich beschleunigt werden. Diese Beobachtungen sind auf das zusätzliche Wasser zurückzuführen.

Die Bildung von PEPEP-PIZOF-15 war bereits nach 24 h beendet (aus aufgearbeiteten Lösungen fiel kein Produkt mehr aus). Die Reaktionslösung war nicht stark verfärbt und das Produkt zeigte auch keine braune Verfärbung (Abbildung 84).

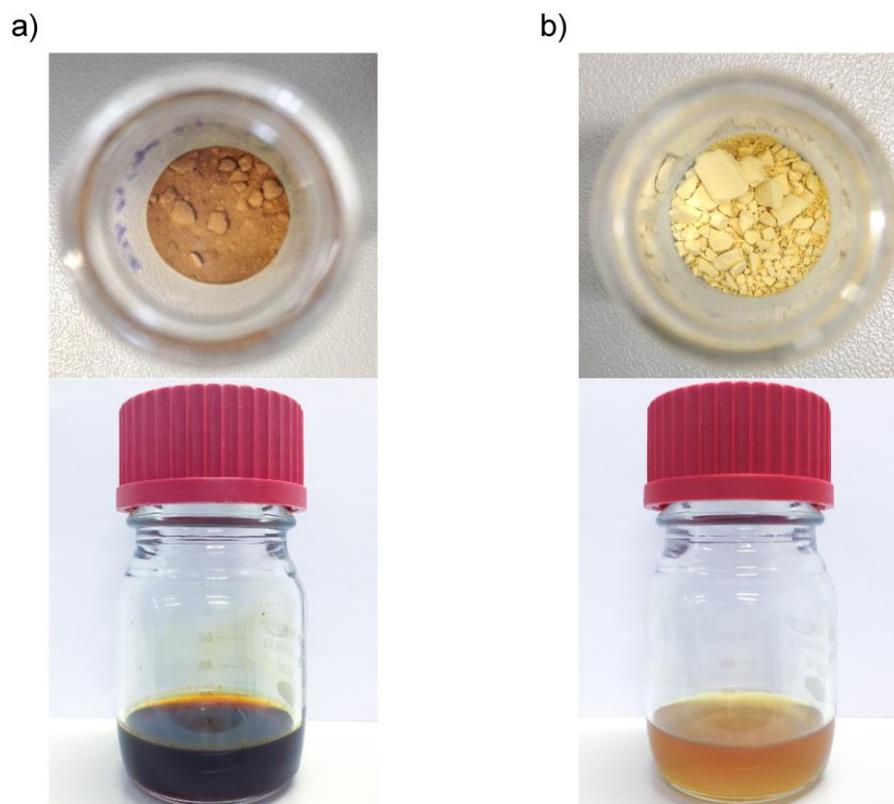


Abbildung 84: Färbungen der Produkte und Reaktionslösungen aus Synthesen von PEPEP-PIZOF-15 mit a)  $\text{ZrCl}_4$  und b)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Unter Verwendung von  $\text{ZrCl}_4$  wird eine deutliche Färbung von Lösung und Produkt beobachtet.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen mit  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  unterscheiden sich nicht signifikant (Abbildung 85).

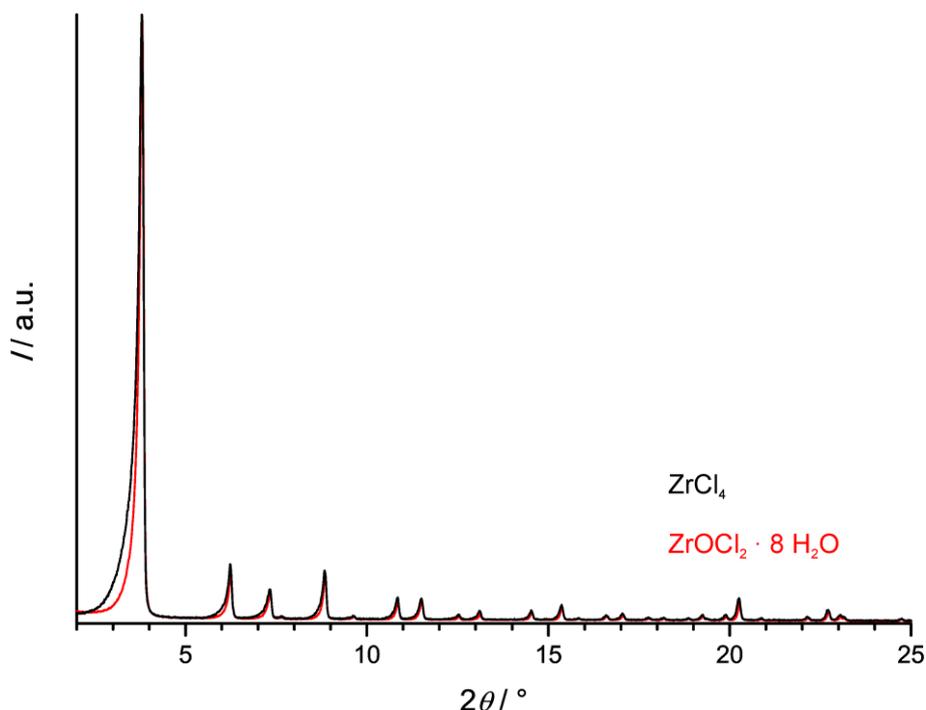


Abbildung 85: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen von PEPEP-PIZOF-15 mit  $\text{ZrCl}_4$  (schwarz) und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (rot).

Mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  konnte ein Einfluss beobachtet werden, der der Verwendung einer älteren Charge  $\text{ZrCl}_4$  entspricht. Gegenüber älterem, teilweise anhydrolysiertem  $\text{ZrCl}_4$  aber ist die Menge von 8  $\text{H}_2\text{O}$  im Hydrat genau definiert und der Einfluss der Wassermenge ist besser kontrollierbar.

Es ist möglich, dass zusätzliches Wasser den Aufbau der IBU beschleunigt und so die Bildung des jeweiligen MOFs fördert. Möglicherweise entstehen durch das Wasser aber auch wenige, nicht nachweisbare amorphe Keime, an denen die Kristallisation beschleunigt wird. Unter Umständen lösen sich diese auch zu einem späteren Zeitpunkt wieder auf. Gegebenenfalls hat etwas Wasser auch einen Einfluss auf die Löslichkeit des Linkermoleküls. Der beschleunigende Effekt von Wasser in der Synthese des Zr-Fumarat-MOFs konnte bereits per *in situ*-EDXRD-Studien gezeigt werden.<sup>[21]</sup> Aufgrund der Erkenntnisse aus der Synthese von PEPEP-PIZOF-15 wurde die Synthese von PEPEP-PIZOF-19 ebenfalls mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt (0.111 g; 0.343 mmol  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , 1.256 g; 10.287 mmol Benzoesäure, 0.195 g; 0.343 mmol Linker, 20 mL DMF). Auch dieses Linkermolekül enthält einen reaktiven Alkin-Substituenten.

### **Einfluss des Modulators**

Für die Synthesen einiger PEPEP-PIZOFs wurde nicht nur die Zr-Quelle, sondern auch der Modulator variiert. Die Synthesen der PEPEP-PIZOFs -6, -13, -17 und -18 waren problematisch, wenn Benzoessäure als Modulator eingesetzt wurde. Interessanterweise unterscheiden sich die PEPEP-PIZOFs -6, -13 und -17 von den PEPEP-PIZOFs -2, -5 und -11, die problemlos mit  $ZrCl_4$  und Benzoessäure herstellbar sind, nur darin, dass sie kein Sauerstoffatom in der ersten Position der Seitenkette tragen. Das erste Sauerstoffatom in der Seitenkette scheint unter diesen Synthesebedingungen einen positiven Einfluss auf die Bildung des Gerüsts zu haben.

Möglicherweise werden die Polarität oder die Löslichkeit des Linkermoleküls so beeinflusst, dass sie sich positiv auswirken. Es ist auch denkbar, dass das Sauerstoffatom die Beweglichkeit der Seitenkette erhöht und so zu einer Verringerung von sterischen Effekten führt. Abbildung 86 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen (0.040 g; 0.171 mmol  $ZrCl_4$ , 0.628 g; 5.144 mmol Benzoessäure, 10 mL DMF) der PEPEP-PIZOFs -6 (0.121 g; 0.171 mmol Linker), -13 (0.092 g; 0.171 mmol Linker), -17 (0.072 g; 0.171 mmol Linker) und -18 (0.102 g; 0.171 mmol Linker), welche mit  $ZrCl_4$  und Benzoessäure hergestellt wurden. Es wird deutlich, dass sogar die publizierte Synthese von PEPEP-PIZOF-6<sup>[27]</sup> mit frischem  $ZrCl_4$  nicht reproduzierbar ist, da nach 24 h nur ein Produkt mit sehr geringer Kristallinität erhalten wurde. Das kristalline Produkt wurde dann in einem zweiten Kristallisationsschritt erhalten, indem die Reaktionslösung (ohne Produkt) für weitere 24 h in den Ofen gestellt wurde. Das Linkermolekül des PEPEP-PIZOF-18 wurde verwendet, um zu überprüfen ob es unter diesen Synthesebedingungen wichtig ist, dass ein Sauerstoffatom an erster Position der Seitenkette sitzt oder ob ein Sauerstoffatom an beliebiger Position einen ähnlichen Einfluss hat. Unter diesen Synthesebedingungen scheint letzteres nicht der Fall zu sein.

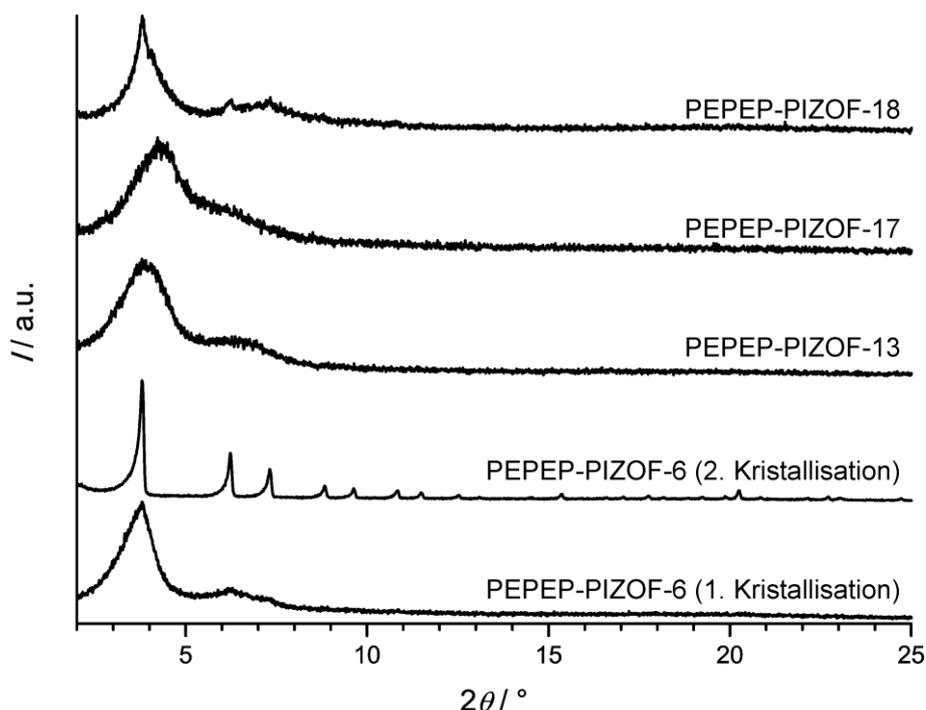


Abbildung 86: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen der PEPEP-PIZOFs -6, -13, -17, und -18 mit  $ZrCl_4$  und Benzoesäure.

In den Synthesen der PEPEP-PIZOFs -6 und -13 war der Zusatz von Wasser zur Synthese mit  $ZrCl_4$  förderlich für eine hohe Kristallinität.<sup>[26]</sup> Der positive Effekt des zugegebenen Wassers war jedoch nicht einfach zu reproduzieren. Daher wurde zur besseren Kontrolle  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$  eingesetzt. Abbildung 87 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Synthesen (0.055 g; 0.171 mmol  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ , 0.628 g; 5.144 mmol Benzoesäure, 10 mL DMF) der PEPEP-PIZOFs -6 (0.121 g; 0.171 mmol Linker), -13 (0.092 g; 0.171 mmol Linker) und -17 (0.072 g; 0.171 mmol Linker). Eine erhöhte Kristallinität konnte aber nur für PEPEP-PIZOF-6 erreicht werden.

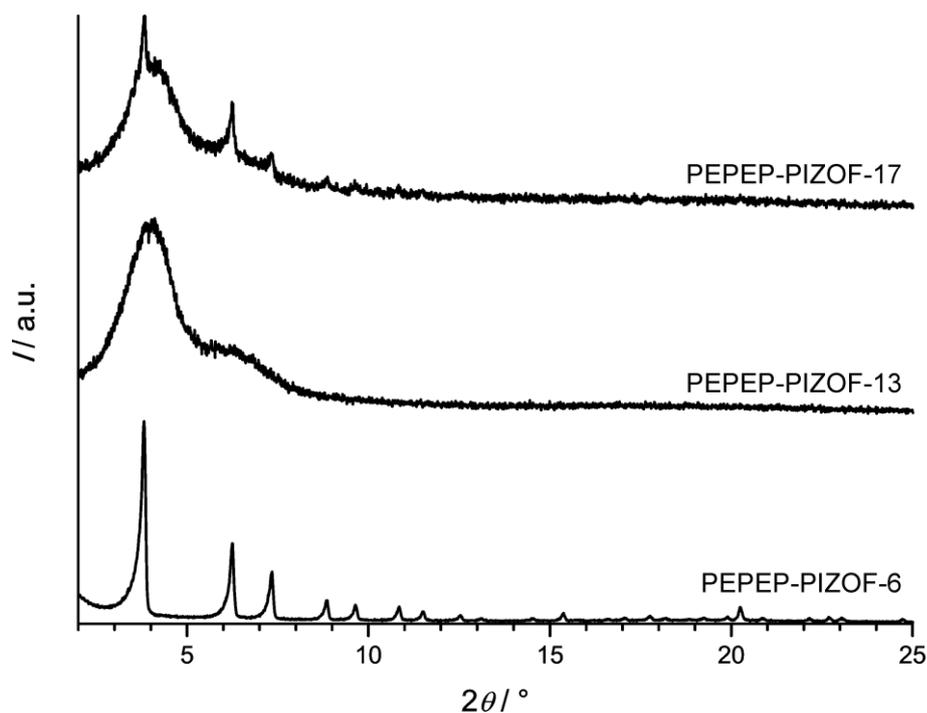


Abbildung 87: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen der PEPEP-PIZOFs -6, -13 und -17, mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und Benzoesäure.

Der Einfluss von zusätzlichem Wasser scheint bei den PEPEP-PIZOFs -6, -13 und -17 sehr komplex und nicht der alleinige Schlüssel für eine erfolgreiche Synthese zu sein. Daher wurde zur weiteren Optimierung der Synthese Benzoesäure durch Essigsäure ersetzt. Abbildung 88 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen (0.028 g; 0.086 mmol  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , 5 mL DMF) der PEPEP-PIZOFs -6 (0.736 mL; 12.859 mmol Essigsäure, 0.060 g; 0.086 mmol Linker), -13 (0.981 mL; 17.145 mmol Essigsäure, 0.046 g; 0.086 mmol Linker), -17 (0.981 mL; 17.145 mmol Essigsäure, 0.036 g; 0.086 mmol Linker) und -18 (0.981 mL; 17.145 mmol Essigsäure, 0.051 g; 0.086 mmol Linker). Die PEPEP-PIZOFs -6, -13 und -17 weisen hohe Kristallinitäten auf. Die hohen Mengen an Essigsäure als Modulator waren nötig, da mit weniger Essigsäure neben den Reflexen des jeweiligen PEPEP-PIZOFs noch ein Untergrund von nicht kristallinem Material zu erkennen war.

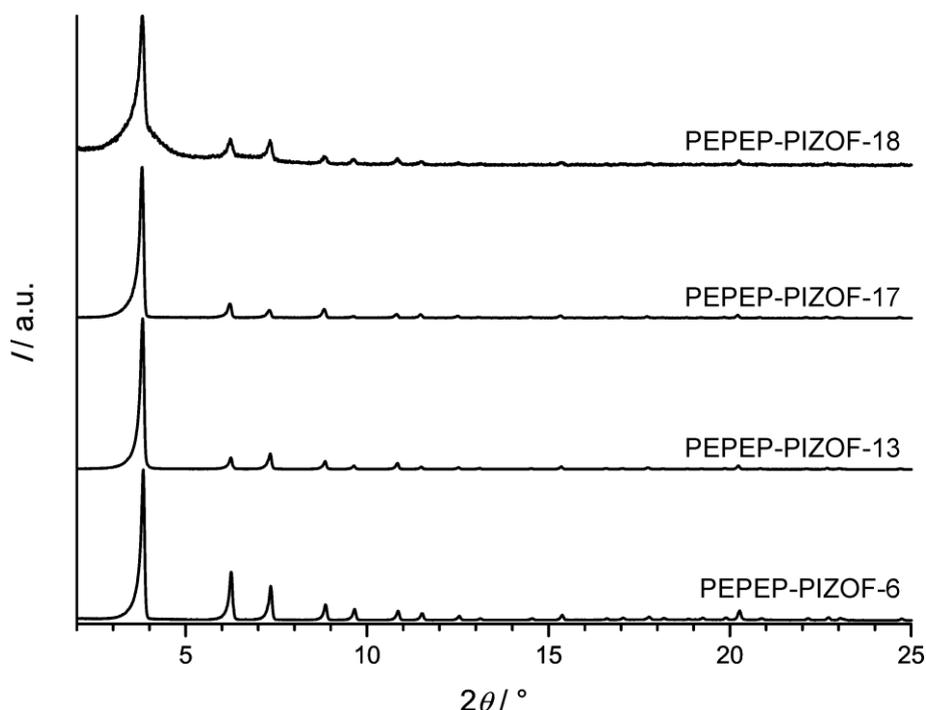


Abbildung 88: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen der PEPEP-PIZOFs -6, -13, -17 und -18, mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure.

Im Falle von PEPEP-PIZOF-18 ist die Kristallinität im Vergleich deutlich geringer. Die Seitenkette mit einem Sauerstoffatom an vorletzter Position führt offenbar zu neuen Schwierigkeiten bei der Synthese, die wiederum durch eine eigens zu entwickelnde Strategie umgangen werden müssten.

Insgesamt ist ein positiver Einfluss des Modulators Essigsäure in Kombination mit  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zu erkennen. Gründe dafür, dass sich Essigsäure als Modulator anders verhält als Benzoesäure, könnten der geringere sterische Anspruch oder das zusätzlich in Essigsäure (besonders, wenn sie an normaler Luft eingesetzt wird) enthaltene Wasser sein. Außerdem wären Einflüsse der verschiedenen pKs-Werte von Benzoesäure (pKs = 4.2) und Essigsäure (pKs = 4.76) auf die Koordinationseigenschaften und somit auf die Wirkung als Modulator denkbar. Dr. Fabian Kempf konnte zeigen, dass sich in DMF-basierten Synthesen aus den Monocarbonsäuren (Modulatoren) durch Nebenreaktionen mit Zersetzungsprodukten des DMFs die entsprechenden Amide bilden.<sup>[24]</sup> Wird Essigsäure eingesetzt, werden mehr Amide gebildet als mit Benzoesäure. Dieses ist eine mögliche Erklärung für die benötigte hohe Menge an Essigsäure. Es ist aber möglich, dass die stärkere Umsetzung der Essigsäure zum Amid eine Reaktion an den Carboxylgruppen der Linkermoleküle reduziert und somit einen besseren Aufbau des Gerüsts ermöglicht. Die positiven Einflüsse von  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure wurden auch für die erfolgreiche Synthese von PPPP-PIZOF-1 (Abschnitt 5.5.1) genutzt.

### PEPEP-PIZOFs mit vier Substituenten

PEPEP-PIZOF-20 stellt eine Besonderheit unter den PEPEP-PIZOFs dar. Die Verbindung trägt als einzige vier Substituenten ( $\text{OCH}_3$ ) am Linkermolekül. Bei der Synthese von PEPEP-PIZOF-20 ist die Reproduzierbarkeit der Kristallinität problematisch. Abbildung 89 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme verschiedener Synthesen von PEPEP-PIZOF-20 (0.042 g; 0.086 mmol Linker, 5 mL DMF). Die Synthese ist möglich, bedarf aber noch weiterer Entwicklung.

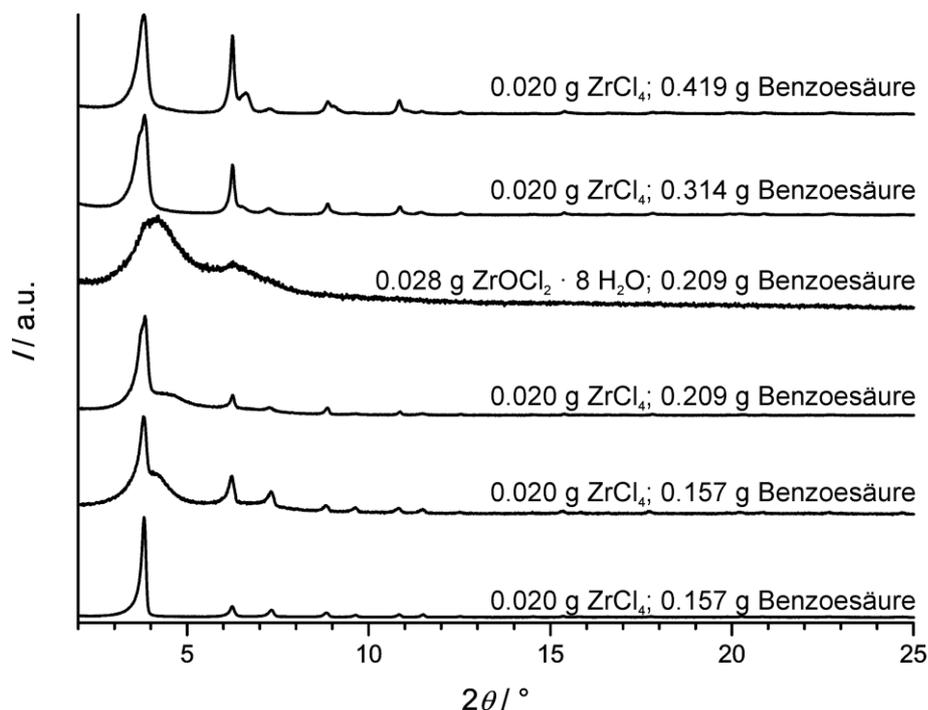


Abbildung 89: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen von PEPEP-PIZOF-20 mit verschiedenen Zr-Quellen und Konzentrationen der Benzoesäure.

Ein möglicher Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit der Kristallinität könnten sterische Gründe sein. Im Gerüst der PEPEP-PIZOFs kommen sich die Linkermoleküle sehr nahe. Der zusätzliche Substituent an den äußeren Ringen führt dann zu erhöhter sterischer Konkurrenz, die sich möglicherweise negativ in der Reproduzierbarkeit der Synthese ausdrückt. Die Synthese von PEPEP-PIZOFs mit Linkermolekülen, die ebenfalls vier Substituenten tragen, allerdings sterisch noch deutlich anspruchsvollere (Abbildung 90), verlief erfolglos. Der Vollständigkeit wegen werden diese Linkermoleküle aber hier gezeigt.

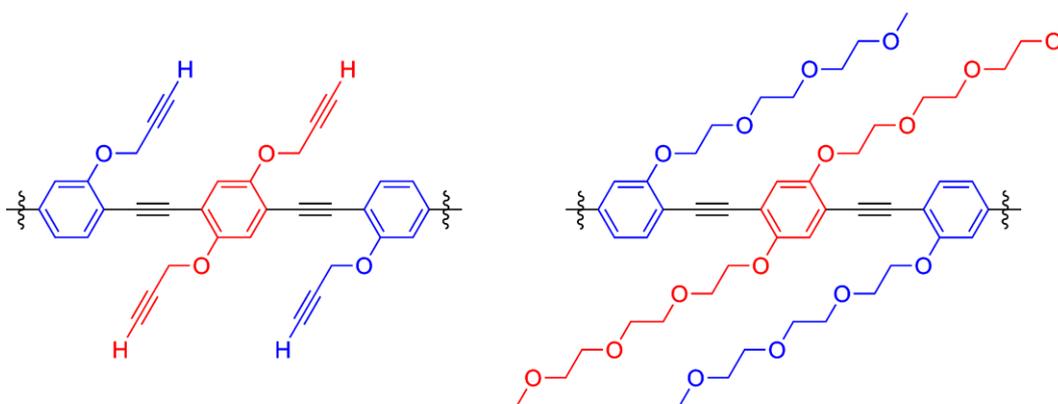


Abbildung 90: Vierfach substituierte Linkermoleküle, mit denen Versuche zur Synthese eines PEPEP-PIZOF erfolglos verliefen.

Syntheseansätze mit einem Linkermolekül, das vier Acetylen-Substituenten (Abbildung 90, links) trägt, lieferten in verschiedenen Versuchen nur nicht kristalline Produkte. Die Versuche wurden mit den in dieser Arbeit beschriebenen Mengen an Edukten ( $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , Benzoesäure und Essigsäure) in DMF durchgeführt. Die sterischen Ansprüche und die Löslichkeit eines Linkermoleküls mit vier  ${}^1\text{PEG}_3$ -Substituenten (Abbildung 90, rechts) sind vermutlich so hoch, dass keine Präzipitation erreicht werden konnte.

### Weitere Synthesen von PEPEP-PIZOFs

Die neuen, hier nicht weiter diskutierten PEPEP-PIZOFs -16, -21, -22 und -23, wurden mit der neuen Synthesestrategie (intermittierende Ablösung von Produkt auf der Glasoberfläche durch Ultraschallbehandlung alle 24 h) hergestellt. PEPEP-PIZOF-16 ist die Verbindung mit der bisher längsten Seitenkette. Synthesen mit einem Linkermolekül, das vergleichbar lange  ${}^1\text{PEG}_4$ -Substituierten trägt, verliefen in der Vergangenheit erfolglos.<sup>[26]</sup> Möglicherweise existieren für unterschiedliche Seitenkettentypen auch unterschiedliche Maximallängen, bis zu denen eine erfolgreiche PIZOF-Synthese möglich ist. Im Falle der  ${}^1\text{PEG}_4$ -Substituenten muss auch die hohe Löslichkeit des Linkermoleküls beachtet werden.

### Ansatzgrößen für die Synthese der PEPEP-PIZOFs -16, -21, -22 und -23:

**PEPEP-PIZOF-16:** 0.040 g; 0.171 mmol  $\text{ZrCl}_4$ , 0.628 g; 5.144 mmol Benzoesäure, 0.140 g; 0.171 mmol Linker, 10 mL DMF

**PEPEP-PIZOF-21:** 0.040 g; 0.171 mmol  $\text{ZrCl}_4$ , 0.628 g; 5.144 mmol Benzoesäure, 0.098 g; 0.171 mmol Linker, 10 mL DMF

**PEPEP-PIZOF-22:** 0.040 g; 0.171 mmol ZrCl<sub>4</sub>, 0.628 g; 5.144 mmol Benzoesäure, 0.121 g; 0.088 mmol Linker, 10 mL DMF

**PEPEP-PIZOF-23:** 0.040 g; 0.171 mmol ZrCl<sub>4</sub>, 0.628 g; 5.144 mmol Benzoesäure, 0.083 g; 0.171 mmol Linker, 10 mL DMF

## 5.6.2 Physisorption an PEPEP-PIZOFs

### **Ar und N<sub>2</sub>**

In diesem Abschnitt wird die Physisorption von Gasen an den PEPEP-PIZOFs besprochen. Die Ergebnisse werden durch thermogravimetrische Messungen unterstützt. Der Fokus liegt auf dem Einfluss der verschiedenen Kettenlängen auf die Porosität der untersuchten PIZOFs. Des Weiteren wird ein Vergleich zu den bereits beschriebenen neuen Verbindungen PEPP-PIZOF-1 und PPPP-PIZOF-1 hergestellt.

Abbildung 91 zeigt die Physisorptionsisothermen der PEPEP-PIZOFs -2, -5 und -11. Diese wurden einmal mit Argon und einmal Stickstoff gemessen. Es wird deutlich, dass sich die mit Argon und Stickstoff ermittelten Werte der BET-Oberflächen und Porenvolumina (Tabelle 7) nicht deutlich unterscheiden. Obwohl Argon für Messungen an mikroporösen Materialien geeigneter ist als Stickstoff, kann für die PEPEP-PIZOFs gesagt werden, dass Ergebnisse, die mit Argon erzielt wurden, in gewissem Maße vergleichbar mit Messungen sind, die mit Stickstoff durchgeführt wurden.

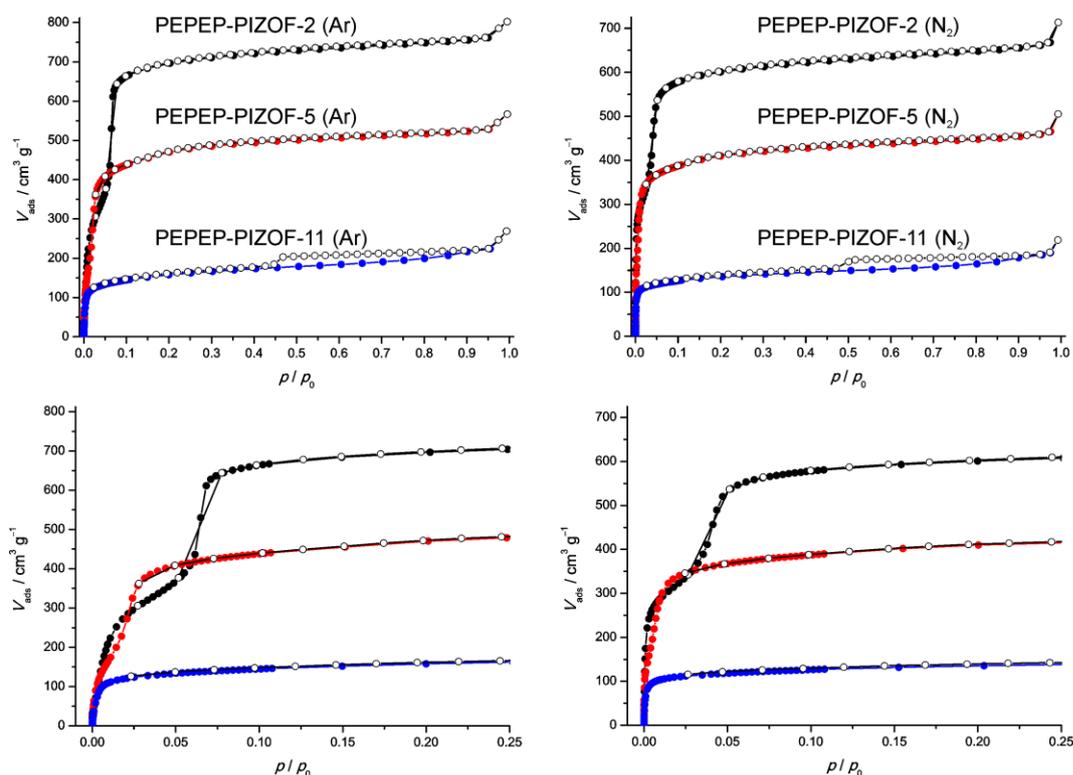


Abbildung 91: Ar/N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen der PEPEP-PIZOFs -2, -5 und -11. Zur besseren Veranschaulichung des Verlaufs sind im unteren Bildabschnitt Ausschnitte bis zu einem Relativdruck von 0,25 dargestellt.

Tabelle 7: Aus den Isothermen ermittelte BET-Oberflächen und Porenvolumina (Ar/N<sub>2</sub>).

PEPEP-PIZOF	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
-2	2350 / 2350	0.97 / 1.00
-5	1525 / 1548	0.67 / 0.72
-11	502 / 500	0.28 / 0.29

Die Tendenz, dass die adsorbierten Volumina und somit die BET-Oberflächen und Porenvolumina dieser mikroporösen Substanzen abnehmen, lässt sich mit Hilfe der Kettenlänge der Substituenten und der damit immer stärkeren Füllung der Poren erklären. Für PEPEP-PIZOF-2 ist ein stufenweiser Adsorptionsast (ähnlich Typ-Ib<sup>[71]</sup>) zu erkennen. Dieser Befund wurde auch für PPPP-PIZOF-1 in Kapitel 5.5.4 beschrieben. Dr. Sebastian Lilienthal hat diesen Prozess in seiner Dissertation simuliert.<sup>[55]</sup> Im PEPEP-PIZOF-2 werden zunächst Adsorptionsplätze nahe den IBUs besetzt. Anschließend erfolgt die Besetzung von Plätzen an den Linkermolekülen, gefolgt von der kompletten Auffüllung der freien, nicht durch die Interpenetration besetzten, Poren. Diese unterschiedlichen Adsorptionsplätze lassen sich im Falle von PEPEP-PIZOF-2 mit der Physisorption auflösen. Die Besetzung der ersten Sorptionsplätze an IBU und Linkermolekül und das anschließende Auffüllen der Poren werden durch eine Stufe im Anstieg des Adsorptionsastes aufgelöst.

Im Falle der PEPEP-PIZOFs -5 und -11 ist diese Stufe nicht mehr zu erkennen. Das kann daran liegen, dass die Porenvolumina kleiner sind, da sie durch die längeren Seitenketten ausgefüllt werden und unterschiedliche Adsorptionsplätze daher nicht mehr aufgelöst werden. Die längeren Seitenketten können möglicherweise auch die besonders attraktiven Adsorptionsplätze an den IBUs blockieren und so einen stufenweisen Adsorptionsprozess verhindern.

Abbildung 92 zeigt die drei Adsorptionsisothermen für die <sup>1</sup>PEG-substituierten PEPEP-PIZOFs -7, -10 und -22. Die Tendenz, dass mit zunehmender Kettenlänge die BET-Oberfläche und das Porenvolumen abnehmen, ist auch hier zu beobachten (Tabelle 8) und scheint daher unabhängig von der Art der Seitenketten der Linkermoleküle zu sein.

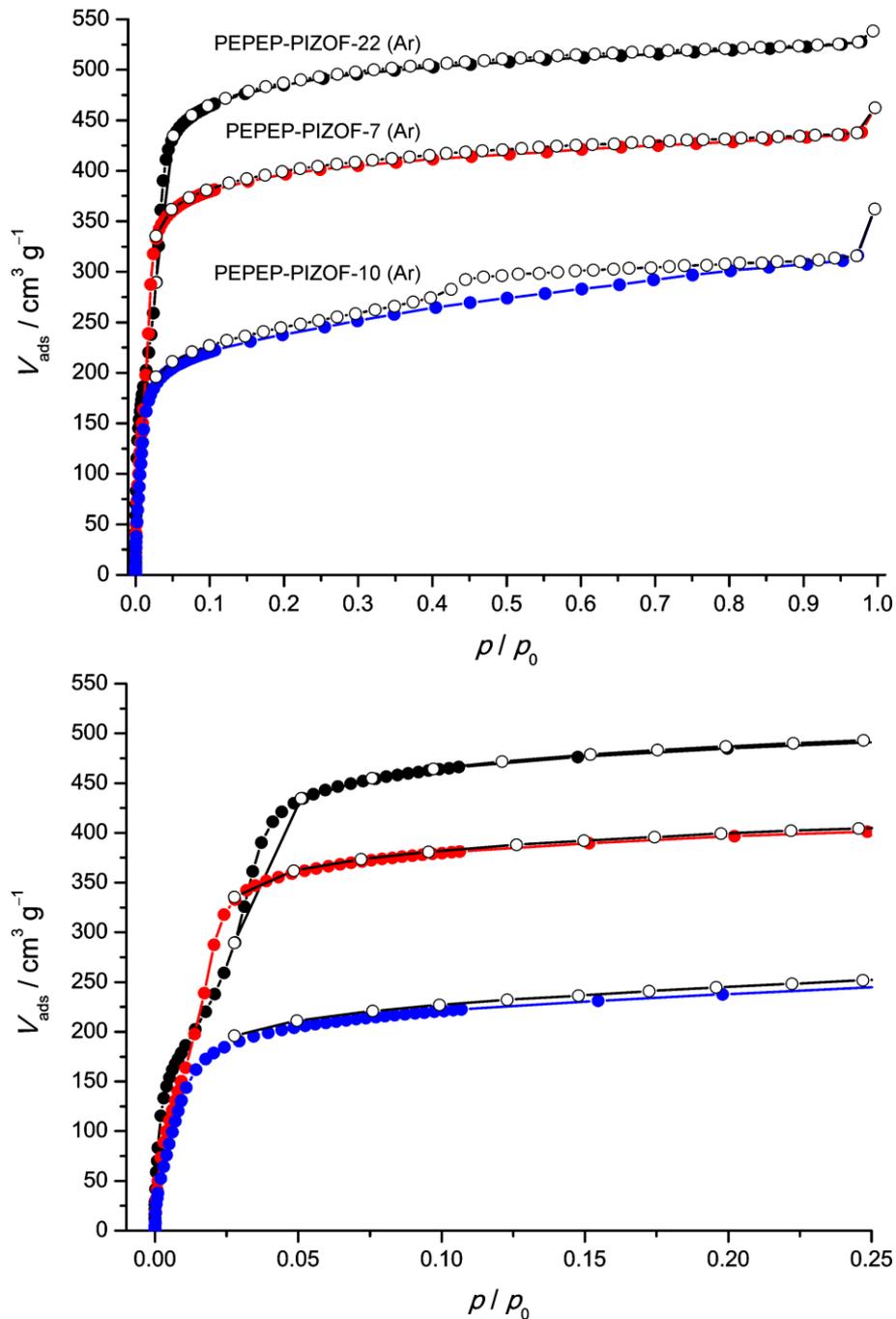


Abbildung 92: Argon-Physisorptionsisothermen der PEPEP-PIZOFs -10, -7 und -22. Zur besseren Veranschaulichung des Verlaufs sind im unteren Bildabschnitt Ausschnitte bis zu einem Relativdruck von 0.25 dargestellt.

Tabelle 8: Aus den Isothermen ermittelte BET-Oberflächen und Porenvolumina.

PEPEP-PIZOF	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
-22	1860	0.82
-7	1340	0.55
-10	770	0.40

Wie z.B. PEPEP-PIZOF-2 zeigt auch PPPP-PIZOF-1 eine stufenweise Adsorption. In Abbildung 93 ist ein Vergleich zwischen PEPEP-PIZOF-2, PPPP-PIZOF-1 und PEPP-PIZOF-1 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Stufe in der Adsorption immer weiter zu kleineren Relativdrücken wandert. Beim PEPP-PIZOF-1 ist die Stufe nicht mehr zu erkennen. Die drei PIZOFs unterscheiden sich nicht in der Länge ihrer Linkersubstituenten, aber in der Länge des Linkermoleküls bzw. des Linkermotivs. Die freien Poren im Gerüst werden kleiner, je kürzer die Linkermotive sind. Da das gesamte Auffüllen der Poren somit bei immer kleineren Relativdrücken stattfindet, wandert auch die beschriebene Stufe zu kleineren Drücken. Im PPPP-PIZOF-1 sind die freien Poren kleiner und die Stufe ist zu kleineren Relativdrücken verschoben. Im PEPP-PIZOF-1 ist die Stufe nicht mehr zu erkennen. Möglicherweise sind die Poren hier so klein, dass unterschiedliche Adsorptionsplätze nicht mehr über die Physisorption aufgelöst werden können.

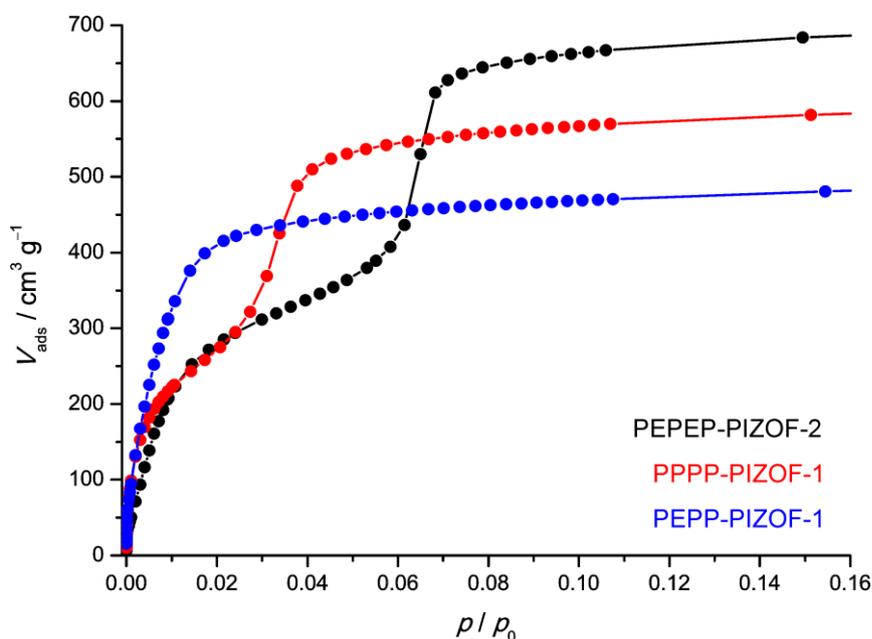


Abbildung 93: Argon-Physisorptionsisothermen (Adsorption) der Verbindungen PEPP-PIZOF-1, PPPP-PIZOF-1 und PEPEP-PIZOF-2.

Tabelle 9: Aus den Isothermen ermittelte BET-Oberflächen und Porenvolumina.

PIZOF	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PEPP-PIZOF-1	1650	0.73
PPPP-PIZOF-1	2020	0.83
PEPEP-PIZOF-2	2350	0.97

## CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>

Die Tendenz, dass mit zunehmender Kettenlänge die adsorbierten Volumina und so auch die adsorbierten Gewichtsprozent abnehmen, zeigte sich auch in Messungen mit CO<sub>2</sub>,

CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> an den PEPEP-PIZOFs -2, -5 und -11 (Abbildung 94). Die Messungen fanden bis zu einem Druck von 1 bar statt. Das entspricht für CO<sub>2</sub> einem Relativdruck von 0.03. Um genauere Aussagen machen zu können, müssen Hochdruckmessungen mit diesen Gasen durchgeführt werden müssen.

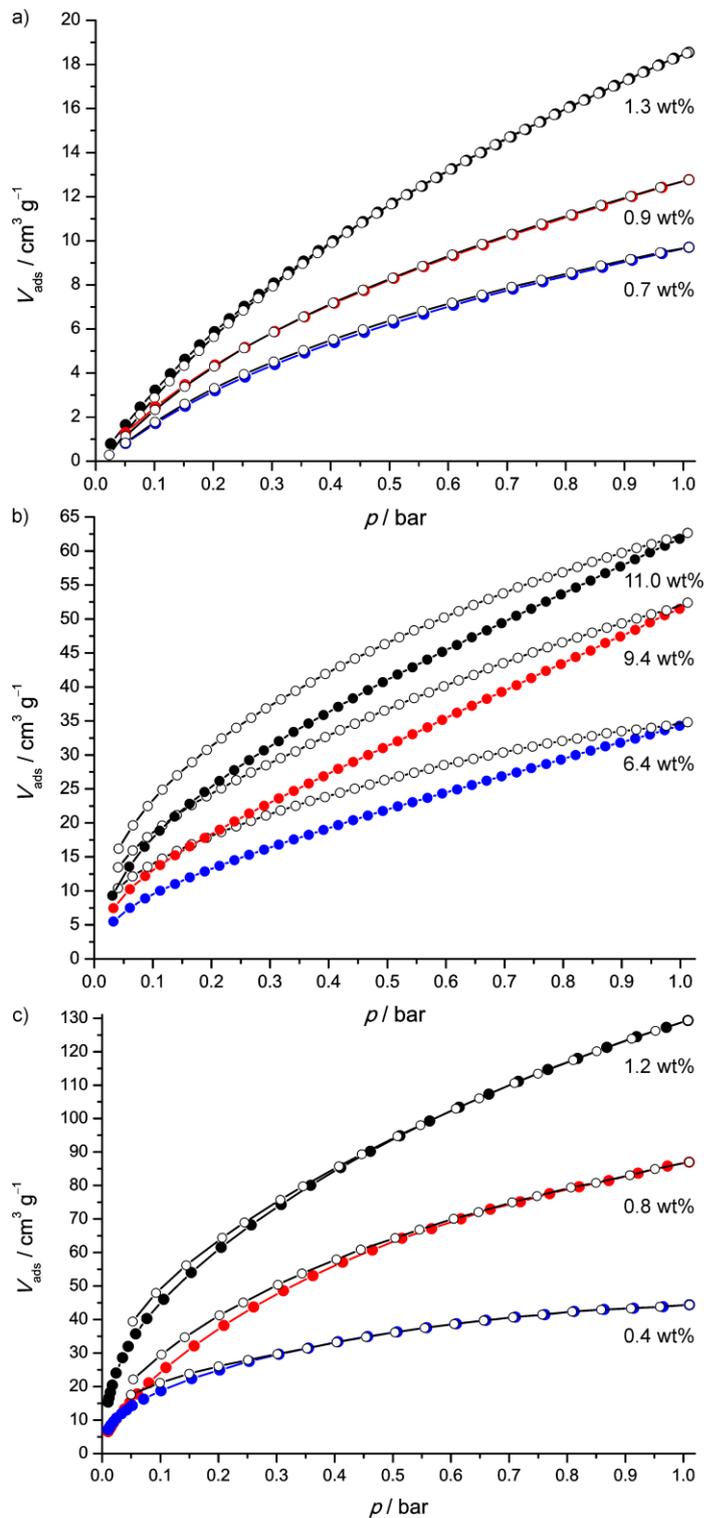


Abbildung 94: Physisorptionsisothermen der PEPEP-PIZOFs -2 (schwarz), -5 (rot) und -11 (blau) gemessen mit verschiedenen Gasen. a) CH<sub>4</sub> (298 K) b) CO<sub>2</sub> (273 K) c) H<sub>2</sub> (77K). An den jeweiligen Isothermen sind die adsorbierten Gewichtsprozent angegeben.

Die H<sub>2</sub>-Isothermen wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen (die weiteren Isothermen befinden sich im Anhang (Abbildung A8)). Abbildung 95 zeigt die aus den Isothermen berechneten Adsorptionswärmen. In PEPEP-PIZOF-2 scheint die Adsorption von H<sub>2</sub> besonders stark zu sein. Das kann damit zusammenhängen, dass die Adsorption von H<sub>2</sub> am aromatischen System des Linkermoleküls besonders gut abläuft. Da das aromatische System mit zunehmender Kettenlänge abgeschirmt wird, nimmt somit auch die Adsorptionswärme ab.

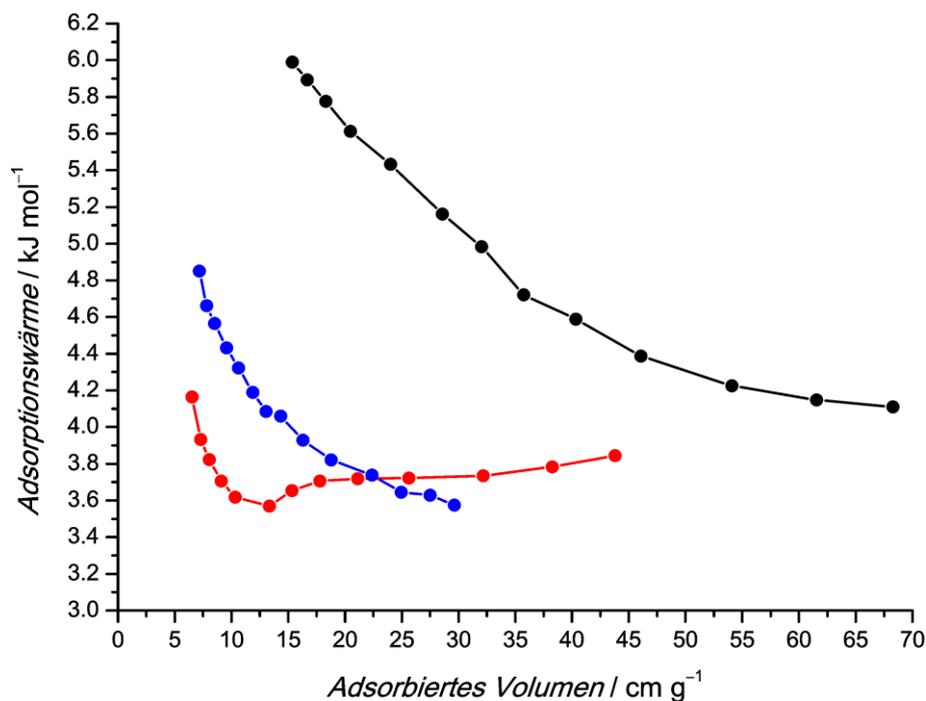


Abbildung 95: Adsorptionswärmen für H<sub>2</sub> der PEPEP-PIZOFs -2 (schwarz), -5 (rot) und -11 (blau).

### Physisorptionshysteresen

In Abschnitt 5.5.4 wurde für PEPEP-PIZOF-1 die Hystere in der Physisorption betrachtet und mit möglichen Gerüstdefekten in Zusammenhang gebracht. Dieser Zusammenhang soll hier genauer betrachtet werden. Das Phänomen der Sorptionshysterese, welche bei mesoporösen Materialien auftritt, existiert auch bei mikroporösen PEPEP-PIZOFs. Die Hysterese ist häufig in Messungen von PEPEP-PIZOFs mit langkettigen Linkersubstituenten zu erkennen. Abbildung 91 zeigt solch eine Hysterese für PEPEP-PIZOF-11 und Abbildung 92 für PEPEP-PIZOF-10. In Messungen von PEPEP-PIZOF-19 war ebenfalls eine Hysterese (Abbildung 96) zu erkennen. Für PEPEP-PIZOF-10 und -19 ist ein Zusammenhang mit dem <sup>1</sup>PEG<sub>3</sub>-Substituenten wahrscheinlich.

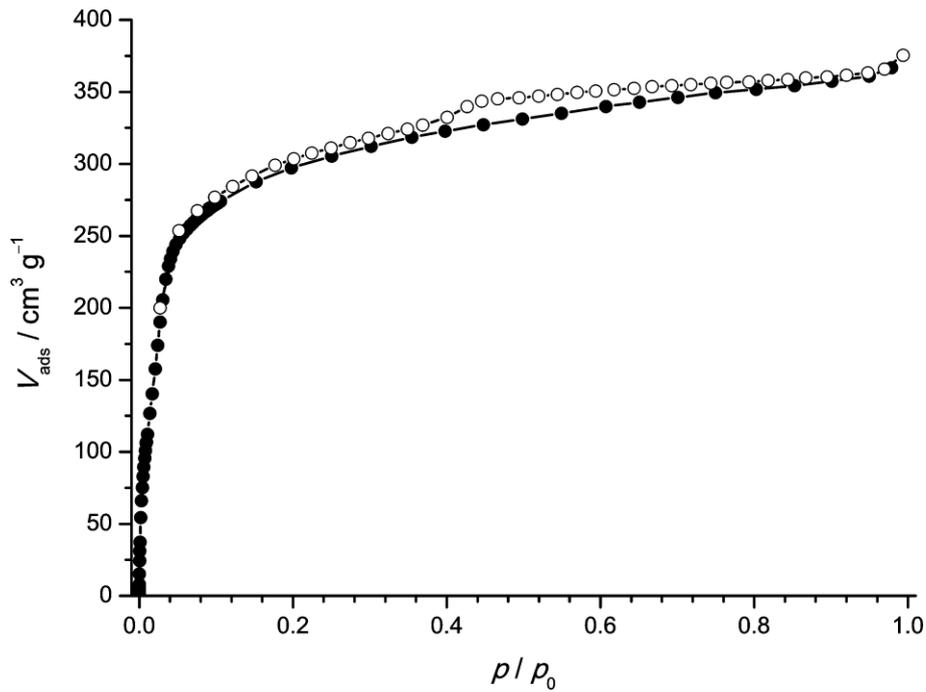


Abbildung 96: Argon-Physisorptionsisotherme von PEPEP-PIZOF-19.  $S_{\text{BET}} = 960 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $V_{\text{Pore}} = 0.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

In Abbildung 97 ist die Ar-Isotherme von PEPEP-PIZOF-16 im Vergleich zu PEPEP-PIZOF-11 dargestellt. Die Hysterese von PEPEP-PIZOF-16 ist deutlich ausgeprägter. In Tabelle 10 sind die Werte von PEPEP-PIZOF-16 mit denen von PEPEP-PIZOF-11 verglichen. Die BET-Oberfläche von PEPEP-PIZOF-16 ist deutlich geringer und passt so in den bereits beschriebenen Trend, dass die BET-Oberfläche mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Auffällig sind der starke Anstieg der Adsorption bei Relativdrücken größer 0.1 und ein daraus resultierendes hohes totales Porenvolumen. Das hohe Porenvolumen spricht für einen großen Anteil von Mesoporen und somit für Gerüstdefekte.

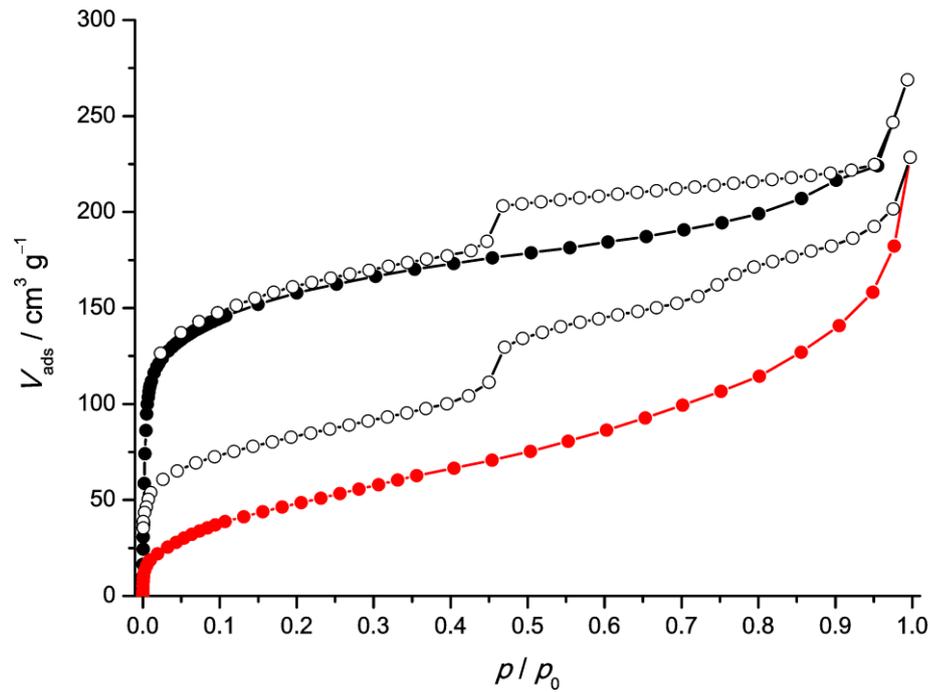


Abbildung 97: Argon-Physisorptionsisothermen von PEPEP-PIZOF-11 (schwarz) und -16 (rot)

Tabelle 10: Aus den Isothermen ermittelte BET-Oberflächen und Porenvolumina.

PEPEP-PIZOF	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
-11	502	0.28
-16	160	0.23

In Abbildung 98 und Tabelle 11 sind thermogravimetrische Messungen von entsprechenden PEPEP-PIZOFs dargestellt. Es fällt auf, dass die ermittelten Werte trotz Hysterese (mit der Ausnahme PEPEP-PIZOF-19) zu den theoretischen Werten passen.

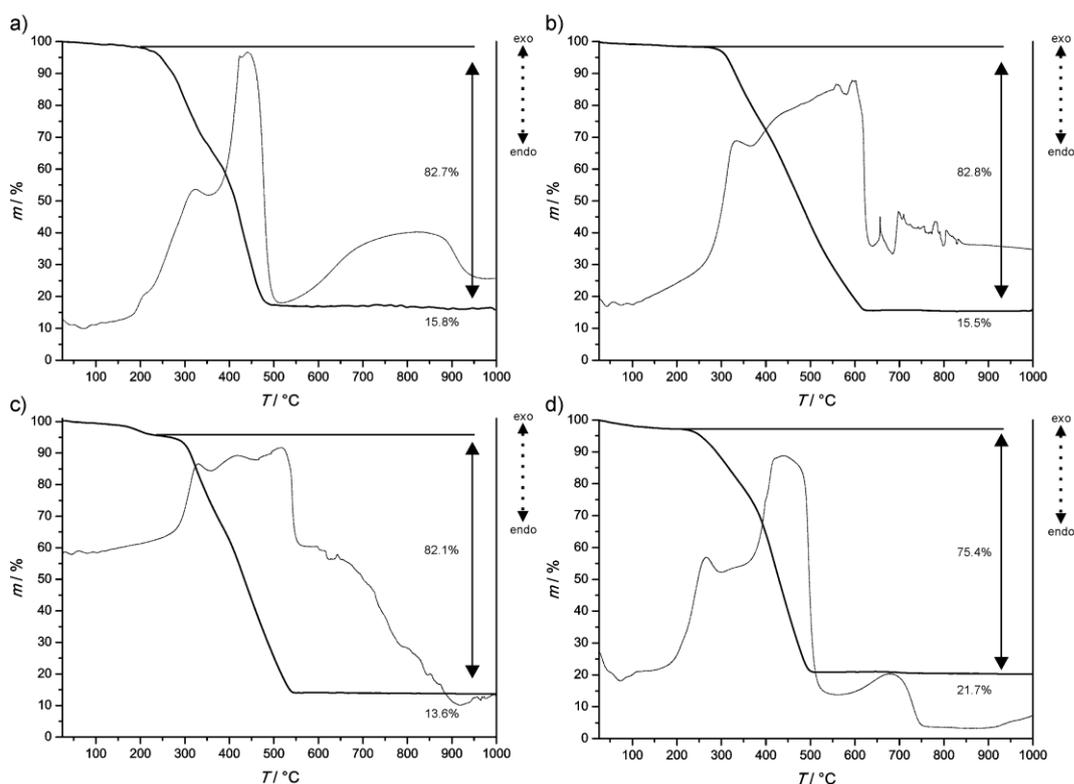


Abbildung 98: Thermogravimetrische Messungen von PEPEP-PIZOFs mit Hysterese: a) -10, b) -11, c), -16 und d) -19.

Tabelle 11: Auswertung der thermogravimetrischen Messungen verschiedener PEPEP-PIZOFs mit Hysterese und der Vergleich mit theoretischen Werten.

	Exp.	Ohne Gäste	Theoretisch
<b>PEPEP-PIZOF-10</b>			
<i>Gäste / %</i>	1.5	-	-
<i>Linker / %</i>	82.7	84.0	84.6
<i>Rest / %</i>	15.8	16.0	15.4
<b>PEPEP-PIZOF-11</b>			
<i>Gäste / %</i>	1.7	-	-
<i>Linker / %</i>	82.8	84.2	84.9
<i>Rest / %</i>	15.5	15.8	15.1
<b>PEPEP-PIZOF-16</b>			
<i>Gäste / %</i>	4.3	-	-
<i>Linker / %</i>	82.1	85.8	86.8
<i>Rest / %</i>	13.6	14.2	13.2
<b>PEPEP-PIZOF-19</b>			
<i>Gäste / %</i>	2.9	-	-
<i>Linker / %</i>	75.4	77.7	82.2
<i>Rest / %</i>	21.7	22.3	17.8

Wenn die Mesoporen durch die Defekte in den interpenetrierten Strukturen entstehen und die thermogravimetrischen Messungen zu den erwarteten Werten passen, dann fehlen möglicherweise nicht nur einzelne Linker, sondern ganze Gerüstfragmente (IBU plus Linker). Diese Defekte erzeugen große Poren, verändern aber nicht die Stöchiometrie der

Verbindungen. Diese Defekte werden möglicherweise durch besonders lange Ketten stabilisiert und in der Physisorption als Mesoporen aufgelöst.

Im Falle von PEPEP-PIZOF-19 ist die Restmasse an  $\text{ZrO}_2$  zu hoch, was möglicherweise daran liegen könnte, dass nur einzelne Linkermoleküle im Gerüst fehlen. Es könnte auch sein, dass bei dieser Synthese ein geringer Anteil an amorphen Verunreinigungen entsteht, welche aber im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nicht nachgewiesen werden kann. In Tabelle 12 sind prozentuale Vergleiche des Porenvolumens bei einem Relativdruck von 0.1 und dem endgültigen totalen Porenvolumen dargestellt. Dieser Vergleich dient dem Zweck, den Anstieg der Isotherme ab einem Relativdruck von 0.1 quantitativ auszudrücken und ein Verhältnis aus „echten“ Mikroporen (werden bis 0.1 befüllt) und Defektporen (werden anschließend befüllt) zu schaffen. Es wird deutlich, dass mit zunehmendem Anteil des Defektporenvolumens auch die qualitative Stärke der Hysterese zunimmt. Dieser Zusammenhang wird auch beim Vergleich zweier Proben von PEPEP-PIZOF-11 deutlich. Eine Probe von PEPEP-PIZOF-11, welche lediglich eine schwache Hysterese zeigt, hat nur einen kleineren Anteil an Defektporen.

Tabelle 12: Aus den Verhältnissen der Porenvolumina berechnete Defektporen von PEPEP-PIZOFs mit unterschiedlich stark ausgeprägten Hysteresen.

<b>PEPEP-PIZOF</b>	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ( $p/p_0 = 0.1$ )	$V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (total)	<b>Mikropor.</b> / %	<b>Defektpor.</b> / %
-2 (keine Hyst.)	0.85	0.97	88	12
-5 (keine Hyst.)	0.56	0.67	86	14
-11 (leichte Hyst.)	0.20	0.26	77	23
-19 (Hysterese)	0.35	0.47	74	26
-10 (Hysterese)	0.28	0.40	70	30
-11 (Hysterese)	0.18	0.28	65	35
-16 (starke Hyst.)	0.05	0.23	22	73

## 5.7 Synthese eines Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv

Das eingesetzte Linkermolekül mit PEPPEP-Motiv ist in Abbildung 99 dargestellt. Vorversuche von Dr. Andreas Schaate zeigten, dass aus Synthesen mit dem Linkermolekül eine neue Struktur entsteht, welche aus mehr als zwei interpenetrierten Gerüsten besteht. Dieses Ergebnis wurde reproduziert und die Verbindung genauer charakterisiert.

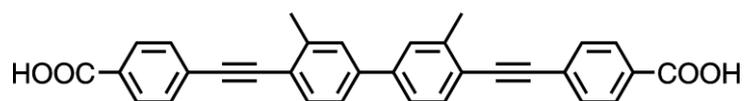


Abbildung 99: Eingesetztes Linkermolekül mit PEPPEP-Linkermotiv.

Es wurden zwei Modulatorkonzentrationen getestet. Die erste Synthese mit 30 Äq Benzoesäure stand für 48 h bei 120 °C im Ofen. Es wurden Kristalle erhalten, die in Abbildung 100 gezeigt sind. Diese Kristalle bildeten sich neben einem weißen Pulver. Die Kristalle waren zu klein, um Messungen am Röntgen-Einkristalldiffraktometer durchzuführen. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Pulvers ist Abbildung 100 dargestellt. Der erste große Reflex erinnert an das typische Diffraktogramm der PEPEP-PIZOFs.

Das könnte ein Hinweis sein, dass sich eine interpenetrierte Struktur aus zwei Gerüsten ausgebildet hat. Da die Abstände der einzelnen Reflexe relativ gleichmäßig sind, könnte es sich möglicherweise auch um eine schichtartige Struktur handeln. Da keine weiteren Untersuchungen dazu unternommen wurden, können hier keine genaueren Aussagen getätigt werden.

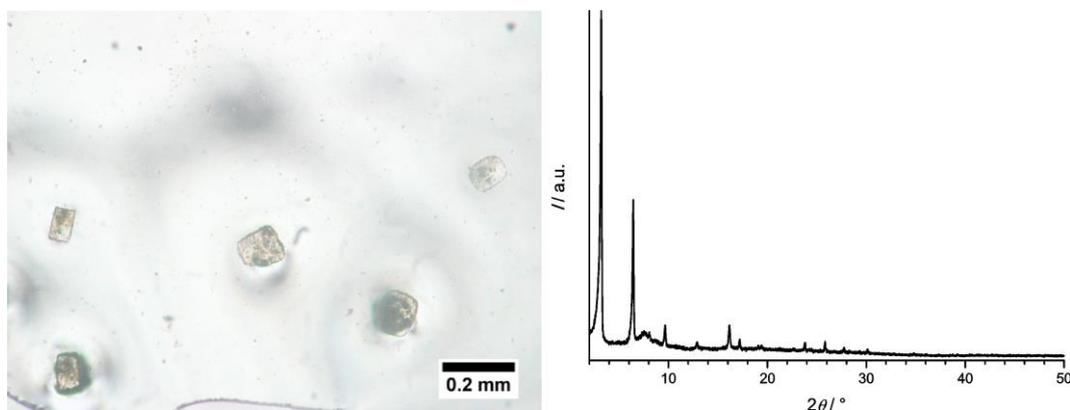


Abbildung 100: Mikroskopische Aufnahme (links) der Kristalle aus der ersten Synthese, durchgeführt mit 30 Äq Benzoesäure und Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts (rechts).

Mit Hilfe der N<sub>2</sub>-Physisorption konnte keine Porosität dieser Phase nachgewiesen werden. Abbildung 101 zeigt die Isotherme. Die Substanz wurde, da über die thermische Stabilität keine Kenntnisse vorlagen nur bei Raumtemperatur aktiviert. Läge eine PEPEP-PIZOF-ähnliche Struktur vor, hätte eine gewisse Porosität auch mit diesen Aktivierungsbedingungen nachgewiesen werden müssen.

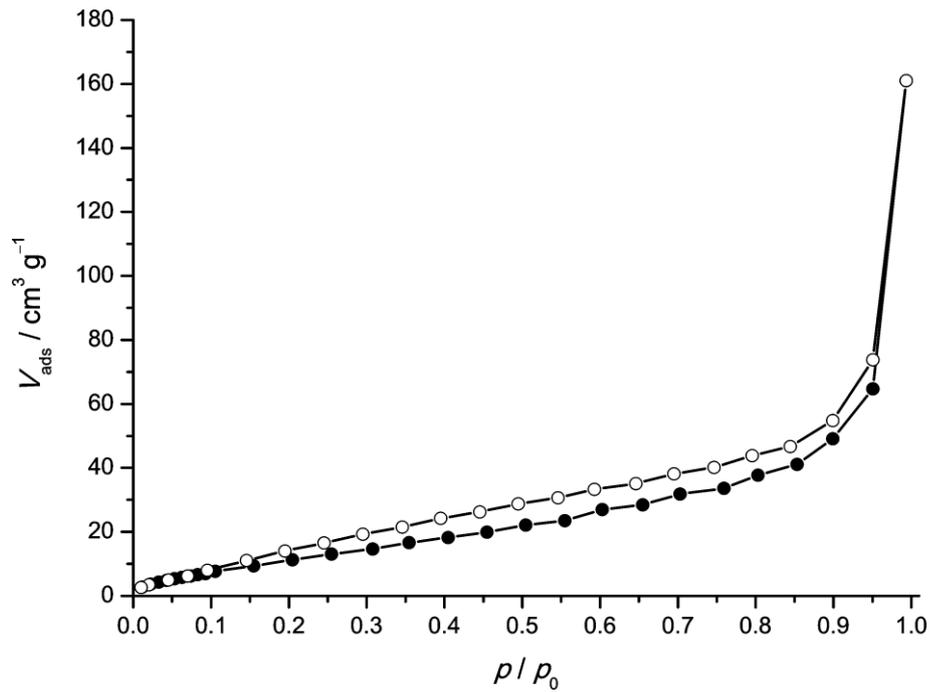


Abbildung 101:  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisotherme des Produkts aus der ersten Synthese, durchgeführt mit 30 Äq Benzoesäure.

Ein Kristall der Synthese mit 60 Äq Benzoesäure ist in Abbildung 102 gezeigt. Dieser hat eine hexagonale Form und eine Größe von etwa 0,2 mm. Es war möglich eine Kristallstruktur per Röntgen-Einkristalldiffraktometrie zu bestimmen. Die Messung und die Strukturlösung wurden von Dr. Fabian Kempf durchgeführt. Die Kristalle wurden über zwei Monate im Ofen in der Reaktionslösung gelagert und regelmäßig auf eine für die Messung geeignete Größe überprüft. Neben den Kristallen fiel auch ein weißes Pulver aus.

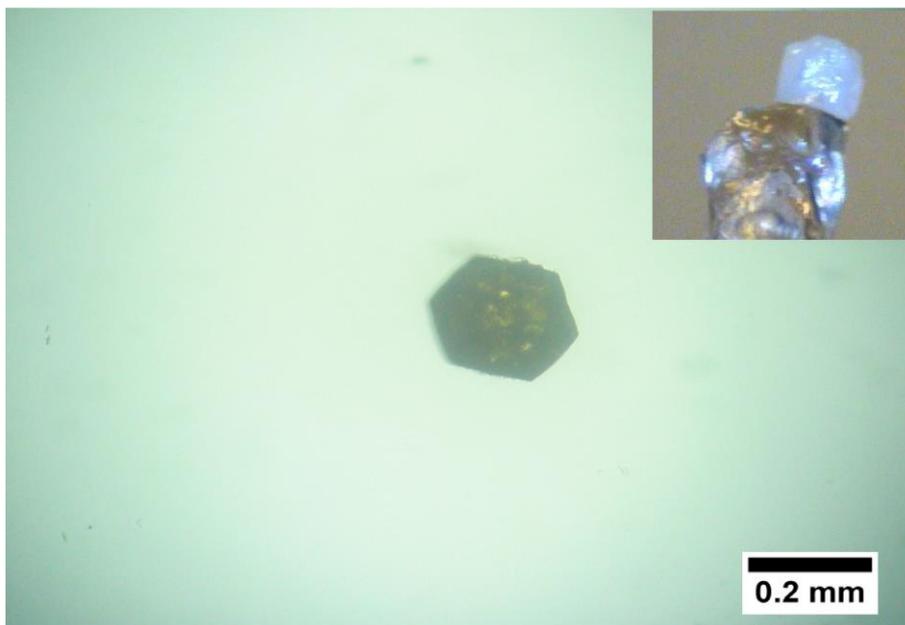


Abbildung 102: Mikroskopische Aufnahme eines Kristalls aus der zweiten Synthese, durchgeführt mit 60 Äq Benzoesäure. Der Ausschnitt zeigt den Kristall auf der Glaskapillare des Diffraktometers.

Im folgenden Abschnitt wird die Struktur dieser neuen Verbindung beschrieben. In der Struktur liegt ebenfalls die bekannte Zr-IBU mit zwölf abgehenden Linkermolekülen vor. Die langen Linkermoleküle mit PEPPEP-Motiv konnten durch die Messung am Röntgen-Einkristalldiffraktometer nicht komplett aufgelöst werden. Das Problem lag darin, dass die mittleren Biphenyleinheiten nicht mehr ausreichend gestreut haben, um genau aufgelöst zu werden. Daraus resultieren in der hier beschriebenen Strukturlösung zwei kristallographisch unterschiedliche Linkermoleküle (Abbildung 103).

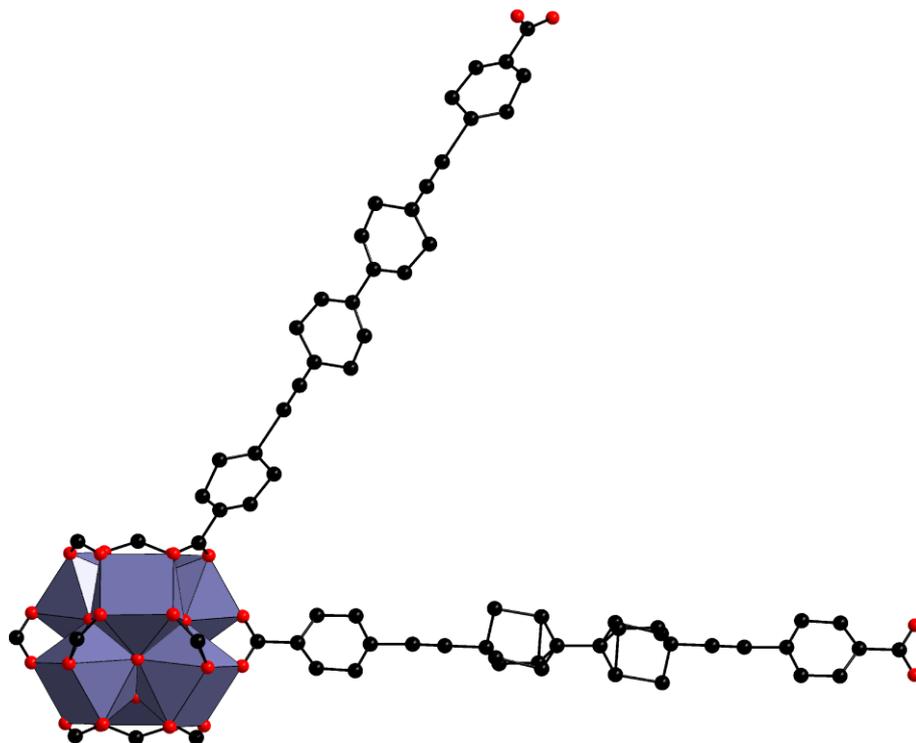


Abbildung 103: Darstellung der durch zu geringe Streuung der Biphenyleinheiten kristallographisch unterschiedlichen Linkermoleküle.

Aus der Lösung der Einkristallstruktur ergab sich die Raumgruppe  $R\bar{3}$  ( $a = b = 32.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.990 \text{ \AA}$ ,  $V = 14702.6 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Die Strukturdatei befindet sich im Anfang 8.2.6 dieser Arbeit.

Das gesamte Netzwerk besteht aus fünf sich interpenetrierenden Gerüsten. Da die Struktur in der gewohnten Darstellung (IBUs und Linkermoleküle) der Zr-basierten MOFs unübersichtlich wird, werden die grafischen Erklärungen im Folgenden auf Kugeln und Striche reduziert.

Für einen besseren Vergleich zur Struktur der bereits beschriebenen PIZOFs wurde ein einzelnes kubisches Netzwerk aus dieser Struktur extrahiert (Abbildung 104). Wird die hexagonale Elementarzelle der Struktur genommen und nur die IBUs (hier Kugeln) eines Netzwerks darin platziert, wird eine Grundfläche der Elementarzelle besetzt. Dieses Netzwerk kann aber, wegen der Verknüpfung der IBUs, so erweitert werden, dass das bekannte kubische Gerüst ( $fcc$ -Topologie) erhalten wird.

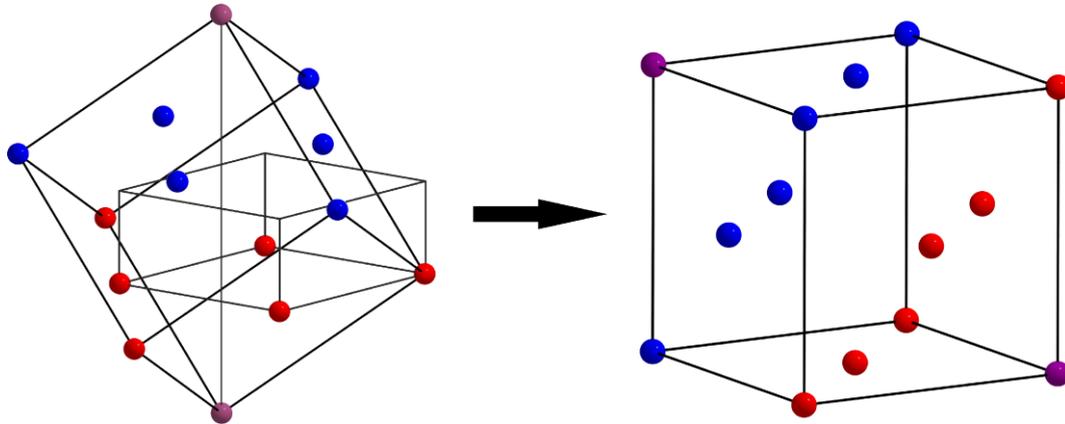


Abbildung 104: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der hexagonalen Elementarzelle aus der Einkristallstrukturlösung mit der für die Zr-basierten MOFs üblicherweise bekannten kubischen Elementarzelle.

Wird also so ein einzelnes Gerüst mit Tetraeder- und Oktaederlücken genommen, können die weiteren vier Netzwerke nach und nach darin platziert werden (Abbildung 105). Da es sich um fünf Gerüste handelt, besetzen die IBUs nie genau die Mitte der Lücken. Das liegt daran, dass die Raumdiagonale durch die ungerade Zahl 5 geteilt werden muss. Das zweite Netzwerk besetzt die Hälfte der Tetraederlücken vom ersten Netzwerk. Ein drittes Netzwerk besetzt die andere Hälfte der Tetraederlücken. Das vierte und fünfte Netzwerk besetzen die Oktaederlücken. Die IBUs von einem Netzwerk in den Oktaederlücken sind ein wenig vom Zentrum angehoben und nach hinten versetzt. Die des anderen etwas abgesenkt und nach vorne versetzt. Es ergibt sich somit eine interpenetrierte Struktur aus fünf Netzwerken.

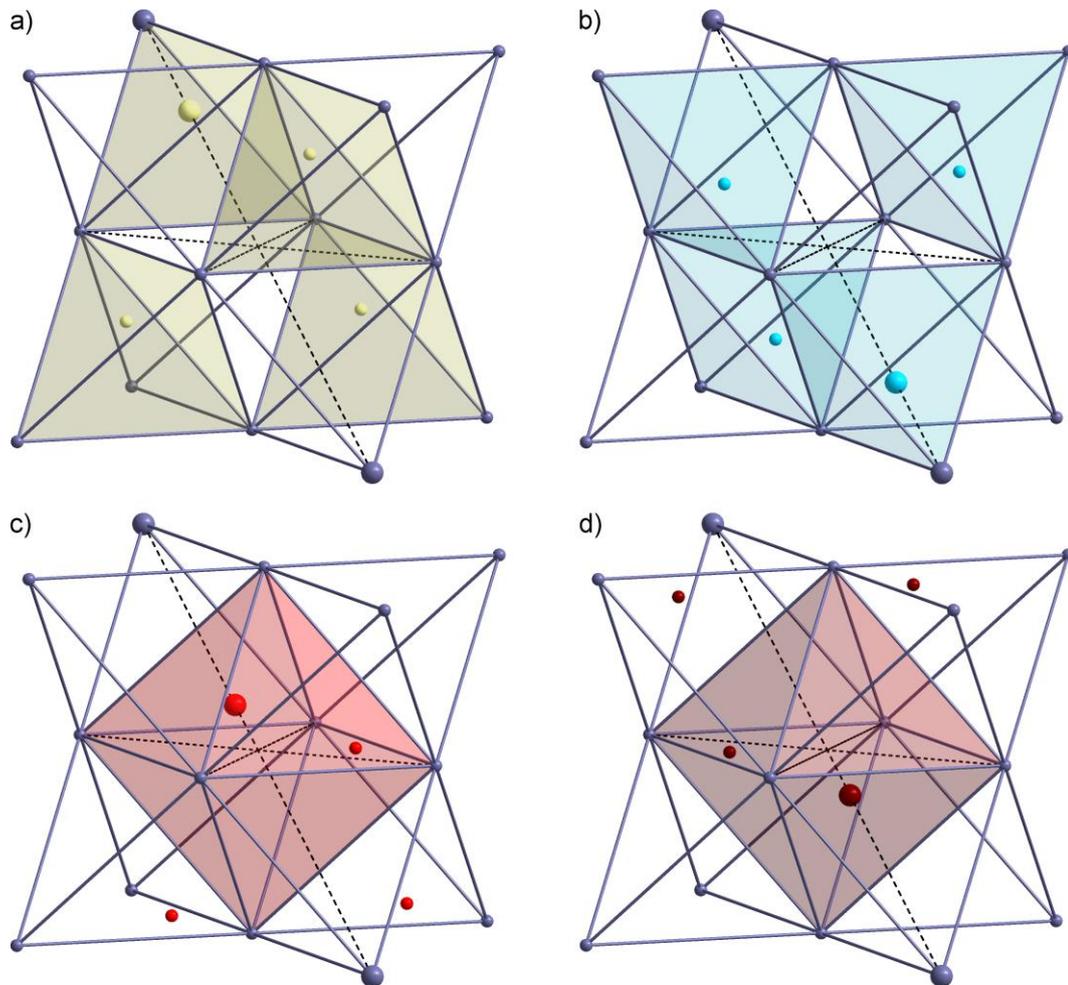


Abbildung 105: Positionen der IBUs von vier Gerüsten in einem Ausgangsgerüst. In a) und b) besetzt jeweils ein Netzwerk die Hälfte der Tetraederlücken. In c) und d) besetzen zwei Netzwerke die Oktaederlücken.

Abbildung 106 zeigt die Besetzung der Raumdiagonalen vom ersten Netzwerk mit den IBUs der anderen vier Netzwerke.

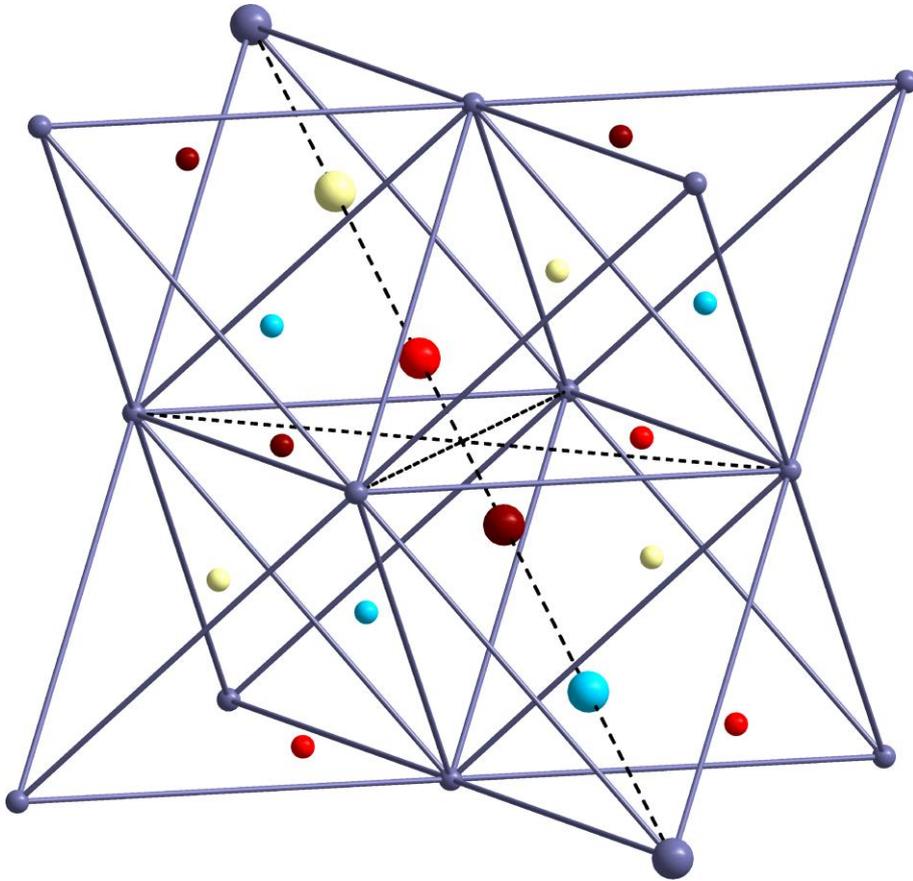


Abbildung 106: Positionen der IBUs von vier Gerüsten in einem Ausgangsgerüst mit Fokus auf die Raumdiagonale im kubischen Netzwerk.

Neben den Einkristallen lag ein weißes Pulver vor. Abbildung 107 zeigt den Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms, das aus der gelösten Einkristallstruktur simuliert wurde, und dem experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms des weißen Pulvers.

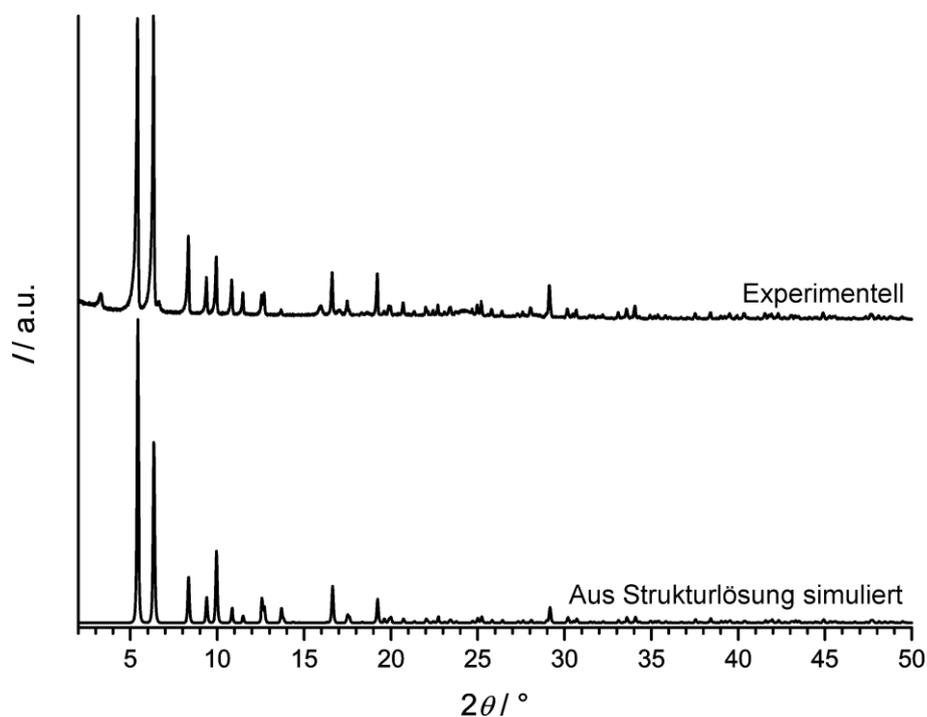


Abbildung 107: Vergleich des experimentellen und des aus der Einkristallstrukturlösung simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv (zweifach  $\text{CH}_3$ -substituiert).

Es ist eine gute Übereinstimmung der Reflexe zu erkennen. Daher kann gesagt werden, dass auch das Pulver in dieser neuen Struktur aus fünf interpenetrierten Gerüsten vorliegt. Ein paar kleinere breite Reflexe deuten möglicherweise auf Verunreinigungen hin.

Die beschriebene neue Verbindung zeigt eine hohe thermische Stabilität. Abbildung 108 zeigt eine thermogravimetrische Messung und Tabelle 13 den Vergleich der gemessenen mit theoretischen Werten. Die neue Verbindung ist bis 300 °C stabil und der Vergleich der gemessenen und theoretischen Werte zeigt eine gute Übereinstimmung. Das Produkt scheint also nur wenig Verunreinigungen aufzuweisen.

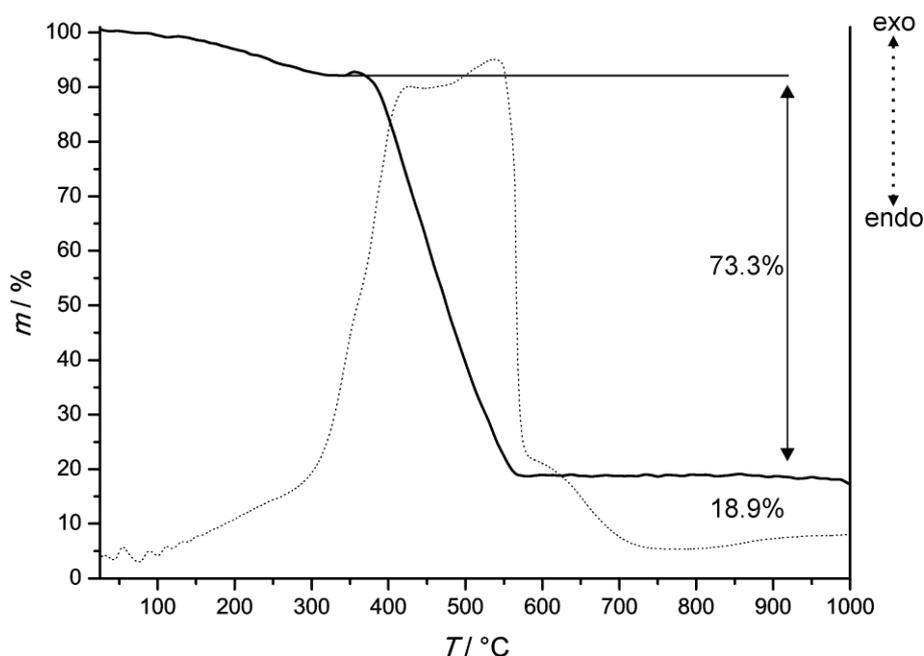


Abbildung 108: Thermogravimetrische Analyse (gepunktet: DTA) des Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv (zweifach  $\text{CH}_3$ -substituiert).

Tabelle 13: Auswertung der thermogravimetrischen Analyse des Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv (zweifach  $\text{CH}_3$ -substituiert).

	<b>Exp.</b>	<b>Ohne Gäste</b>	<b>Theoretisch</b>
<i>Gäste / %</i>	7.8	-	-
<i>Linker / %</i>	73.3	79.5	78.8
<i>Rest / %</i>	18.9	20.5	21.2

Die kleinen breiten Reflexe gehören möglicherweise zu einer weniger interpenetrierten Phase. Wenn die Verknüpfung der IBUs gleichbleibt, ändert sich nichts an den Ergebnissen der thermogravimetrischen Messungen. Somit könnte ein Hinweis auf Gerüstdefekte, bei denen ganze Netzwerkfragmente fehlen, vorliegen.

Physisorptionsmessungen unterstützen die Befunde, dass es sich um eine dichte interpenetrierte Struktur handelt. Abbildung 109 zeigt eine mit  $\text{N}_2$  gemessene Isotherme. Es fällt auf, dass die adsorbierten Volumina sehr gering sind und keine Mikroporen detektiert wurden. Die berechnete BET-Oberfläche beträgt ca.  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der Verlauf der Isotherme deutet darauf hin, dass nur die äußere Oberfläche der Partikel gemessen wurde. Das interpartikuläre Volumen am Ende der Isotherme macht einen Großteil des adsorbierten Volumens aus.

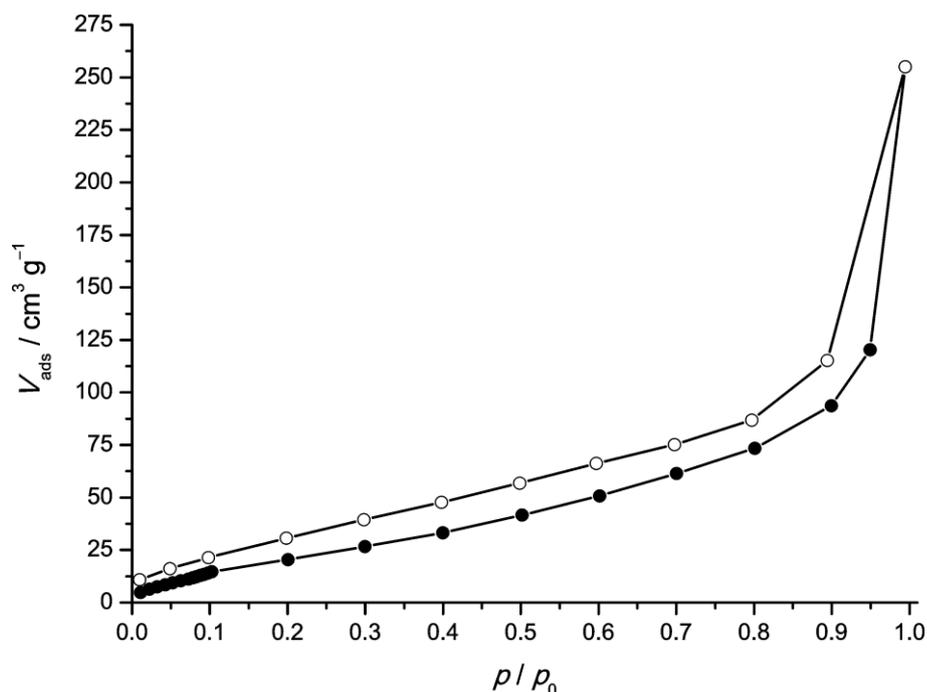


Abbildung 109:  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisotherme des Zr-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv (zweifach  $\text{CH}_3$ -substituiert).

Das Material hat keine detektierbaren Poren und keine innere Oberfläche, welche durch  $\text{N}_2$  erreicht werden kann. Es handelt sich, durch die hohe Interpenetration, um eine vergleichsweise dichte Phase, die nach aktuellem Stand PEPPEP-IZOF-1 genannt werden soll. Das „P“ aus „PIZOF“, welches für „Porous“ steht, wurde entfernt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass dieses lange PEPPEP-Linkermolekül, im Gegenteil zu den PEPEP-Linkermolekülen, bevorzugt nicht mehr eine Struktur aus zwei interpenetrierten Gerüsten ausbildet. Stattdessen wird eine Struktur aus fünf interpenetrierten Gerüsten gebildet. Das PEPPEP-Linkermolekül setzt den Grad der Interpenetration für die Zr-basierten MOFs noch einmal hoch und komplettiert die Reihe von unterschiedlich langen Linkermolekülen (Abbildung 110).

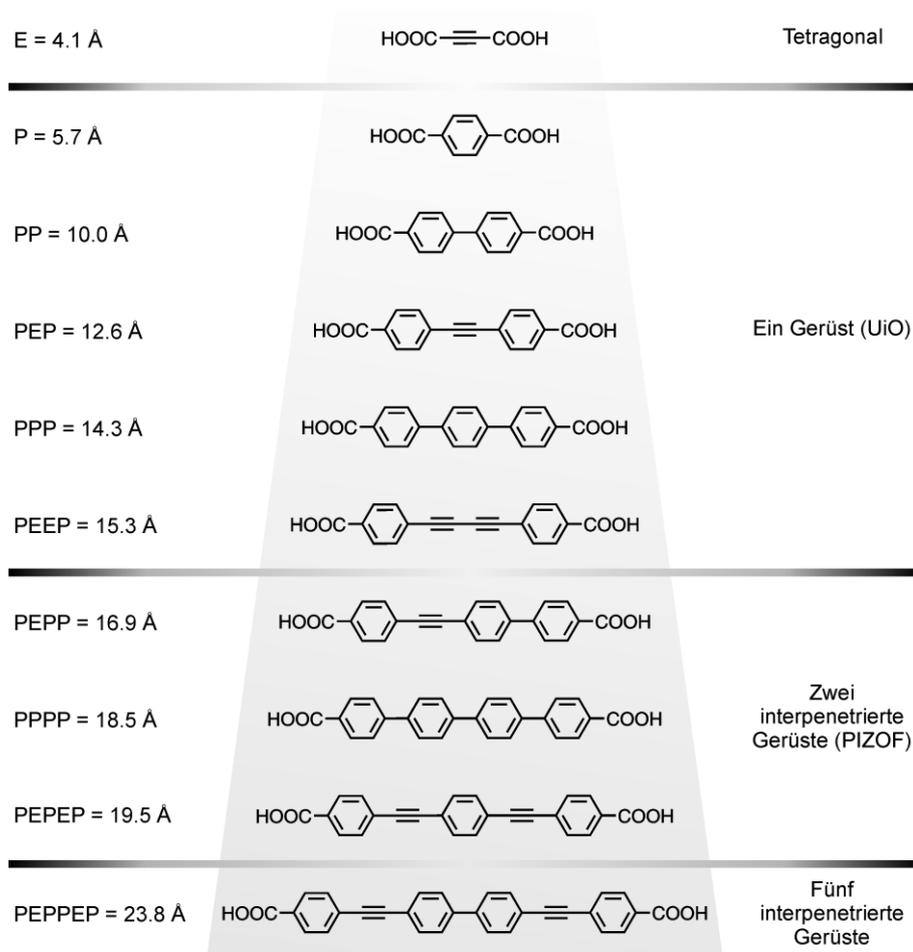


Abbildung 110: Übersicht der Linkermoleküle (ohne Substituenten, nach Länge sortiert), die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die angegebene Länge gibt den Abstand zwischen beiden Kohlenstoffatomen in den Carboxylatgruppen an. Das Linkermolekül mit PEPPEP-Linkermotiv lässt sich als neue Verbindung mit einer interpenetrierten Struktur aus fünf Gerüsten einsortieren.

## 5.8 Entwicklung von Wasserstabilitätstests

Die Stabilität von Zr-basierten MOFs in Wasser ist seit Jahren ein viel erforschtes Thema. Dieses wurde schon in Kapitel 2.6 besprochen. Im folgenden Kapitel werden die durchgeführten Tests an verschiedenen Zr-basierten MOFs beschrieben und die daraus gewonnenen Erkenntnisse diskutiert. Da die Diskussion in einem chronologischen Zusammenhang stattfindet, werden alle für diese Arbeit untersuchten MOFs in diesem Kapitel zusammengefasst. Aus der Literatur war bereits bekannt, dass UiO-66 eine in Wasser sehr stabile Verbindung ist. UiO-67 hingegen galt als nicht wasserstabil. Ein Zr-Fumarat-MOF hingegen kann sogar aus Wasser synthetisiert werden. Im Vergleich zu MOFs, die auf anderen Metallen basieren, gelten die Zr-basierten MOFs generell als sehr stabil in Wasser.

### 5.8.1 „Klassische“ Stabilitätstests

Als „klassisch“ werden in dieser Arbeit die Durchführungen der Stabilitätstests bezeichnet, die auch in der Arbeitsgruppe Behrens ursprünglich eingesetzt wurden, um die Stabilität der MOFs zu überprüfen. Es wurde eine bestimmte Menge MOF (wenige Milligramm) in wenigen Millilitern Wasser für 24 h dispergiert. Das Dispergieren erfolgte durch sehr leichtes Rühren in einem Rollrandgläschen oder durch Vortexen in einem Mikroreaktionsgefäß. Anschließend wurde das Wasser durch Zentrifugieren abgetrennt und das Material bei Raumtemperatur getrocknet.

Über die „klassischen“ Tests wurde z.B. festgestellt, dass UiO-66 in Wasser stabil ist und UiO-67 nicht.<sup>[19]</sup> Weiterhin wurde festgestellt, dass die Struktur des Zr-Fumarat-MOFs stabil in Wasser ist.<sup>[22]</sup> Mit Bezug auf die hier im Fokus stehenden PEPEP-PIZOFs wurde in vorherigen Arbeiten<sup>[26,27,34]</sup> und in dieser festgestellt, dass die meisten PEPEP-PIZOFs wasserstabil sind. Abbildung 111 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme der PEPEP-PIZOFs 1-12, welche über den „klassischen“ Prozess getestet wurden. Auffällig ist, dass PEPEP-PIZOF-9 anhand dieser Tests reproduzierbar als nicht wasserstabil deklariert werden muss. Die schwierig zu synthetisierende Verbindung PEPEP-PIZOF-20 (siehe Abschnitt 5.6.1) zeigte Veränderungen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm, die auf Beschädigungen hindeuten (Abbildung 112). Alle in dieser Arbeit eingesetzten PEPEP-PIZOF-9 Proben wurden von Dipl.-Chem. Philipp Zerner synthetisiert und für die Tests zur Verfügung gestellt.

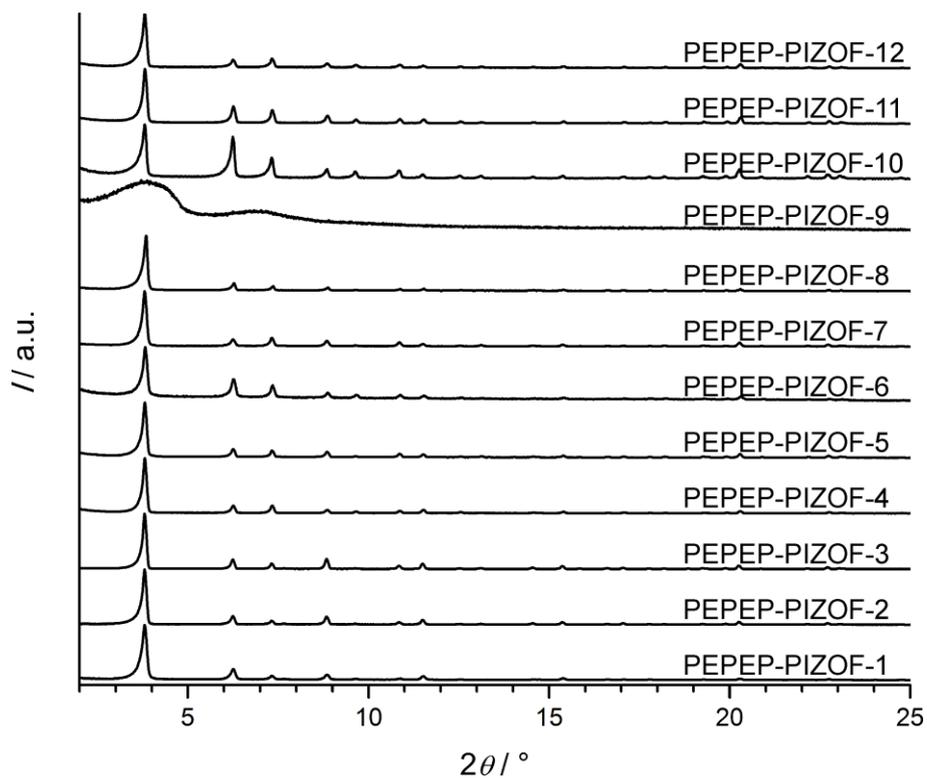


Abbildung 111: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus „klassischen“ Stabilitätstests an den PEPEP-PIZOFs -1 bis -12. Teile dieser Ergebnisse wurden durch Experimente von Dr. Andreas Schaate und Dipl.-Chem. Philipp Zerner erhalten.

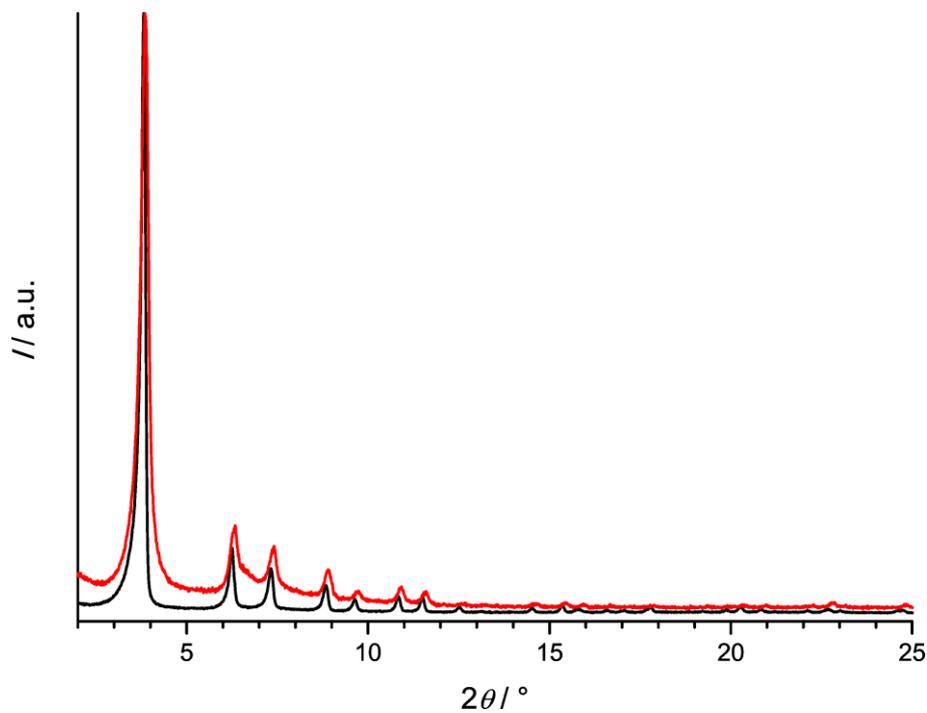


Abbildung 112: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts eines „klassischen“ Stabilitätstests an PEPEP-PIZOF-20 (rot) verglichen mit dem Ausgangsmaterial (schwarz).

Eine Hypothese zur Wasserstabilität der PEPEP-PIZOFs und zur Instabilität von z.B. UiO-67 war, dass die Linkermoleküle des einen Gerüsts der PEPEP-PIZOFs die IBUs des anderen Gerüsts abschirmen und die IBUs so möglicherweise vor einer Hydrolyse durch die Wassermoleküle schützen. Die Unterschiede in der Stabilität der isostrukturellen PEPEP-PIZOFs lassen sich aber möglicherweise durch Struktursimulationen erklären, welche Dr. Sebastian Lilienthal in seiner Dissertation<sup>[55]</sup> durchgeführt hat (Abbildung 113). Der Substituent am Linkermolekül oder auch die Anzahl der Substituenten können Einfluss auf den Torsionswinkel zwischen der Carboxylatgruppe und dem nächststehenden Phenylring haben, denn der substituierte mittlere Ring des einen Gerüsts kommt den äußeren Phenylringen des anderen Gerüsts sehr nahe und kann diese somit stören. Es zeigt sich, dass die Torsionswinkel in der Reihe PEPEP-PIZOF-2 < -20 < -9 ansteigen. Dieser Befund führt möglicherweise zu einer erhöhten Spannung des Gerüsts oder einer verminderten Bindungsstärke zwischen Sauerstoffatomen und den Zirconiumatomen und dadurch zu einer verringerten Wasserstabilität.

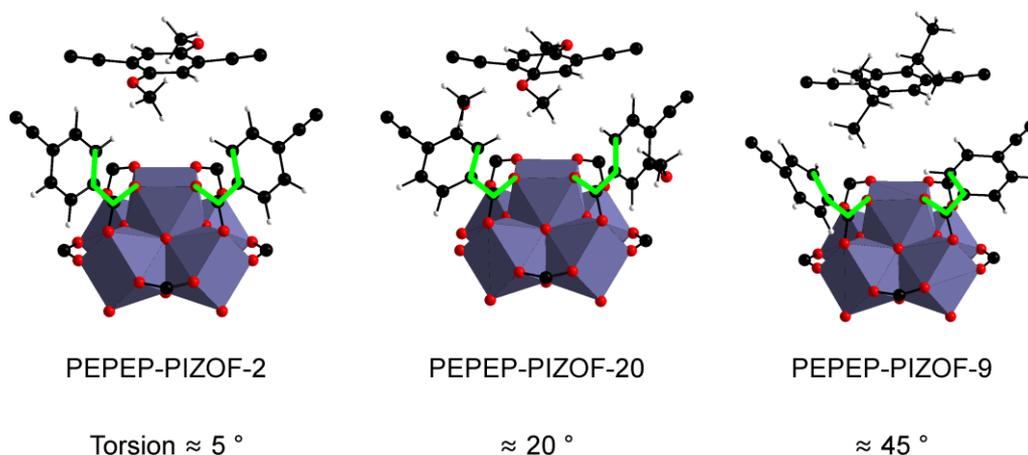


Abbildung 113: Torsionswinkel (grün) zwischen Carboxylatgruppe und erstem Phenylring in den Linkermolekülen, berechnet für PEPEP-PIZOF-2, -20 und -9.

### 5.8.2 Einfluss von Trocknungseffekten

Zu Beginn dieser Arbeit war nicht bekannt, dass Zr-basierte MOFs, die als nicht wasserstabil bezeichnet wurden, häufig nicht durch Hydrolyse, sondern durch Kapillarkräfte zerstört werden, die beim Trocknen durch das Wasser entstehen und so das Gerüst zerstören.<sup>[50]</sup> Wird das Wasser vor dem Trocknen durch ein Lösungsmittel ausgetauscht, das keine hohe Oberflächenspannung hat, bleibt das Gerüst intakt. Es handelt sich dann also um einen Effekt, der während der Trocknung des Materials auftritt. Um das Auftreten

dieses Effekts zu vermeiden, wurde ein Testverfahren für diese Arbeit entwickelt, welches das Auftreten von Kapillarkräften durch Gefriertrocknung verhindern sollte. Der Prozess ist in Abbildung 114 dargestellt. Das Vortexen hat den Vorteil, dass die Bedingungen, unter denen das Material suspendiert wird, für alle Proben nahezu einheitlich sind. Das Gefriertrocknen hat zusätzlich den Vorteil, dass z.B. kein festes Material bei einer Zentrifugation und dem anschließenden Abnehmen der Flüssigkeit verloren geht. Auch aufgelöstes Material wäre als amorphe Verunreinigung im Röntgen-Pulverdiffraktogramm möglicherweise nachweisbar. Am Ende des Prozesses wird das Material mit DMF gewaschen und ein UV/Vis-Spektrum der Waschlösung aufgenommen, um zu überprüfen, ob darin Linkermoleküle enthalten sind, die sich aus dem Gerüst gelöst haben.



Abbildung 114: Schematische Darstellung des Stabilitätstestprotokolls, welches ein Trocknen der Proben durch Gefriertrocknung enthält.

Es wurden folgende Zr-basierte MOFs überprüft: UiO-66, UiO-67, Zr-Fumarat-MOF, PEPEP-PIZOF-2 (inklusive UV/Vis), PEPEP-PIZOF-9 (inkl. UV/Vis), PPPP-PIZOF-1 und PEPP-PIZOF-1. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit den entsprechenden Testzeitangaben sind in Abbildung 115 dargestellt.

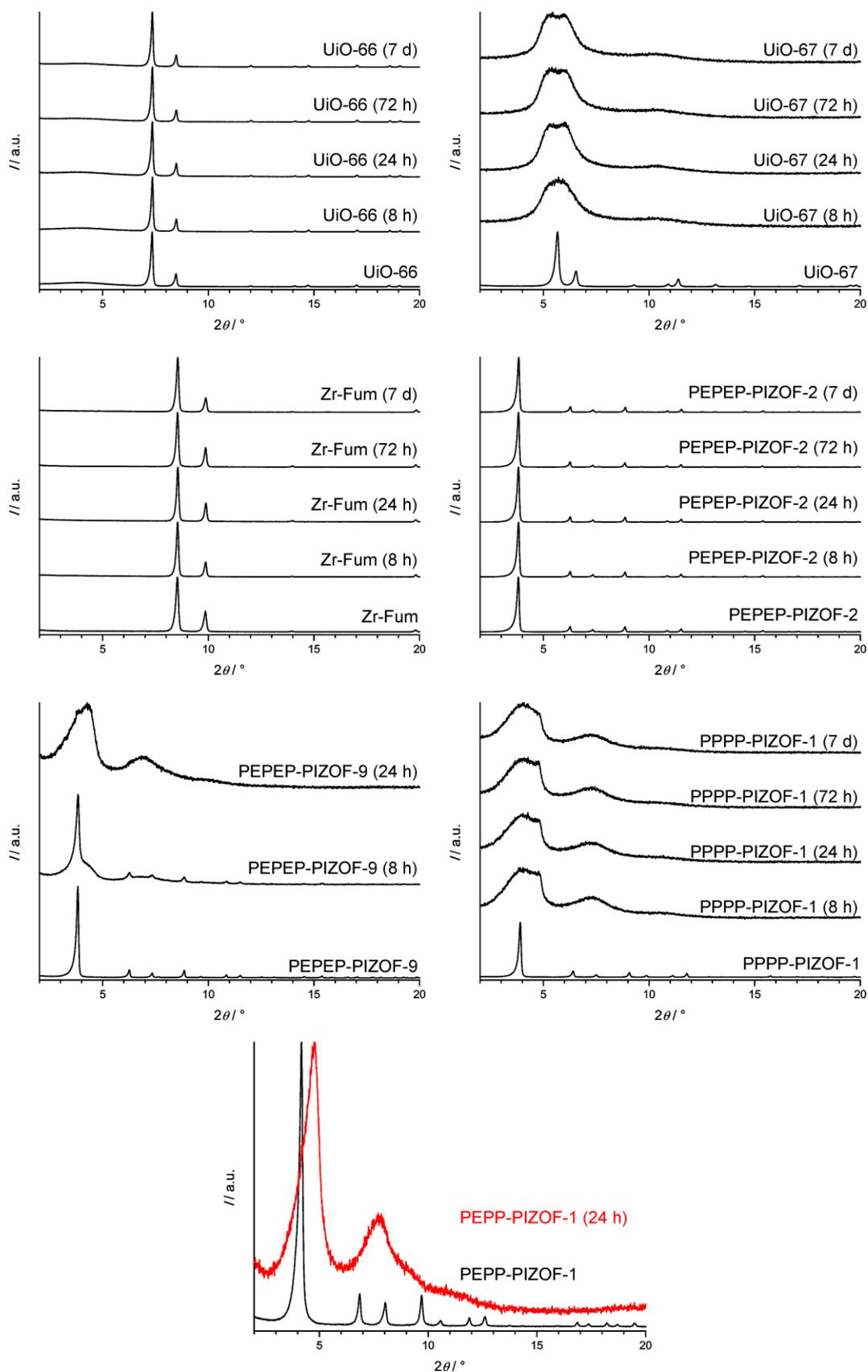


Abbildung 115: Röntgen-Pulverdiffraktogramme verschiedener Proben aus Stabilitätstests, welche gefrier-trocknet wurden. Die Diffraktogramme werden jeweils mit den Ausgangsmaterialien verglichen. Die je-weilige Verbindung und die Testzeit sind in der Abbildung angegeben.

Es wird deutlich, dass keine großen Unterschiede zwischen den herkömmlich getrockneten Proben aus den „klassischen“ Tests und den gefriergetrockneten Proben existieren. UiO-66, Zr-Fumarat-MOF und PEPEP-PIZOF-2 sind sehr wasserstabile MOFs. UiO-67 und PEPEP-PIZOF-9 sind nicht wasserstabil. Interessanterweise zeigt PEPEP-PIZOF-9 nach 8 h noch Reflexe. Das Material scheint eine verzögerte Zersetzung zu zeigen. PEPEP-PIZOF-1 und PPPP-PIZOF-1 werden während dieses Tests ebenfalls zerstört. Die Gefriertrocknung hat keinen positiven Einfluss auf die Stabilität der Materialien beim Trocknen. Möglicherweise sind die Kräfte auf das Gerüst auch beim Gefriertrocknen noch zu groß. Die zeitliche Auflösung der Zersetzung von PEPEP-PIZOF-9 könnte daher stammen, dass das Wasser nach 8 h möglicherweise noch nicht komplett in das hydrophobe Gerüst vorgedrungen ist und es deshalb noch Reflexe von Bereichen gibt, die beim Trocknen nicht durch Kapillarkräfte zerstört wurden.

Für PEPEP-PIZOF-2 und -9 wurden UV/Vis-Messungen der Waschlösungen am Ende des Prozesses durchgeführt. Abbildung 116 zeigt, dass nur sehr wenig Linkermolekül aus einer zerstörten PEPEP-PIZOF-9 Probe herausgewaschen wird. Da nach 8 h mehr Linker als nach 24 h detektiert wurde, kann an Hand dieser Ergebnisse keine genaue Aussage gemacht werden. Im Falle von PEPEP-PIZOF-2 wurde kein Linker nachgewiesen. Bei einem kompletten Auswaschen von allen Linkermolekülen hätten ca. 11 mg/mL detektiert werden müssen. Das Maximum der beiden PEPEP-PIZOF-9 Proben betrug weniger als 0.02 mg/mL. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Struktur nicht mehr intakt ist und die Reflexe somit verschwinden. Die Linkermoleküle sind aber offenbar noch fest im Rückstand gebunden. Möglicherweise lassen sie sich aus dem nicht kristallinen Rückstand nicht gut herauslösen oder haben sogar noch Bindungen zum Zirconium.

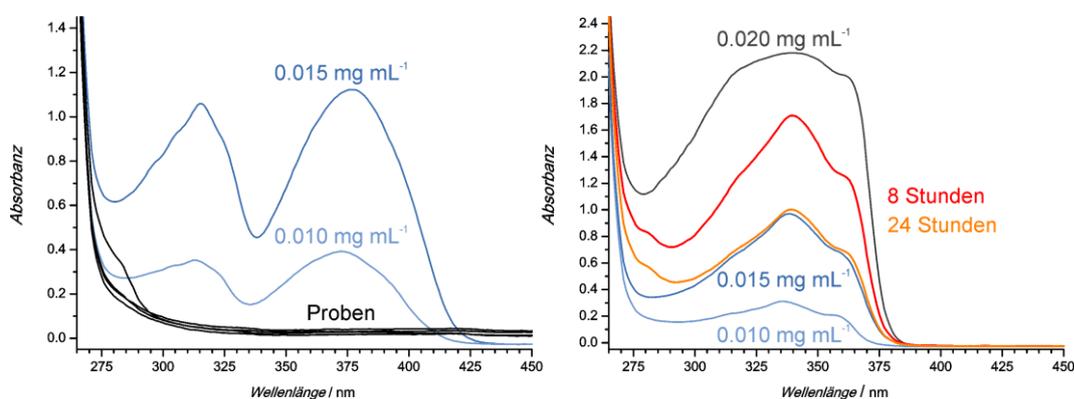


Abbildung 116: UV/Vis-Messungen von Waschlösungen verschiedener Proben von PEPEP-PIZOF-2 (links) und PEPEP-PIZOF-9 (rechts), verglichen mit Referenzlösungen. Die Proben wurden nach dem Gefriertrocknen mit DMF gewaschen und die Waschlösung per UV/Vis untersucht.

Ein entwickeltes Testverfahren zur Überprüfung ob eine Zerstörung durch Trocknen oder Hydrolyse stattfindet, ist in Abbildung 117 gezeigt. Dieser Test basiert auf dem Austausch des Wassers gegen ein Lösungsmittel vor dem Trocknen.

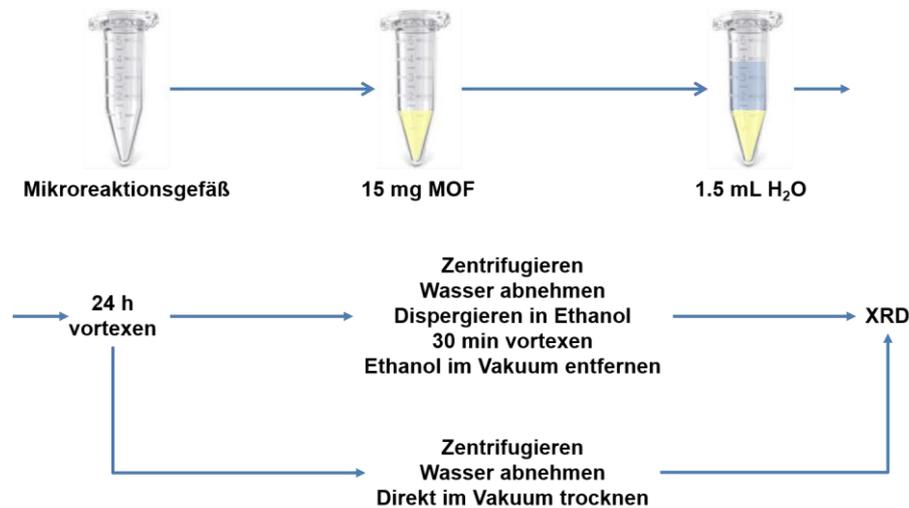


Abbildung 117: Schematische Darstellung des Stabilitätstestprotokolls, welches zwei Proben einer Substanz untersucht und überprüfen soll, ob die Zerstörung einer Substanz durch Hydrolyse oder Trocknungseffekte stattfindet.

Von jeder Substanz werden zwei Testproben angesetzt. Nach 24 h werden beide Proben zentrifugiert und das Wasser abgenommen. Eine noch feuchte Probe wird sofort unter reduziertem Druck getrocknet und eine weitere zunächst in Ethanol dispergiert. Das Ethanol wird anschließend unter reduziertem Druck entfernt. Die Proben müssen voneinander getrennt getrocknet werden, denn Erfahrungen haben gezeigt, dass ein erhöhter Gehalt von Ethanoldampf in der Vakuumkammer bereits ausreicht, die Oberflächenspannung des Wassers herabzusetzen und eine Probe, die normalerweise beim direkten Trocknen zerstört wird, intakt bleibt.

Abbildung 118 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme für verschiedene Proben (PEPEP-PIZOF-2, PEPEP-PIZOF-9, PPPP-PIZOF-1, PEPP-PIZOF-1, UiO-67), welche nach dem beschriebenen Testverfahren untersucht wurden.

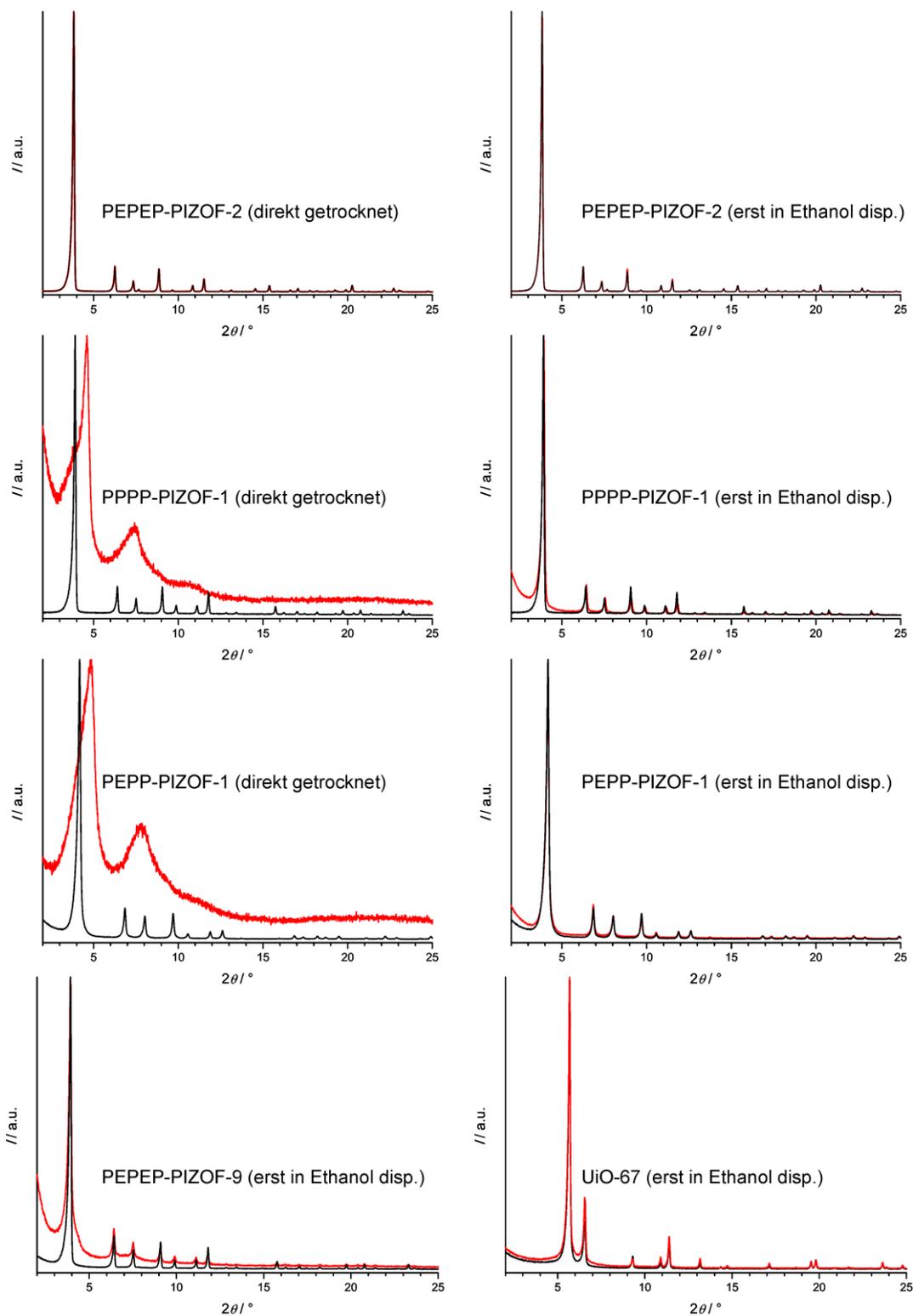


Abbildung 118: Röntgen-Pulverdiffraktogramme verschiedener Proben aus Stabilitätstests, in denen jeweils eine der Proben direkt getrocknet und die andere zunächst in Ethanol dispergiert wurde. Auf die direkte Trocknung von PEPEP-PIZOF-9 und UiO-67 wurde verzichtet, da diese definitiv durch direktes Trocknen zerstört werden.

Die Materialien, welche ursprünglich als instabil in Wasser (hydrolyseempfindlich) bezeichnet wurden, sind nicht instabil in Wasser, sondern werden durch den Trocknungsprozess zerstört. Die Befunde aus der Literatur<sup>[50]</sup> werden also bestätigt. Es muss klar zwischen Wasserstabilität (unempfindlich gegenüber Hydrolyse) und Trocknungsstabilität aus wässriger Phase unterschieden werden. Es stellt sich auch hier wieder die Frage, warum es bei den PIZOFs Unterschiede gibt, obwohl alle PIZOFs die gleiche Struktur aufweisen. Möglicherweise treten in den verschiedenen Gerüsten mehr oder weniger Defekte auf. In den Gerüsten der Zr-basierten MOFs, deren Synthese schwieriger ist (PEPP-PIZOF-1 oder PPPP-PIZOF-1) könnten mehr Defekte vorliegen. Freie Bindungsstellen an den IBUs könnte dann durch Wasser besetzt und die Auswirkungen auf das Gerüst durch Kapillarkräfte noch erhöht werden. Ein anderer Grund könnten auch die bereits in Abschnitt 5.8.1 beschriebenen Unterschiede in den Torsionswinkeln des Linkermoleküls sein. Diese Unterschiede könnten auch beim Trocknen einen Einfluss haben. Ein Gerüst mit anormalen Torsionswinkeln ist möglicherweise auch anfälliger dafür, durch Kapillarkräfte zerstört zu werden. Hinzu kommt die generelle Biegsamkeit der Linkermoleküle<sup>[70]</sup>. Ein Linkermolekül mit alternierendem PEPEP-Motiv ist biegsamer als ein Linkermolekül mit PEPP-Motiv oder PPPP-Motiv. Ein Gerüst mit einem biegsameren Linkermolekül hält möglicherweise die Kapillarkräfte während des Trocknungsprozesses besser aus.

Die neuen Tests haben in Kombination mit neuen Erkenntnissen aus der Literatur dazu geführt, dass die Stabilität der verschiedenen PIZOFs besser verstanden werden konnte.

### 5.8.3 Stabilität in kochendem Wasser

Die Verbindungen Zr-Fumarat-MOF, UiO-66 und PEPEP-PIZOF-2 gehören zu den stabilsten Zr-basierten MOFs. An diesen Verbindungen wurde der Einfluss von kochendem Wasser getestet. Es wurden jeweils 25 mg MOF in 10 mL Wasser für 24 h und 7 d unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Wasser durch Zentrifugieren abgetrennt und das feuchte Pulver ohne Lösungsmittelaustausch getrocknet. In Abbildung 119 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme vor und nach dem Test dargestellt. Es wird deutlich, dass die Röntgen-Pulverdiffraktogramme nach 24 h nahezu identisch mit denen der Ausgangsmaterialien sind. Diese drei Verbindungen sind so stabil, dass die Struktur auch nach 24 h in kochendem Wasser intakt bleibt.

Als zweite Stufe des Tests wurden die Verbindungen für sieben Tage unter Rückfluss gekocht. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme vor und nach den Tests sind in Abbildung

119 dargestellt. Die Struktur aller Verbindungen blieb erhalten. Kleine Unterschiede im Untergrund der Röntgen-Pulverdiffraktogramme bei kleinen Winkeln sind möglicherweise Hinweise auf erste Veränderungen des Materials. Möglicherweise werden nach sieben Tagen doch Linkermoleküle aus der Struktur gelöst oder die organischen Moleküle im Gerüst zersetzen sich. Es könnten sich amorphe Verunreinigungen bilden, die eine Erklärung für den veränderten Untergrund sein könnten.

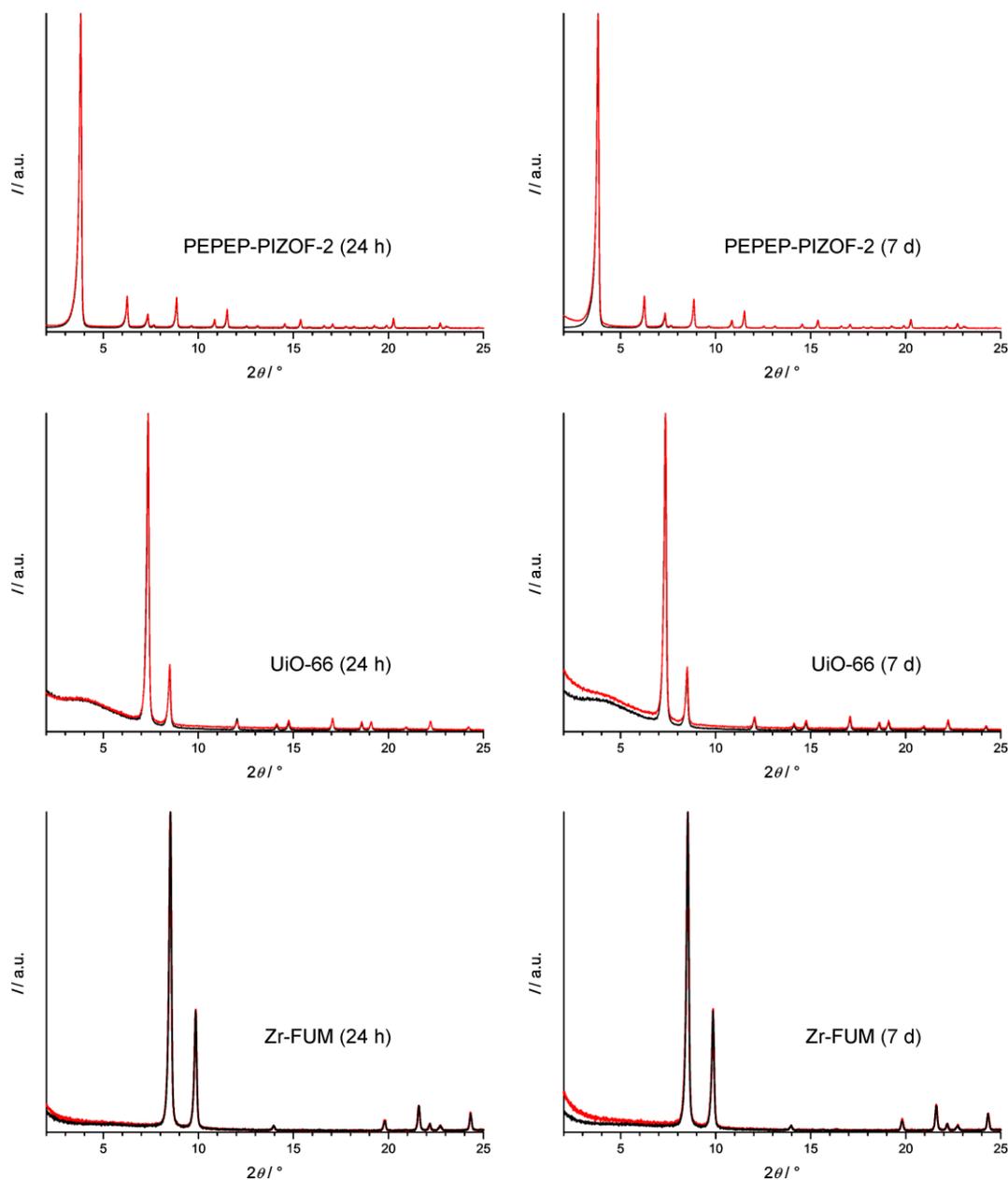


Abbildung 119: Röntgen-Pulverdiffraktogramme verschiedener Proben, die für eine bestimmte Zeit in Wasser gekocht und anschließend direkt getrocknet wurden. In Rot ist das Diffraktogramm nach dem Test und in Schwarz das Diffraktogramm vor dem Test gekennzeichnet.

Da PEPEP-PIZOF-2 eine farbige Substanz ist, konnten auch optisch deutliche Anzeichen von Veränderungen oder Zerstörung erkannt werden (Abbildung 120). Die Farbe der

Probe veränderte sich vom typischen Hellgelb von PEPEP-PIZOF-2 zu einem dunklen Gelb. Zeitgleich färbte sich auch das Wasser, in dem der Test durchgeführt wurde, gelblich. Diese Beobachtungen sind ein Hinweis dafür, dass Material aus dem Gerüst gelöst wurde. Da die Linkermoleküle schlecht wasserlöslich sind, kann es sich nur um sehr wenig gelöstes Material handeln oder um besser in Wasser lösliche Bestandteile zersetzter Linkermoleküle. Die BET-Oberfläche der Probe betrug nur noch  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ , was ein weiterer Hinweis auf eine beginnende Auflösung des Materials ist. Weitere Untersuchungen der Produkte dieser Tests wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die drei untersuchten Verbindungen, stellten trotz erster Anzeichen von Zersetzung, auch in diesen Tests ihre hohe Stabilität unter Beweis.

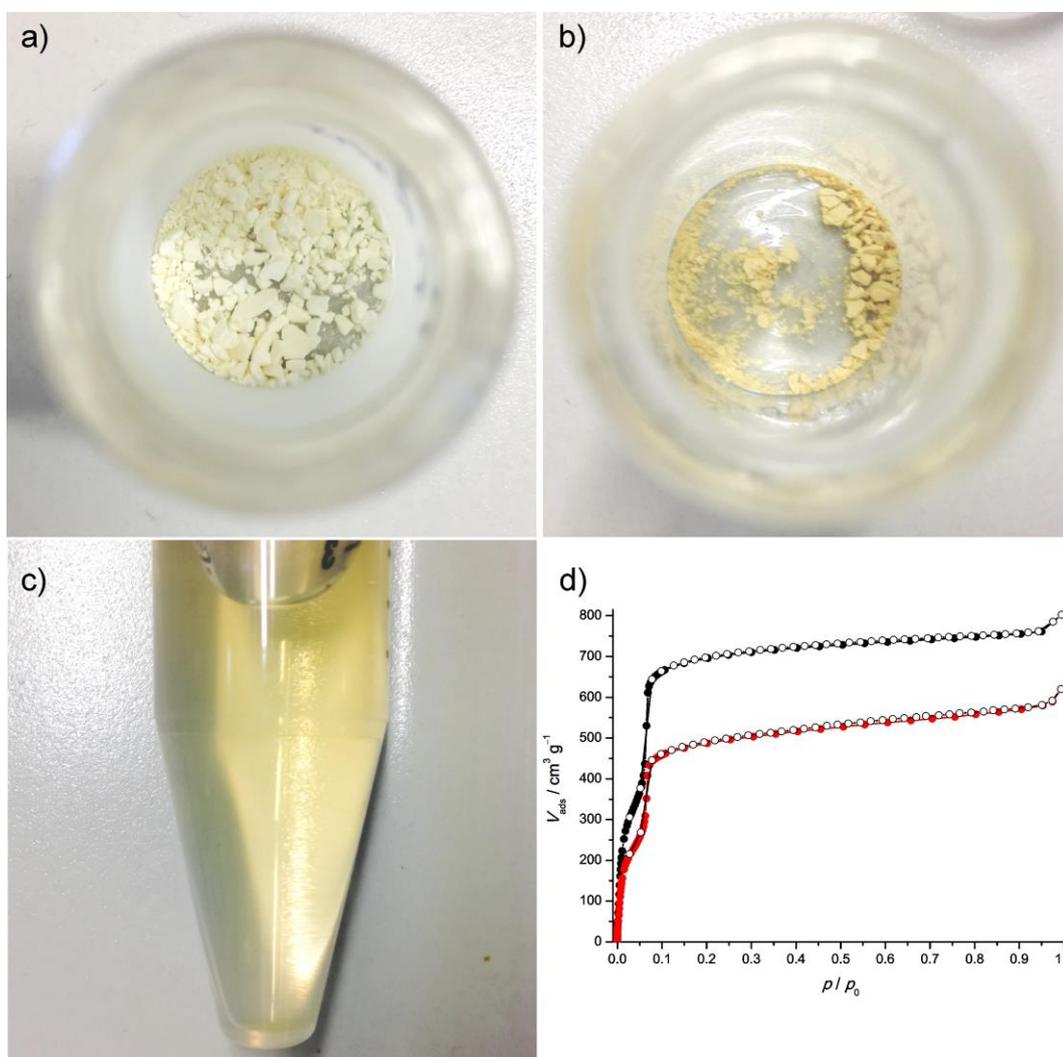


Abbildung 120: Probe von PEPEP-PIZOF-2 a) vor dem Kochen für 7 d in Wasser und b) danach. c) Färbung des Wassers nach dem Kochen. d) Argon-Physisorptionsisotherme der Probe nach dem Kochen (rot) verglichen mit der bereits diskutierten Isotherme von PEPEP-PIZOF-2.



## 6 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden sechs zu Beginn dieser Arbeit noch unbekannte Zirconium-basierte MOFs mit neuen Linkermotiven synthetisiert. Der Wechsel von einer nicht interpenetrierten zu einer interpenetrierten Struktur konnte festgelegt werden auf den Übergang von einem Linkermolekül mit PEEP- zu einem mit PEPP-Motiv. Somit wurde das übergeordnete Ziel dieser Arbeit erreicht. Neben diesen MOFs konnte auch eine Reihe neuer PEPEP-PIZOFs hergestellt werden.

Mindestens ebenso wichtig aber sind die weiteren Ergebnisse, die auf dem Weg zu dieser Erkenntnis gewonnen wurden. Dazu gehören neben den für den jeweiligen Einzelfall optimierten Synthesen auch grundlegende strategische Erkenntnisse zur Synthese von MOFs sowie tiefer greifendes Wissen um die Defektchemie und die Wasserstabilität von MOFs und wie solches Wissen sich aus den Resultaten der verwendeten Charakterisierungsmethoden (Physisorption, Thermogravimetrie) ableiten lässt. Speziell zur Beurteilung der Stabilität im wässrigen Milieu wurden verschiedene Vorgangsweisen erprobt und mehrere Methoden entwickelt. Teile dieser Ergebnisse sind bereits veröffentlicht.<sup>[72]</sup>

Mit der Acetylendicarbonsäure als Linkermolekül konnte die Verbindung Zr-E-MOF hergestellt werden. Aufgrund der sehr geringen Stabilität dieses Linkermoleküls führten nur Ansätze unter Raumtemperatur in Wasser zur erfolgreichen Synthese des porösen Feststoffes. Da unter diesen Synthesebedingungen keine Einkristalle erhalten wurden, wurde ein Strukturvorschlag simuliert, welcher eine tetragonale Elementarzelle aufweist. Die simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramme stimmen dabei gut mit denen der synthetisierten Proben überein. Aufgrund des instabilen Linkermoleküls ist auch die Verbindung sehr instabil, insbesondere thermisch. Um weitere Erkenntnisse zur Struktur zu erhalten, müssten die Synthesen entsprechend weiterentwickelt werden. Diese Weiterentwicklung beinhaltet eine Optimierung der Zusammensetzungen der Ansätze und das Prüfen anderer Lösungsmittel bei Raumtemperatur, in denen die Kristallisation durch dosierte Wasserzugabe in ihrer Geschwindigkeit möglicherweise begrenzt werden kann. So erhaltenes, möglicherweise besser kristallines Material, liefert dann auch bessere Röntgen-Pulverdiffraktogramme für weitere Analysen. Obwohl die Verbindung aus Wasser hergestellt wird, sind auch Stabilitätstests in Wasser (möglicherweise auch über längere Zeit) interessant. Dies gilt auch für die möglichen Zwischenprodukte bei einer vorsichtigen thermischen Zersetzung.

Die Verbindungen Zr-P(NH<sub>2</sub>)EP-MOF und Zr-P(OCH<sub>3</sub>)EP-MOF konnten erfolgreich mit der modulierten Synthese hergestellt werden. In der Literatur wurde beschrieben, dass für die Synthese von funktionalisierten Zr-basierten MOFs vom „UiO“-Typ etwas Wasser für eine erfolgreiche Synthese benötigt wird.<sup>[19]</sup> Dieses Ergebnis wurde in dieser Dissertation bestätigt, wobei anstelle einer direkten Zugabe von Wasser das Hydrat ZrOCl<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O eingesetzt wurde. Die Strukturen wurden durch simulierte Strukturmodelle bestätigt.

Die Synthese der Verbindung Zr-PEEP-MOF lieferte ein Produkt mit einer geringen Kristallinität. Die Struktur konnte trotzdem mit einem simulierten Strukturmodell bestätigt werden. Als Ursache für die schlechte Kristallinität wurde die geringe Löslichkeit des unsubstituierten Linkermoleküls in DMF vermutet. Mit einem Linkermolekül, das Substituenten trägt und eine bessere Löslichkeit aufweist, wurden unter dem Mikroskop sichtbare Einkristalle hergestellt. Diese waren für die Röntgen-Einkristalldiffraktometrie aufgrund geringer Streuung allerdings ungeeignet. Möglicherweise muss die Trocknung dieses MOFs überarbeitet werden, um so Material mit einer höheren Kristallinität zu erhalten. In der Literatur sind bereits schonende Trocknungsvorgänge für diese Verbindung bekannt.<sup>[73]</sup>

Die neuen Zirconium-basierten MOFs mit PEPP- und PPPP-Linkermotiv zeigen eine interpenetrierte Struktur analog der PEPEP-PIZOFs. Die beiden Verbindungen wurden daher als PEPP-PIZOF-1 und PPPP-PIZOF-1 benannt. Ihre Strukturen wurden mittels einer Simulation von Strukturmodellen bestätigt. Während die Synthese des PPPP-PIZOF-1 nach Anpassungen der eingesetzten Edukte gut reproduzierbar war, bereitete die Synthese des PEPP-PIZOF-1 Herausforderungen. Ein möglicher Grund dafür ist das nicht symmetrische Linkermotiv. PEPP-PIZOF-1 zeigt symmetrieverbotene Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Diese konnten durch eine Reduzierung der Symmetrie im simulierten Strukturmodell durch entsprechende verschiedene Orientierungen des PEPP-Linkermoleküls reproduziert werden. Es ist auch möglich, dass die Kristallisation (Interpenetration) durch sterische Hinderung erschwert ist, da das vorhandene Linkermotiv das kürzeste der PIZOFs ist.

In dieser Dissertation wurden mit den Verbindungen PEPEP-PIZOF-15 bis -23 neun neue PEPEP-PIZOFs vorgestellt. Darunter ist mit PEPEP-PIZOF-20 die erste Verbindung dieser Art mit vier Substituenten am Linkermolekül.

Für die PEPEP-PIZOFs wurde jeweilig die Durchführung der Synthese optimiert. Es wurden sowohl die Zr-Quellen als auch die Modulatoren variiert. Ein wichtiges Ergebnis ist

dabei die Erkenntnis, welchen deutlichen Einfluss das Alter einer Charge  $ZrCl_4$  auf den Verlauf einer Synthese haben kann. Außerdem wurde ein Vorgehen entwickelt, durch welches am Ende einer Synthese nur eine Produktfraktion geborgen wird. Im Vorfeld der praktischen Arbeiten für diese Dissertation wurde bereits festgestellt und in dieser Arbeit nochmals an mehreren Beispielen bestätigt, dass eine Reaktionslösung, aus der das Produkt geborgen wurde, weitere Produktfraktionen produzieren kann, wenn die Lösung wieder in den Reaktionsofen gestellt wird. Das neue Syntheseverfahren beinhaltet Zwischenschritte, bei denen das heiße Reaktionsgefäß in ein Ultraschallbad gehalten wird, um auf der Glaswand des Gefäßes kristallisiertes Material zu lösen. Dadurch wird die Reaktion nicht unterbrochen. Die Reaktion wird als beendet erklärt, wenn kein Produkt mehr auf der Glaswand kristallisiert. Es kann dann eine Produktfraktion geborgen werden. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit ausführlich diskutierten interpenetrierten Zirconium-basierten MOFs ist zu erwähnen, dass mittlerweile auch weitere mit anderen Linkermolekülen beschrieben sind.<sup>[74–76]</sup>

Die Synthese eines Zirconium-basierten MOFs mit PEPPEP-Linkermotiv lieferte Einkristalle, die per Röntgen-Einkristalldiffraktometrie untersucht wurden. Die daraus erhaltene Struktur enthält fünf Gerüste, die sich gegenseitig interpenetrieren. Die aus dieser Struktur erhaltene theoretische Röntgen-Pulverdiffraktogramme stimmen gut mit den gemessenen überein. Die Verbindung ist bis etwa 300 °C stabil. Da keine Porosität nachgewiesen werden konnte, wurde die Verbindung PEPPEP-IZOF-1 genannt. Sie ist wahrscheinlich wegen der hohen Interpenetration nicht mehr porös. MOFs mit einer so großen Anzahl von sich interpenetrierenden Gerüsten sind bekannt, wobei die Anzahl an Gerüsten auf acht oder mehr steigen kann.<sup>[77]</sup> Um mit einem PEPPEP-Linkermotiv poröse Verbindungen zu erhalten, die einen geringeren Interpenetrationsgrad aufweisen, bietet sich möglicherweise die Linkermolekül-Reinstallation an. Dabei werden in einer Verbindung, beispielsweise UiO-67, Linkermoleküle gegen längere ausgetauscht und so nicht interpenetrierte Gerüste mit langen Linkermolekülen erhalten.<sup>[78]</sup>

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden, ab welcher Länge eines Linkermoleküls eine interpenetrierte Struktur bei den Zirconium-basierten MOFs entsteht. Der Übergang von einem auf zwei Gerüste konnte genau bestimmt werden. Der Sprung von zwei auf fünf Gerüste ist recht groß. Hier bedarf es weiterer Untersuchungen mit Linkermolekülen anderer Längen, um diese Lücke zu schließen. Das Ergebnis ist noch einmal in Abbildung 121 zusammenfassend dargestellt.

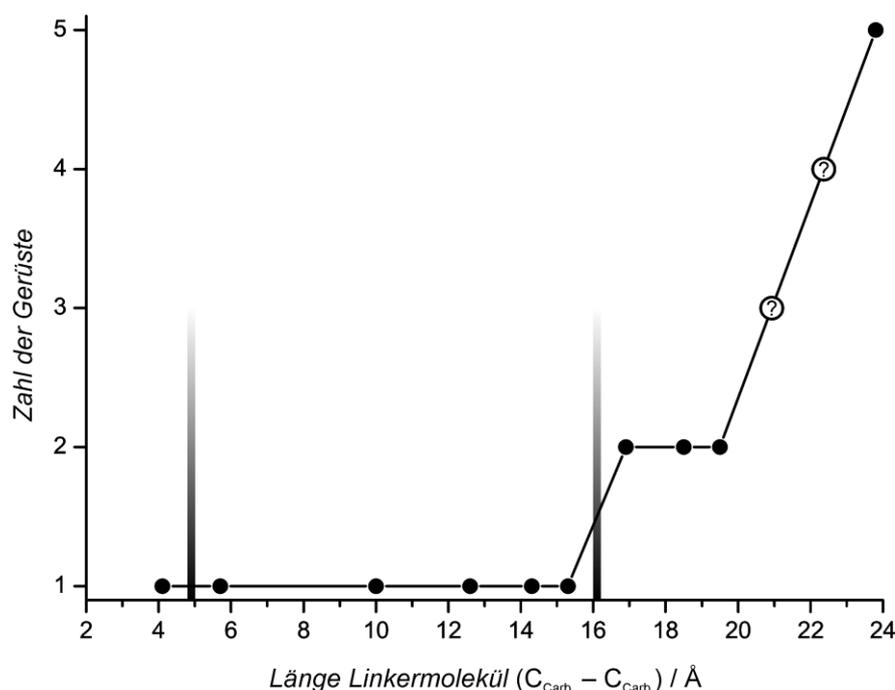


Abbildung 121: Zahl der (interpenetrierenden) Gerüste in Abhängigkeit von der Länge des Linkermoleküls. Der erste senkrechte Strich trennt die Verbindung des Linkermotivs E von dem Bereich der UiO-66-Familie. Der zweite senkrechte Strich zeigt den Beginn der Interpenetration bei Zr-basierten MOFs an.

Für alle Synthesen, die in DMF durchgeführt wurden, sollten weitere Variationen des Modulators vorgenommen werden. Es wurde bereits gezeigt, dass durch den Einsatz von Aminosäuren als Modulator einfacher Einkristalle erhalten werden.<sup>[67,68,79]</sup> Diese sind für weitere Untersuchungen von Struktureigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen von größtem Interesse.

Weitere Erkenntnisse über die untersuchten Verbindungen lieferten eingehende Physisorptionsuntersuchungen. Neben der Regulierung von Porenvolumina und BET-Oberflächen durch unterschiedlich lange Linkermotive und an den Linkermolekülen angebrachte Substituenten stand das Thema der Gerüstdefekte im Fokus. Einige mikroporöse PIZOFs zeigten Sorptionshysteresen, welche auf Defekte im Gerüst hinweisen. Um die Defekte weiter zu untersuchen, könnten möglicherweise Metallnanopartikel in den Poren abgeschieden und größere Poren, die gleichbedeutend mit Defekten wären, aufgezeigt werden. Die Abscheidung von Metallnanopartikeln in den Poren von MOFs ist ein großes Forschungsgebiet.<sup>[80–83]</sup>

Beim Thema Wasserstabilität dürfen Defekte nicht unberücksichtigt bleiben. Es konnte gezeigt werden, dass die Stabilität der untersuchten MOFs in Wasser ein kompliziertes Thema ist. Kapillarkräfte beim Trocknen der Proben können so hohe mechanische Spannungen im Gerüst erzeugen, dass dieses kollabiert. Wird dieses Wasser vorher gegen ein

Lösungsmittel mit geringerer Oberflächenspannung ausgetauscht, bleibt das Gerüst intakt. Trotzdem auftauchende Unterschiede zwischen Verbindungen mit gleicher Struktur wurden diskutiert. Möglicherweise spielen auch Defekte, welche durch Wassermoleküle ausgeglichen werden,<sup>[48]</sup> eine Rolle beim Trocknen. Um den Einfluss von Defekten zu untersuchen, sollten die Tests mit nachweislich defektfreien Proben durchgeführt werden. Um defektfreie Proben zu erhalten, wären aber weitere Anpassungen der Synthesen von Nöten.<sup>[49]</sup>

Eine im Hinblick auf Anwendungen der beschriebenen MOFs interessante Präparationsform, der weitere Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte, ist die Synthese von Dünnschichten auf einem Substrat. Dieses wurde bereits für PPPP-PIZOF-1 gezeigt.<sup>[84]</sup>

Wegen ihrer hohen Stabilität und Vielfalt an photochemisch aktiven Linkermolekülen, sind Zr-basierte MOFs auch in der Krebsforschung von Bedeutung.<sup>[85,86]</sup> Die hier vorgestellten Verbindungen weisen ebenfalls eine hohe Stabilität und Vielfalt auf. Dieses könnte, mit entsprechendem Design der Linkermoleküle, eine Anwendung in diesem Bereich ermöglichen.

Insgesamt hat diese Arbeit Erkenntnisse gebracht, die es erlauben die Synthesen von Zr-basierten MOFs deutlich besser zu verstehen und besser planbar zu machen. Somit sollten sich auch gewünschte Eigenschaftsprofile besser einstellen lassen. Es wurden Syntheseprozesse weiterentwickelt und somit die Qualität der Produkte gesteigert. Auch wichtige Erkenntnisse zu den Eigenschaften (insbesondere Physisorption/Defekte und Wasserstabilität) wurden erhalten. Auf Basis der hier vorgestellten Ergebnisse zur Synthese und denen, die bereits zuvor veröffentlicht waren, konnte die Arbeitsgruppe Behrens bereits weitere beeindruckende Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Zr-basierten MOFs veröffentlichen.<sup>[87-91]</sup>



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [2] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* (80-. ). **2002**, *295*, 469.
- [3] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843.
- [4] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657.
- [5] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H. C. Zhou, *Mater. Today* **2018**, *21*, 108.
- [6] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5750.
- [7] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C. Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011.
- [8] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6116.
- [9] B. Van De Voorde, B. Bueken, J. Denayer, D. De Vos, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5766.
- [10] E. Barea, C. Montoro, J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5419.
- [11] Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815.
- [12] R. Zhao, Z. Liang, R. Zou, Q. Xu, *Joule* **2018**, *2*, 2235.
- [13] L. Wang, M. Zheng, Z. Xie, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 707.
- [14] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575.
- [15] N. ul Qadir, S. A. M. Said, H. M. Bahaidarah, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *201*, 61.
- [16] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [17] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 4833.
- [18] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531.
- [19] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643.
- [20] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64.
- [21] G. Zahn, P. Zerner, J. Lippke, F. L. Kempf, S. Lilienthal, C. A. Schröder, A. M.

- Schneider, P. Behrens, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9198.
- [22] G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 186.
- [23] I. Bremer, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- [24] F. L. Kempf, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2020**.
- [25] J. Lippke, Bachelorarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2009**.
- [26] J. Lippke, Masterarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2011**.
- [27] A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320.
- [28] T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163.
- [29] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857.
- [30] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632.
- [31] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700.
- [32] A. Schaate, S. Dühnen, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 790.
- [33] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369.
- [34] A. Schaate, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2012**.
- [35] P. Roy, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6979.
- [36] T. Von Zons, L. Brokmann, J. Lippke, T. Preuße, M. Hülsmann, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3348.
- [37] G. Kickelbick, P. Wiede, U. Schubert, *Inorganica Chim. Acta* **1999**, *284*, 1.
- [38] F. R. Kogler, M. Jupa, M. Puchberger, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3133.
- [39] P. Piszczek, A. Radtke, A. Grodzicki, A. Wojtczak, J. Chojnacki, *Polyhedron* **2007**, *26*, 679.
- [40] P. Walther, M. Puchberger, F. R. Kogler, K. Schwarz, U. Schubert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3640.

- [41] S. Springer, A. Satalov, J. Lippke, M. Wiebcke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 161.
- [42] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11465.
- [43] Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos, R. A. Fischer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 7234.
- [44] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525.
- [45] O. V. Gutov, M. G. Hevia, E. C. Escudero-Adán, A. Shafir, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8396.
- [46] M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F. X. Coudert, A. L. Goodwin, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- [47] S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370.
- [48] C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee, F. Gándara, H.-B. Bürgi, O. M. Yaghi, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 11162.
- [49] G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4068.
- [50] J. E. Mondloch, M. J. Katz, N. Planas, D. Semrouni, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8944.
- [51] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y. Huang, K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642.
- [52] S. B. Kalidindi, S. Nayak, M. E. Briggs, S. Jansat, A. P. Katsoulidis, G. J. Miller, J. E. Warren, D. Antypov, F. Corà, B. Slater, M. R. Prestly, C. Mart-Gastaldo, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 221.
- [53] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [54] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- [55] S. Lilienthal, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2015**.
- [56] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [57] ISO [International Organization for Standardization], *Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption - BET Method (ISO 9277:2010(E))*, **2010**.

- [58] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553.
- [59] J. Li, T. B. Brill, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9491.
- [60] A. M. Hsu, T. T.-S. Huang, *Int. J. Chem. Kinet.* **1974**, *6*, 567.
- [61] V. A. Shershnev, G. V. Shilov, G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo, M. Izydorzak, M. Leonowicz, *Macromol. Symp.* **2012**, *317-318*, 180.
- [62] SDBS Information, No. 10523, Formic Acid, **2015**.
- [63] V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weiss, S. Kaskel, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9572.
- [64] M. Wahiduzzaman, S. Wang, B. J. Sikora, C. Serre, G. Maurin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10812.
- [65] S. Wang, W. Morris, Y. Liu, C. M. McGuirk, Y. Zhou, J. T. Hupp, O. K. Farha, C. A. Mirkin, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 14738.
- [66] X. L. Lv, M. Tong, H. Huang, B. Wang, L. Gan, Q. Yang, C. Zhong, J. R. Li, *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 104.
- [67] R. J. Marshall, S. L. Griffin, C. Wilson, R. S. Forgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9527.
- [68] R. J. Marshall, S. L. Griffin, C. Wilson, R. S. Forgan, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4870.
- [69] E. Virmani, S. Wuttke, persönliche Kommunikation.
- [70] G. Jeschke, M. Sajid, M. Schulte, N. Ramezani, A. Volkov, H. Zimmermann, A. Godt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10107.
- [71] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [72] J. Lippke, B. Brosent, T. Von Zons, E. Virmani, S. Lilienthal, T. Preuße, M. Hulsmann, A. M. Schneider, S. Wuttke, P. Behrens, A. Godt, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 748.
- [73] L. Stewart, W. Lu, Z. W. Wei, D. Ila, C. Padilla, H. C. Zhou, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 14270.
- [74] A. M. Bumstead, D. B. Cordes, D. M. Dawson, K. K. Chakarova, M. Y. Mihaylov, C. L. Hobday, T. Düren, K. I. Hadjiivanov, A. M. Z. Slawin, S. E. Ashbrook, R. R. R. Prasad, P. A. Wright, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6115.
- [75] J. Lyu, X. Zhang, Z. Chen, R. Anderson, X. Wang, M. C. Wasson, P. Bai, X. Guo, T. Islamoglu, D. A. Gómez-Gualdrón, O. K. Farha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 42179.
- [76] W. J. Newsome, S. Ayad, J. Cordova, E. W. Reinheimer, A. D. Campiglia, J. K.

- Harper, K. Hanson, F. J. Uribe-Romo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11298.
- [77] G. Verma, S. Butikofer, S. Kumar, S. Ma, *Regulation of the Degree of Interpenetration in Metal–Organic Frameworks*, Springer International Publishing, **2020**.
- [78] L. Feng, S. Yuan, J. S. Qin, Y. Wang, A. Kirchon, D. Qiu, L. Cheng, S. T. Madrahimov, H. C. Zhou, *Matter* **2019**, *1*, 156.
- [79] R. J. Marshall, Y. Kalinovsky, S. L. Griffin, C. Wilson, B. A. Blight, R. S. Forgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6253.
- [80] M. Meilikhov, K. Yussenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3701.
- [81] C. Wang, K. E. Dekrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7211.
- [82] X. Li, Z. Guo, C. Xiao, T. W. Goh, D. Tesfagaber, W. Huang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3490.
- [83] Q. Yang, Q. Xu, H. L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4774.
- [84] E. Virmani, J. M. Rotter, A. Mähringer, T. Von Zons, A. Godt, T. Bein, S. Wuttke, D. D. Medina, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4812.
- [85] K. Zhang, X. Meng, Y. Cao, Z. Yang, H. Dong, Y. Zhang, H. Lu, Z. Shi, X. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1.
- [86] Q. Guan, Y. A. Li, W. Y. Li, Y. Bin Dong, *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13*, 3122.
- [87] A. Mohmeyer, A. Schaate, B. Brechtken, J. C. Rode, D. P. Warwas, G. Zahn, R. J. Haug, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12848.
- [88] A. Mohmeyer, A. Schaate, B. Hoppe, H. A. Schulze, T. Heinemeyer, P. Behrens, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3367.
- [89] A. Mohmeyer, M. Schäfer, A. Schaate, S. Locmelis, A. M. Schneider, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2020**, 1.
- [90] M. Schulz, A. Gehl, J. Schlenkrich, H. A. Schulze, S. Zimmermann, A. Schaate, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 12961.
- [91] M. Schulz, N. Marquardt, M. Schäfer, D. P. Warwas, S. Zailskas, A. Schaate, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13598.



## 8 Anhang

### 8.1 Chemikalienverzeichnis

Die in dieser Arbeit verwendeten Linkermoleküle, die nicht kommerziell erwerblich sind, werden im Folgenden nicht erneut aufgeführt. Sie wurden alle von der Arbeitsgruppe Godt (Organische Chemie, Universität Bielefeld) synthetisiert. Die übrigen Chemikalien befinden sich in Tabelle A1.

Tabelle A1: In dieser Arbeit eingesetzte Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit
Acetylendicarbonsäure	Sigma-Aldrich	95%
Ameisensäure	Sigma-Aldrich	≥95%
Benzoessäure	Sigma-Aldrich	≥99.5%
4,4'-Biphenyldicarbonsäure	Sigma-Aldrich	≥97.0%
Essigsäure	Sigma-Aldrich	≥99.7%
Ethanol	Roth	≥99.8%
Fumarsäure	Sigma-Aldrich	-
N,N-Dimethylformamid	Sigma-Aldrich	≥99.8%
Terephthalsäure	Sigma-Aldrich	≥98.0%
Zirconiumchlorid	Sigma-Aldrich	≥99.5
Zirconylchlorid Octahydrat	Sigma-Aldrich	98%

### 8.2 Strukturdaten

#### 8.2.1 Strukturmodell Zr-E-MOF\_tetragonal

```

data_Zr-E-MOF_tetra
_audit_creation_method 'Materials Studio'
_audit_creation_date 2016-03-10
_audit_update_record 2016-03-10
_chemical_formula_sum 'C80 O128 Zr24 H16'
_chemical_formula_weight 5214.306
_cell_length_a 22.6622
_cell_length_b 22.6622
_cell_length_c 12.1668
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 90.000
_cell_volume 6248.6
_symmetry_int_tables_number 138
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 42/n c m'
_symmetry_space_group_name_Hall 'P_4n_2ab_-1n'

loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
2 1/2-x,1/2-y,1/2-z
3 1/2-y,1/2+x,1/2+z
4 -x,-y,z
5 1/2+y,1/2-x,1/2+z

```

```
6 y,-x,-z
7 -y,x,-z
8 1/2+x,1/2-y,-z
9 1/2-x,1/2+y,-z
10 y,x,1/2-z
11 -y,-x,1/2-z
12 1/2+x,1/2+y,1/2-z
13 -x,y,1/2+z
14 x,-y,1/2+z
15 1/2-y,1/2-x,z
16 1/2+y,1/2+x,z
```

```
loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_oxidation_number
  _atom_type_radius_bond
C      ?      1.200
O      ?      1.200
Zr     ?      1.200
H      ?      1.200
```

```
loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_wyckoff_symbol
  _atom_site_attached_hydrogens
  _atom_site_calc_flag
  _atom_site_thermal_displace_type
  _atom_site_u_iso_or_equiv
C1 C 0.5275 0.2235 1.0128 1.000 16 j ? d Uiso 0.00000
C2 C 0.5223 0.2229 0.4672 1.000 16 j ? d Uiso 0.00000
O3 O 1.2945 0.2769 1.0501 1.000 16 j ? d Uani 0.18628
O4 O 1.3635 0.3625 0.8455 1.000 16 j ? d Uani 0.18628
O5 O 1.3146 0.1021 0.6384 1.000 16 j ? d Uani 0.18542
O6 O 1.4001 0.1848 0.8456 1.000 16 j ? d Uani 0.18542
O7 O 1.2720 0.3855 0.5615 1.000 16 j ? d Uani 0.18556
O8 O 1.3802 0.2729 0.5487 1.000 16 j ? d Uani 0.18556
C9 C 1.2729 0.0869 0.5695 1.000 16 j ? d Uani 0.17825
C10 C 1.4173 0.2263 0.9140 1.000 16 j ? d Uani 0.17825
Zr11 Zr 1.3015 0.2988 0.8838 1.000 16 j ? d Uani 0.04862
O12 O 1.2647 0.3410 0.7530 1.000 16 j ? d Uani 0.34739
C13 C 1.2626 0.2374 1.0972 1.000 8 i ? d Uani 0.17904
Zr14 Zr 1.3233 0.1767 0.7438 1.000 8 i ? d Uani 0.04823
O15 O 1.2901 0.2099 0.8885 1.000 8 i ? d Uani 0.34739
O16 O 1.2875 0.2125 0.6019 1.000 8 i ? d Uani 0.34739
H17 H 1.2707 0.2294 1.1837 1.000 8 i ? d Uiso 0.00000
C18 C 1.3811 0.3811 0.7500 1.000 8 h ? d Uani 0.17904
H19 H 1.4148 0.4148 0.7500 1.000 8 h ? d Uiso 0.00000
```

```
loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_12
  _atom_site_aniso_U_13
  _atom_site_aniso_U_23
O3 0.16481 0.15048 0.24356 0.09315 0.00000 0.00000
O4 0.16481 0.15048 0.24356 -0.09315 0.00000 0.00000
O5 0.23646 0.16481 0.15499 0.00000 0.00000 0.09454
O6 0.23646 0.16481 0.15499 0.00000 0.00000 -0.09454
O7 0.15048 0.23646 0.16975 0.00000 0.09454 0.00000
O8 0.15048 0.23646 0.16975 0.00000 -0.09454 0.00000
C9 0.22930 0.15048 0.15499 0.00000 0.00000 0.07272
C10 0.22930 0.15048 0.15499 0.00000 0.00000 -0.07272
Zr11 0.06091 0.02221 0.06273 0.00000 0.00000 0.00000
O12 0.34395 0.34395 0.35426 0.28662 -0.29089 -0.29089
C13 0.15048 0.15048 0.23617 0.07166 0.00000 0.00000
Zr14 0.06091 0.06091 0.02288 0.00000 0.00000 0.00000
O15 0.34395 0.34395 0.35426 -0.28662 -0.29089 0.29089
O16 0.34395 0.34395 0.35426 -0.28662 0.29089 -0.29089
C18 0.15048 0.15048 0.23617 -0.07166 0.00000 0.00000
```

```
loop_
  _geom_bond_atom_site_label_1
  _geom_bond_atom_site_label_2
  _geom_bond_site_symmetry_1
  _geom_bond_site_symmetry_2
  _geom_bond_distance
  _geom_bond_publ_flag
C1 C2 . 13_655 1.2560 no
C1 C9 . 5_565 1.5170 no
```

```

C2 C1 . 13_654 1.2560 no
C2 C10 . 13_754 1.5160 no
O3 C13 . . 1.2860 no
O3 Zr11 . . 2.0890 no
O4 C18 . . 1.2990 no
O4 Zr11 . . 2.0670 no
O5 C9 . . 1.3090 no
O5 Zr14 . . 2.1300 no
O6 C10 . . 1.3140 no
O6 Zr14 . . 2.1440 no
O7 C10 . 10_646 1.2970 no
O7 Zr11 . 10_646 2.1050 no
O8 C9 . 15_665 1.3010 no
O8 Zr11 . 10_646 2.1210 no
C9 O8 . 15_665 1.3010 no
C9 C1 . 3_644 1.5170 no
C10 O7 . 10_646 1.2970 no
C10 C2 . 13_755 1.5160 no
Zr11 O7 . 10_646 2.1050 no
Zr11 O8 . 10_646 2.1210 no
Zr11 O12 . . 2.0360 no
Zr11 O15 . . 2.0330 no
Zr11 O16 . 10_646 2.0400 no
Zr11 O12 . 10_646 2.0430 no
O12 Zr14 . 10_646 2.0350 no
O12 Zr11 . 10_646 2.0430 no
C13 O3 . 15_665 1.2860 no
C13 H17 . . 1.0830 no
Zr14 O5 . 15_665 2.1300 no
Zr14 O6 . 15_665 2.1440 no
Zr14 O15 . . 2.0560 no
Zr14 O16 . . 2.0740 no
Zr14 O12 . 2_756 2.0350 no
Zr14 O12 . 10_646 2.0350 no
O15 Zr11 . 15_665 2.0330 no
O16 Zr11 . 2_756 2.0400 no
O16 Zr11 . 10_646 2.0400 no
C18 O4 . 10_646 1.2990 no
C18 H19 . . 1.0800 no

```

## 8.2.2 Strukturmodell Zr-E-MOF\_monoklin

```

data_Zr-E-MOF_mono
_audit_creation_method 'Materials Studio'
_audit_creation_date 2016-04-07
_audit_update_record 2016-04-07
_chemical_formula_sum 'O128 C80 Zr24 H16'
_chemical_formula_weight 5214.306
_cell_length_a 22.6962
_cell_length_b 22.6962
_cell_length_c 12.0063
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 90.000
_cell_volume 6184.7
_symmetry_int_tables_number 15
_symmetry_space_group_name_H-M 'C 1 2/c 1'
_symmetry_space_group_name_Hall '-C_2yc'

loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
2 -x,y,1/2-z
3 -x,-y,-z
4 x,-y,1/2+z
5 1/2+x,1/2+y,z
6 1/2-x,1/2+y,1/2-z
7 1/2-x,1/2-y,-z
8 1/2+x,1/2-y,1/2+z

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
_atom_type_radius_bond
O ? 1.200
C ? 1.200
Zr ? 1.200
H ? 1.200

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x

```

```
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_wyckoff_symbol
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_calc_flag
_atom_site_thermal_displace_type
_atom_site_u_iso_or_equiv
O1 O 0.5996 0.1806 0.0995 1.000 8 f ? d Uani 0.18519
O2 O 0.2258 -0.1071 0.8245 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
C3 C 0.5841 0.2193 0.1751 1.000 8 f ? d Uani 0.17797
O4 O 0.4006 -0.1872 0.1112 1.000 8 f ? d Uani 0.18519
O5 O 0.7690 0.1240 0.7803 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
C6 C 0.4172 -0.2313 0.1734 1.000 8 f ? d Uani 0.17797
O7 O 0.3161 0.1029 0.6220 1.000 8 f ? d Uani 0.18519
O8 O 0.6137 -0.2789 0.3102 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
C9 C 0.2756 0.0900 0.6955 1.000 8 f ? d Uani 0.17797
O10 O 0.6842 -0.0961 0.5888 1.000 8 f ? d Uani 0.18519
O11 O 0.3832 0.2637 0.2944 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
C12 C 0.7267 -0.0772 0.6530 1.000 8 f ? d Uani 0.17797
O13 O 0.7841 -0.2330 0.1860 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
O14 O 0.8639 -0.1398 0.3787 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
O15 O 0.7121 -0.3043 0.2028 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
O16 O 0.6334 -0.3688 0.4298 1.000 8 f ? d Uani 0.18534
C17 C 0.7493 -0.2732 0.1471 1.000 8 f ? d Uani 0.17811
O18 O 0.7134 -0.2050 0.6381 1.000 8 f ? d Uani 0.34650
O19 O 0.2908 0.2178 0.6484 1.000 8 f ? d Uani 0.34650
C20 C 0.3834 0.3825 0.4706 1.000 8 f ? d Uani 0.17811
O21 O 0.2350 0.1592 0.5160 1.000 8 f ? d Uani 0.34650
O22 O 0.3410 -0.2646 0.9926 1.000 8 f ? d Uani 0.34650
Zr23 Zr 0.6966 0.3076 0.8743 1.000 8 f ? d Uani 0.04841
Zr24 Zr 0.7997 0.2050 0.8510 1.000 8 f ? d Uani 0.04841
Zr25 Zr 0.6754 0.1753 -0.0083 1.000 8 f ? d Uani 0.04834
C26 C 0.5247 -0.2145 0.7280 1.000 8 f ? d Uiso 0.00000
C27 C 0.5244 -0.2283 0.2723 1.000 8 f ? d Uiso 0.00000
C28 C 0.7215 -0.0317 0.2481 1.000 8 f ? d Uiso 0.00000
C29 C 0.7221 0.0175 0.2038 1.000 8 f ? d Uiso 0.00000
H30 H 0.7516 -0.2827 0.0598 1.000 8 f ? d Uiso 0.00000
H31 H 0.4171 0.4160 0.4635 1.000 8 f ? d Uiso 0.00000
```

```
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_12
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_23
O1 0.06508 0.25308 0.23742 0.00723 0.00000 0.00000
O2 0.20246 0.20246 0.15109 0.03615 0.06630 -0.06630
C3 0.07954 0.22416 0.23023 0.00000 0.00000 0.00000
O4 0.06508 0.25308 0.23742 0.00723 0.00000 0.00000
O5 0.20246 0.20246 0.15109 0.03615 -0.06630 0.06630
C6 0.07954 0.22416 0.23023 0.00000 0.00000 0.00000
O7 0.25308 0.06508 0.23742 -0.00723 0.00000 0.00000
O8 0.20246 0.20246 0.15109 -0.03615 0.06630 0.06630
C9 0.22416 0.07954 0.23023 0.00000 0.00000 0.00000
O10 0.25308 0.06508 0.23742 -0.00723 0.00000 0.00000
O11 0.20246 0.20246 0.15109 -0.03615 -0.06630 -0.06630
C12 0.22416 0.07954 0.23023 0.00000 0.00000 0.00000
O13 0.20246 0.20246 0.15109 0.03615 0.00000 0.00000
O14 0.20246 0.20246 0.15109 0.03615 0.00000 0.00000
O15 0.20246 0.20246 0.15109 0.03615 0.00000 0.00000
O16 0.20246 0.20246 0.15109 0.03615 0.00000 0.00000
C17 0.19162 0.19162 0.15109 0.03977 0.00000 0.00000
O18 0.34708 0.34708 0.34534 0.00000 -0.20401 0.20401
O19 0.34708 0.34708 0.34534 0.00000 0.20401 -0.20401
C20 0.19162 0.19162 0.15109 0.03977 0.00000 0.00000
O21 0.05785 0.63631 0.34534 0.00000 0.00000 0.00000
O22 0.63631 0.05785 0.34534 0.00000 0.00000 0.00000
Zr23 0.06146 0.06146 0.02230 0.00000 0.00000 0.00000
Zr24 0.06146 0.06146 0.02230 0.00000 0.00000 0.00000
Zr25 0.04194 0.04194 0.06115 0.01952 0.00000 0.00000
```

```
loop_
_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_site_symmetry_1
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_publ_flag
O1 C3 . . 1.3100 no
O1 Zr25 . . 2.1560 no
O2 C12 . 2_656 1.3020 no
O2 Zr23 . 5_445 2.1330 no
C3 O11 . 2_655 1.3040 no
C3 C26 . 4_554 1.4940 no
```

```

04 C6 . . 1.3040 no
04 Zr25 . 3_655 2.1380 no
05 C9 . 2_656 1.3050 no
05 Zr24 . . 2.1410 no
06 O8 . 2_655 1.3030 no
06 C27 . 2_655 1.4780 no
07 C9 . . 1.3060 no
07 Zr25 . 2_655 2.1460 no
08 C6 . 2_655 1.3030 no
08 Zr23 . 4_554 2.1330 no
09 O5 . 2_656 1.3050 no
09 C28 . 3_656 1.4890 no
10 C12 . . 1.3080 no
10 Zr25 . 4 2.1520 no
11 C3 . 2_655 1.3040 no
11 Zr24 . 8_454 2.1370 no
12 O2 . 2_656 1.3020 no
12 C29 . 4 1.4890 no
13 C17 . . 1.2950 no
13 Zr24 . 4_554 2.1100 no
14 C20 . 5_545 1.2930 no
14 Zr24 . 4_554 2.1040 no
15 C17 . . 1.2880 no
15 Zr23 . 4_554 2.0900 no
16 C20 . 3_656 1.2930 no
16 Zr23 . 4_554 2.1060 no
17 H30 . . 1.0710 no
18 Zr23 . 6_646 2.0680 no
18 Zr24 . 6_646 2.0690 no
18 Zr25 . 4 2.0710 no
19 Zr24 . 2_656 2.0740 no
19 Zr23 . 2_656 2.0760 no
19 Zr25 . 2_655 2.0850 no
20 O14 . 5_455 1.2930 no
20 O16 . 3_656 1.2930 no
20 H31 . . 1.0810 no
21 Zr23 . 8_454 2.0560 no
21 Zr24 . 2_656 2.0610 no
21 Zr25 . 2_655 2.0680 no
22 Zr24 . 5_445 2.0610 no
22 Zr23 . 3_657 2.0570 no
22 Zr25 . 3_656 2.0700 no
Zr23 O2 . 5 2.1330 no
Zr23 O8 . 4 2.1330 no
Zr23 O15 . 4 2.0900 no
Zr23 O16 . 4 2.1060 no
Zr23 O22 . 3_657 2.0570 no
Zr23 O21 . 8 2.0560 no
Zr23 O18 . 6_656 2.0680 no
Zr23 O19 . 2_656 2.0760 no
Zr24 O11 . 8 2.1370 no
Zr24 O13 . 4 2.1100 no
Zr24 O14 . 4 2.1040 no
Zr24 O22 . 5 2.0610 no
Zr24 O21 . 2_656 2.0610 no
Zr24 O19 . 2_656 2.0740 no
Zr24 O18 . 6_656 2.0690 no
Zr25 O7 . 2_655 2.1460 no
Zr25 O4 . 3_655 2.1380 no
Zr25 O10 . 4_554 2.1520 no
Zr25 O21 . 2_655 2.0680 no
Zr25 O22 . 3_656 2.0700 no
Zr25 O18 . 4_554 2.0710 no
Zr25 O19 . 2_655 2.0850 no
C26 C3 . 4 1.4940 no
C26 C26 . 2_656 1.2410 no
C27 C6 . 2_655 1.4780 no
C27 C27 . 2_655 1.2320 no
C28 C9 . 3_656 1.4890 no
C28 C29 . . 1.2380 no
C29 C12 . 4_554 1.4890 no

```

### 8.2.3 Strukturmodell P(NH<sub>2</sub>)EP-UiO

```

data_Zr-PEP-NH2
_audit_creation_method 'Materials studio'
_audit_creation_date 2014-01-05
_audit_update_record 2014-01-05
_chemical_formula_sum 'H144 C384 O128 N24 Zr24'
_chemical_formula_weight 9330.821
_cell_length_a 30.3969
_cell_length_b 30.3969
_cell_length_c 30.3969
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000

```

# Anhang

\_cell\_angle\_gamma 90.000  
 \_cell\_volume 28085.9  
 \_symmetry\_int\_tables\_number 225  
 \_symmetry\_space\_group\_name\_H-M 'F m -3 m'  
 \_symmetry\_space\_group\_name\_Hall '-F\_4\_2\_3'

loop_	81	x,1/2-y,1/2+z	164	1/2-y,1/2-x,-z
_symmetry_equiv_pos_site_id	82	z,1/2-y,1/2-x	165	1/2-x,1/2+z,y
_symmetry_equiv_pos_as_xyz	83	-z,1/2-x,1/2-y	166	1/2-x,1/2-z,-y
1	84	-y,1/2-z,1/2-x	167	1/2+z,1/2-y,x
2	85	y,1/2+z,1/2-x	168	1/2-z,1/2-y,-x
3	86	-z,1/2+x,1/2+y	169	1/2-x,1/2-y,-z
4	87	y,1/2-z,1/2+x	170	1/2+y,1/2-x,-z
5	88	z,1/2+x,1/2-y	171	1/2+x,1/2+y,-z
6	89	z,1/2-x,1/2+y	172	1/2-y,1/2+x,-z
7	90	-y,1/2+z,1/2+x	173	1/2-x,1/2+z,-y
8	91	-y,1/2-x,1/2+z	174	1/2-x,1/2+z,y
9	92	y,1/2+x,1/2+z	175	1/2-x,1/2-z,y
10	93	x,1/2-z,1/2-y	176	1/2-z,1/2-y,x
11	94	x,1/2+z,1/2+y	177	1/2+x,1/2-y,z
12	95	-z,1/2+y,1/2-x	178	1/2+z,1/2-y,-x
13	96	z,1/2+y,1/2+x	179	1/2-z,1/2-x,-y
14	97	1/2+x,x,1/2+z	180	1/2-y,1/2-z,-x
15	98	1/2-y,x,1/2+z	181	1/2+y,1/2+z,-x
16	99	1/2-x,-y,1/2+z	182	1/2-z,1/2+x,y
17	100	1/2+y,-x,1/2+z	183	1/2+y,1/2-z,x
18	101	1/2+x,-z,1/2+y	184	1/2+z,1/2+x,-y
19	102	1/2+x,-y,1/2-z	185	1/2+z,1/2-x,y
20	103	1/2+x,z,1/2-y	186	1/2-y,1/2+z,x
21	104	1/2+z,y,1/2-x	187	1/2-y,1/2-x,z
22	105	1/2-x,y,1/2-z	188	1/2+y,1/2+x,z
23	106	1/2-z,y,1/2+x	189	1/2+x,1/2-z,-y
24	107	1/2+z,x,1/2+y	190	1/2+x,1/2+z,y
25	108	1/2+y,z,1/2+x	191	1/2-z,1/2+y,-x
26	109	1/2-y,-z,1/2+x	192	1/2+z,1/2+y,x
27	110	1/2+z,-x,1/2-y		
28	111	1/2-y,z,1/2-x		
29	112	1/2-z,-x,1/2+y		
30	113	1/2-z,x,1/2-y		
31	114	1/2+y,-z,1/2-x		
32	115	1/2+y,x,1/2-z		
33	116	1/2-y,-x,1/2-z		
34	117	1/2-x,z,1/2+y		
35	118	1/2-x,-z,1/2-y		
36	119	1/2+z,-y,1/2+x		
37	120	1/2-z,-y,1/2-x		
38	121	1/2-x,-y,1/2-z		
39	122	1/2+y,-x,1/2-z		
40	123	1/2+x,y,1/2-z		
41	124	1/2-y,x,1/2-z		
42	125	1/2-x,z,1/2-y		
43	126	1/2-x,y,1/2+z		
44	127	1/2-x,-z,1/2+y		
45	128	1/2-z,-y,1/2+x		
46	129	1/2+x,-y,1/2+z		
47	130	1/2+z,-y,1/2-x		
48	131	1/2-z,-x,1/2-y		
49	132	1/2-y,-z,1/2-x		
50	133	1/2+y,z,1/2-x		
51	134	1/2-z,x,1/2+y		
52	135	1/2+y,-z,1/2+x		
53	136	1/2+z,x,1/2-y		
54	137	1/2+z,-x,1/2+y		
55	138	1/2-y,z,1/2+x		
56	139	1/2-y,-x,1/2+z		
57	140	1/2+y,x,1/2+z		
58	141	1/2+x,-z,1/2-y		
59	142	1/2+x,z,1/2+y		
60	143	1/2-z,y,1/2-x		
61	144	1/2+z,y,1/2+x		
62	145	1/2+x,1/2+y,z		
63	146	1/2-y,1/2+x,z		
64	147	1/2-x,1/2-y,z		
65	148	1/2+y,1/2-x,z		
66	149	1/2+x,1/2-z,y		
67	150	1/2+x,1/2-y,-z		
68	151	1/2+x,1/2+z,-y		
69	152	1/2+z,1/2+y,-x		
70	153	1/2-x,1/2+y,-z		
71	154	1/2-z,1/2+y,x		
72	155	1/2+z,1/2+x,y		
73	156	1/2+y,1/2+z,x		
74	157	1/2-y,1/2-z,x		
75	158	1/2+z,1/2-x,-y		
76	159	1/2-y,1/2+z,-x		
77	160	1/2-z,1/2-x,y		
78	161	1/2-z,1/2+x,-y		
79	162	1/2+y,1/2-z,-x		
80	163	1/2+y,1/2+x,-z		

```

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
_atom_type_radius_bond
H      ?      1.200
C      ?      1.200
O      ?      1.200
N      ?      1.200
Zr     ?      1.200

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_wyckoff_symbol
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_calc_flag
_atom_site_thermal_displace_type
_atom_site_u_iso_or_equiv
H H 0.1418 0.7756 0.4703 0.250 192 l ? d Uiso 0.00000
C1 C 0.0000 0.1006 0.8994 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
O2 O 0.1133 0.0000 0.0597 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
C3 C 0.1355 0.1355 0.0000 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
C4 C 0.2018 0.2018 0.0000 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
C5 C 0.1243 0.1805 0.0000 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
C6 C 0.1569 0.2133 0.0000 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
H7 H 0.0900 0.1904 0.0000 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
H8 N 0.1440 0.2584 0.0000 0.250 96 j ? d Uiso 0.00000
C9 C 0.2358 0.7358 0.5000 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
O12 O 0.0401 0.9599 0.9599 1.000 32 f ? d Uiso 0.00000
Zr13 Zr 0.0000 0.0773 0.0000 1.000 24 e ? d Uiso 0.00000

```

```

loop_
_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_site_symmetry_1
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_publ_flag
H H8 . 49 1.0440 no
C1 O2 . 15_556 1.3000 no
C1 O2 . 19_556 1.3000 no
C1 C3 . 17_556 1.5020 no
O2 C1 . 16_655 1.3000 no
O2 Zr13 . 12 2.1190 no
C3 C5 . . 1.4100 no
C3 C5 . 19 1.4100 no
C3 C1 . 18_565 1.5020 no
C4 C6 . . 1.4090 no
C4 C6 . 19 1.4090 no
C4 C9 . 49_544 1.4630 no
C5 C6 . . 1.4070 no
C5 H7 . . 1.0830 no
C6 H8 . . 1.4270 no
H8 H . 49_544 1.0440 no
H8 H . 75_545 1.0440 no
C9 C4 . 49 1.4630 no
C9 C9 . 20_666 1.2170 no
O12 Zr13 . 12_566 2.0620 no
O12 Zr13 . 3_566 2.0620 no
O12 Zr13 . 14_566 2.0620 no
Zr13 O2 . 11 2.1190 no
Zr13 O2 . 17 2.1190 no
Zr13 O2 . 19 2.1190 no
Zr13 O2 . 2 2.1190 no
Zr13 O12 . 3_564 2.0620 no
Zr13 O12 . 6_566 2.0620 no
Zr13 O12 . 19_456 2.0620 no
Zr13 O12 . 2_654 2.0620 no

```

## 8.2.4 Strukturmodell PEEP-UiO

```

data_Zr-PEEP
_audit_creation_method 'Materials Studio'
_audit_creation_date 2013-07-09
_audit_update_record 2013-07-09
_chemical_formula_sum 'C432 O128 H224 Zr24'
_chemical_formula_weight 9651.820
_cell_length_a 33.8849

```

# Anhang

```

_cell_length_b 33.8849
_cell_length_c 33.8849
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 90.000
_cell_volume 38906.2
_symmetry_int_tables_number 225
_symmetry_space_group_name_H-M 'F m -3 m'
_symmetry_space_group_name_Hall '-F_4_2_3'

loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id 77 -x,1/2+z,1/2-y 156 1/2+y,1/2+z,x
_symmetry_equiv_pos_as_xyz 78 -x,1/2+y,1/2+z 157 1/2-y,1/2-z,x
1 x,y,z 79 -x,1/2-z,1/2+y 158 1/2+z,1/2-x,-y
2 -y,x,z 80 -z,1/2-y,1/2+x 159 1/2-y,1/2+z,-x
3 -x,-y,z 81 x,1/2-y,1/2+z 160 1/2-z,1/2-x,y
4 y,-x,z 82 z,1/2-y,1/2-x 161 1/2-z,1/2+x,-y
5 x,-z,y 83 -z,1/2-x,1/2-y 162 1/2+y,1/2-z,-x
6 x,-y,-z 84 -y,1/2-z,1/2-x 163 1/2+y,1/2+x,-z
7 x,z,-y 85 y,1/2+z,1/2-x 164 1/2-y,1/2-x,-z
8 z,y,-x 86 -z,1/2+x,1/2+y 165 1/2-x,1/2+z,y
9 -x,y,-z 87 y,1/2-z,1/2+x 166 1/2-x,1/2-z,-y
10 -z,y,x 88 z,1/2+x,1/2-y 167 1/2+z,1/2-y,x
11 z,x,y 89 z,1/2-x,1/2+y 168 1/2-z,1/2-y,-x
12 y,z,x 90 -y,1/2+z,1/2+x 169 1/2-x,1/2-y,-z
13 -y,-z,x 91 -y,1/2-x,1/2+z 170 1/2+y,1/2-x,-z
14 z,-x,-y 92 y,1/2+z,1/2+z 171 1/2+x,1/2-y,-z
15 -y,z,-x 93 x,1/2-z,1/2-y 172 1/2-y,1/2+x,-z
16 -z,-x,y 94 x,1/2+z,1/2+y 173 1/2-x,1/2+z,-y
17 -z,x,-y 95 -z,1/2+y,1/2-x 174 1/2-x,1/2+y,z
18 y,-z,-x 96 z,1/2+y,1/2+x 175 1/2-x,1/2-z,y
19 y,x,-z 97 1/2+x,y,1/2+z 176 1/2-z,1/2-y,x
20 -y,-x,-z 98 1/2-y,x,1/2+z 177 1/2+x,1/2-y,z
21 -x,z,y 99 1/2-x,-y,1/2+z 178 1/2+z,1/2-y,-x
22 -x,-z,-y 100 1/2+y,-x,1/2+z 179 1/2-z,1/2-x,-y
23 z,-y,x 101 1/2+x,-z,1/2+y 180 1/2-y,1/2-z,-x
24 -z,-y,-x 102 1/2+x,-y,1/2-z 181 1/2+y,1/2+z,-x
25 -x,-y,-z 103 1/2+x,z,1/2-y 182 1/2-z,1/2+x,y
26 y,-x,-z 104 1/2+z,y,1/2-x 183 1/2+y,1/2-z,x
27 x,y,-z 105 1/2-x,y,1/2-z 184 1/2+z,1/2+x,-y
28 -y,x,-z 106 1/2-z,y,1/2+x 185 1/2+z,1/2-x,y
29 -x,z,-y 107 1/2+z,x,1/2+y 186 1/2-y,1/2+z,x
30 -x,y,z 108 1/2+y,z,1/2+x 187 1/2-y,1/2-x,z
31 -x,-z,y 109 1/2-y,-z,1/2+x 188 1/2+y,1/2+x,z
32 -z,-y,x 110 1/2+z,-x,1/2-y 189 1/2+x,1/2-z,y
33 x,-y,z 111 1/2-y,z,1/2-x 190 1/2+x,1/2+z,y
34 z,-y,-x 112 1/2-z,-x,1/2+y 191 1/2-z,1/2+y,-x
35 -z,-x,-y 113 1/2-z,x,1/2-y 192 1/2+z,1/2+y,x
36 -y,-z,-x 114 1/2+y,-z,1/2-x
37 y,z,-x 115 1/2+y,x,1/2-z
38 -z,x,y 116 1/2-y,-x,1/2-z
39 y,-z,x 117 1/2-x,z,1/2+y
40 z,x,-y 118 1/2-x,-z,1/2-y
41 z,-x,y 119 1/2+z,-y,1/2+x
42 -y,z,x 120 1/2-z,-y,1/2-x
43 -y,-x,z 121 1/2-x,-y,1/2-z
44 y,x,z 122 1/2+y,-x,1/2-z
45 x,-z,-y 123 1/2+x,y,1/2-z
46 x,z,y 124 1/2-y,x,1/2-z
47 -z,y,-x 125 1/2-x,z,1/2-y
48 z,y,x 126 1/2-x,y,1/2+z
49 x,1/2+y,1/2+z 127 1/2-x,-z,1/2+y
50 -y,1/2+x,1/2+z 128 1/2-z,-y,1/2+x
51 -x,1/2-y,1/2+z 129 1/2+x,-y,1/2+z
52 y,1/2-x,1/2+z 130 1/2+z,-y,1/2-x
53 x,1/2-z,1/2+y 131 1/2-z,-x,1/2-y
54 x,1/2-y,1/2-z 132 1/2-y,-z,1/2-x
55 x,1/2+z,1/2-y 133 1/2+y,z,1/2-x
56 z,1/2+y,1/2-x 134 1/2-z,x,1/2+y
57 -x,1/2+y,1/2-z 135 1/2+y,-z,1/2+x
58 -z,1/2+y,1/2+x 136 1/2+z,x,1/2-y
59 z,1/2+x,1/2+y 137 1/2+z,-x,1/2+y
60 y,1/2+z,1/2+x 138 1/2-y,z,1/2+x
61 -y,1/2-z,1/2+x 139 1/2-y,-x,1/2+z
62 z,1/2-x,1/2-y 140 1/2+y,x,1/2+z
63 -y,1/2+z,1/2-x 141 1/2+x,-z,1/2-y
64 -z,1/2-x,1/2+y 142 1/2+x,z,1/2+y
65 -z,1/2+x,1/2-y 143 1/2-z,y,1/2-x
66 y,1/2-z,1/2-x 144 1/2+z,y,1/2+x
67 y,1/2+x,1/2-z 145 1/2+x,1/2+y,z
68 -y,1/2-x,1/2-z 146 1/2-y,1/2+x,z
69 -x,1/2+z,1/2+y 147 1/2-x,1/2-y,z
70 -x,1/2-z,1/2-y 148 1/2+y,1/2-x,z
71 z,1/2-y,1/2+x 149 1/2+x,1/2-z,y
72 -z,1/2-y,1/2-x 150 1/2+x,1/2-y,-z
73 -x,1/2-y,1/2-z 151 1/2+x,1/2+z,-y
74 y,1/2-x,1/2-z 152 1/2+z,1/2+y,-x
75 x,1/2+y,1/2-z 153 1/2-x,1/2+y,-z
76 -y,1/2+x,1/2-z 154 1/2-z,1/2+y,x
155 1/2+z,1/2+x,y

```

```

loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_oxidation_number
  _atom_type_radius_bond
C      ?      1.200
O      ?      1.200
H      ?      1.200
Zr     ?      1.200

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_wyckoff_symbol
  _atom_site_attached_hydrogens
  _atom_site_calc_flag
  _atom_site_thermal_displace_type
  _atom_site_u_iso_or_equiv
C1 C 0.0000 0.0904 0.9097 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
O2 O 0.1019 0.0000 0.0537 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
C3 C 0.1213 0.1213 0.0000 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
C4 C 0.1801 0.1801 0.0000 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
C5 C 0.1110 0.1616 0.0000 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
C6 C 0.1402 0.1907 0.0000 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
H7 H 0.0803 0.1707 0.0000 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
H8 H 0.1317 0.2215 0.0000 1.000 96 j ? d Uiso 0.00000
C9 C 0.2101 0.7101 0.5000 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
C10 C 0.2353 0.7353 0.5000 1.000 48 h ? d Uiso 0.00000
H11 H 0.5523 0.5523 0.9477 1.000 32 f ? d Uiso 0.00000
O12 O 0.0355 0.9645 0.9645 1.000 32 f ? d Uiso 0.00000
Zr13 Zr 0.0000 0.0699 0.0000 1.000 24 e ? d Uiso 0.00000

```

```

loop_
  _geom_bond_atom_site_label_1
  _geom_bond_atom_site_label_2
  _geom_bond_site_symmetry_1
  _geom_bond_site_symmetry_2
  _geom_bond_distance
  _geom_bond_publ_flag
C1 O2 . 15_556 1.3020 no
C1 O2 . 19_556 1.3020 no
C1 C3 . 17_556 1.4830 no
O2 C1 . 16_655 1.3020 no
O2 Zr13 . 12 2.1190 no
C3 C5 . . 1.4090 no
C3 C5 . 19 1.4090 no
C3 C1 . 18_565 1.4830 no
C4 C6 . . 1.3990 no
C4 C6 . 19 1.3990 no
C4 C9 . 49_544 1.4390 no
C5 C6 . . 1.3980 no
C5 H7 . . 1.0830 no
C6 H8 . . 1.0840 no
C9 C4 . 49 1.4390 no
C9 C10 . . 1.2050 no
C10 C10 . 20_666 1.4110 no
H11 O12 . 146_655 0.9870 no
O12 H11 . 72_666 0.9870 no
O12 Zr13 . 12_566 2.0620 no
O12 Zr13 . 3_566 2.0620 no
O12 Zr13 . 14_566 2.0620 no
Zr13 O2 . 2 2.1190 no
Zr13 O2 . 19 2.1190 no
Zr13 O2 . 11 2.1190 no
Zr13 O2 . 17 2.1190 no
Zr13 O12 . 2_654 2.0620 no
Zr13 O12 . 19_456 2.0620 no
Zr13 O12 . 3_564 2.0620 no
Zr13 O12 . 6_566 2.0620 no

```

## 8.2.5 Strukturmodell PEP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P-PIZOF

```

data_PEP(OCH3)2P-PIZOF_P212121
_audit_creation_method 'Materials Studio'
_audit_creation_date 2015-10-20
_audit_update_record 2015-10-20
_chemical_formula_sum 'C1152 O352 H768 Zr48'
_chemical_formula_weight 24621.279
_cell_length_a 36.4146

```

## Anhang

---

\_cell\_length\_b 36.4146  
\_cell\_length\_c 36.4146  
\_cell\_angle\_alpha 90.000  
\_cell\_angle\_beta 90.000  
\_cell\_angle\_gamma 90.000  
\_cell\_volume 48286.6  
\_symmetry\_int\_tables\_number 19  
\_symmetry\_space\_group\_name\_H-M 'P 21 21 21'  
\_symmetry\_space\_group\_name\_Hall 'P\_2ac\_2ab'

loop\_  
\_symmetry\_equiv\_pos\_site\_id  
\_symmetry\_equiv\_pos\_as\_xyz  
1 x,y,z  
2 1/2-x,-y,1/2+z  
3 1/2+x,1/2-y,-z  
4 -x,1/2+y,1/2-z

loop\_  
\_atom\_type\_symbol  
\_atom\_type\_oxidation\_number  
\_atom\_type\_radius\_bond  
C ? 1.200  
O ? 1.200  
H ? 1.200  
Zr ? 1.200

loop\_  
\_atom\_site\_label  
\_atom\_site\_type\_symbol  
\_atom\_site\_fract\_x  
\_atom\_site\_fract\_y  
\_atom\_site\_fract\_z  
\_atom\_site\_occupancy  
\_atom\_site\_symmetry\_multiplicity  
\_atom\_site\_wyckoff\_symbol  
\_atom\_site\_attached\_hydrogens  
\_atom\_site\_calc\_flag  
\_atom\_site\_thermal\_displace\_type  
\_atom\_site\_u\_iso\_or\_equiv  
C1 C 0.1148 -0.1147 -0.5001 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C2 C 0.1078 -0.1490 -0.5161 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C3 C 0.1350 -0.1759 -0.5167 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C4 C 0.1694 -0.1693 -0.5006 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C5 C 0.1764 -0.1350 -0.4845 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C6 C 0.1494 -0.1077 -0.4845 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C7 C 0.1982 -0.1979 -0.5016 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C8 C 0.2338 -0.1882 -0.5129 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C9 C 0.2619 -0.2147 -0.5153 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C10 C 0.2536 -0.2511 -0.5060 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C11 C 0.2184 -0.2610 -0.4944 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C12 C 0.1903 -0.2345 -0.4917 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C13 C 0.2816 -0.2788 -0.5070 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C14 C 0.3049 -0.3022 -0.5068 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C15 C 0.3325 -0.3301 -0.5055 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C16 C 0.3301 -0.3606 -0.5287 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C17 C 0.3563 -0.3884 -0.5263 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C18 C 0.3855 -0.3854 -0.5014 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C19 C 0.3881 -0.3544 -0.4786 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C20 C 0.3613 -0.3272 -0.4803 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
O21 O 0.2982 -0.2064 -0.5264 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C22 C 0.3067 -0.1696 -0.5369 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
O23 O 0.1547 -0.2427 -0.4784 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C24 C 0.1469 -0.2792 -0.4663 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H25 H 0.0815 -0.1549 -0.5288 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H26 H 0.1293 -0.2016 -0.5300 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H27 H 0.2027 -0.1292 -0.4719 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H28 H 0.1555 -0.0815 -0.4719 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H29 H 0.2392 -0.1599 -0.5199 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H30 H 0.2135 -0.2894 -0.4871 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H31 H 0.3080 -0.3629 -0.5485 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H32 H 0.3541 -0.4120 -0.5444 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H33 H 0.4105 -0.3517 -0.4592 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H34 H 0.3629 -0.3038 -0.4619 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H35 H 0.3022 -0.1504 -0.5136 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H36 H 0.2900 -0.1614 -0.5612 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H37 H 0.3360 -0.1680 -0.5448 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H38 H 0.1503 -0.2991 -0.4891 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H39 H 0.1179 -0.2804 -0.4570 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
H40 H 0.1648 -0.2865 -0.4427 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C41 C 0.1143 -0.8851 -0.4968 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C42 C 0.1386 -0.8849 -0.4668 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C43 C 0.1645 -0.8567 -0.4629 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C44 C 0.1666 -0.8286 -0.4892 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C45 C 0.1421 -0.8286 -0.5189 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C46 C 0.1160 -0.8566 -0.5226 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C47 C 0.1950 -0.7998 -0.4863 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000  
C48 C 0.1845 -0.7639 -0.4775 1.000 4 a ? d Uiso 0.00000

C49	C	0.2106	-0.7353	-0.4756	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C50	C	0.2476	-0.7438	-0.4828	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C51	C	0.2581	-0.7795	-0.4919	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C52	C	0.2320	-0.8078	-0.4944	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C53	C	0.2753	-0.7157	-0.4837	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C54	C	0.2994	-0.6932	-0.4860	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C55	C	0.3283	-0.6667	-0.4897	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C56	C	0.3645	-0.6780	-0.4961	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C57	C	0.3925	-0.6520	-0.4998	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C58	C	0.3844	-0.6142	-0.4977	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C59	C	0.3476	-0.6033	-0.4920	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C60	C	0.3199	-0.6294	-0.4881	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O61	O	0.2015	-0.6985	-0.4674	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C62	C	0.1641	-0.6899	-0.4594	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O63	O	0.2410	-0.8437	-0.5059	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C64	C	0.2763	-0.8499	-0.5220	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H65	H	0.1374	-0.9065	-0.4464	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H66	H	0.1830	-0.8570	-0.4397	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H67	H	0.1438	-0.8073	-0.5396	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H68	H	0.0975	-0.8564	-0.5459	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H69	H	0.1557	-0.7585	-0.4727	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H70	H	0.2868	-0.7846	-0.4977	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H71	H	0.3712	-0.7068	-0.4984	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H72	H	0.4204	-0.6614	-0.5043	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H73	H	0.3401	-0.5746	-0.4903	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H74	H	0.2919	-0.6204	-0.4838	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H75	H	0.1547	-0.7050	-0.4346	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H76	H	0.1462	-0.6961	-0.4833	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H77	H	0.1618	-0.6600	-0.4536	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H78	H	0.2802	-0.8321	-0.5465	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H79	H	0.2779	-0.8790	-0.5310	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H80	H	0.2985	-0.8454	-0.5016	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C81	C	0.1150	0.5013	0.1143	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C82	C	0.1116	0.5246	0.1448	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C83	C	0.1397	0.5264	0.1709	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C84	C	0.1708	0.5042	0.1675	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C85	C	0.1747	0.4814	0.1367	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C86	C	0.1470	0.4802	0.1102	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C87	C	0.1992	0.5041	0.1965	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C88	C	0.2355	0.5134	0.1874	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C89	C	0.2633	0.5132	0.2143	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C90	C	0.2542	0.5021	0.2501	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C91	C	0.2181	0.4929	0.2593	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C92	C	0.1901	0.4938	0.2327	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C93	C	0.2820	0.4995	0.2779	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C94	C	0.3050	0.4972	0.3013	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C95	C	0.3324	0.4953	0.3293	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C96	C	0.3223	0.4891	0.3658	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C97	C	0.3487	0.4909	0.3936	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C98	C	0.3856	0.4985	0.3849	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C99	C	0.3956	0.5032	0.3478	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C100	C	0.3691	0.5014	0.3203	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O101	O	0.3002	0.5232	0.2071	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C102	C	0.3087	0.5395	0.1725	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O103	O	0.1535	0.4834	0.2402	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C104	C	0.1443	0.4711	0.2763	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H105	H	0.0875	0.5418	0.1481	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H106	H	0.1370	0.5450	0.1940	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H107	H	0.1988	0.4644	0.1336	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H108	H	0.1502	0.4623	0.0866	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H109	H	0.2417	0.5205	0.1593	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H110	H	0.2125	0.4848	0.2873	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H111	H	0.2940	0.4834	0.3729	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H112	H	0.3401	0.4863	0.4217	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H113	H	0.4238	0.5085	0.3399	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H114	H	0.3774	0.5049	0.2921	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H115	H	0.2920	0.5647	0.1682	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H116	H	0.3043	0.5196	0.1498	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H117	H	0.3380	0.5475	0.1724	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H118	H	0.1602	0.4461	0.2834	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H119	H	0.1147	0.4640	0.2769	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H120	H	0.1492	0.4933	0.2967	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C121	C	0.6149	-0.4978	-0.3855	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C122	C	0.6474	-0.4782	-0.3927	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C123	C	0.6746	-0.4754	-0.3659	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C124	C	0.6702	-0.4930	-0.3319	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C125	C	0.6376	-0.5122	-0.3246	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C126	C	0.6099	-0.5143	-0.3510	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C127	C	0.6997	-0.4913	-0.3040	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C128	C	0.6908	-0.4815	-0.2677	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C129	C	0.7179	-0.4804	-0.2402	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C130	C	0.7539	-0.4901	-0.2495	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C131	C	0.7632	-0.4993	-0.2856	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C132	C	0.7363	-0.4999	-0.3134	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C133	C	0.7815	-0.4921	-0.2216	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C134	C	0.8045	-0.4942	-0.1981	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C135	C	0.8321	-0.4967	-0.1702	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C136	C	0.8673	-0.4834	-0.1771	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C137	C	0.8940	-0.4848	-0.1498	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000

C138	C	0.8856	-0.4992	-0.1150	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C139	C	0.8501	-0.5128	-0.1082	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C140	C	0.8235	-0.5119	-0.1359	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O141	O	0.7106	-0.4704	-0.2034	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C142	C	0.6753	-0.4558	-0.1945	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O143	O	0.7440	-0.5103	-0.3500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C144	C	0.7812	-0.5168	-0.3605	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H145	H	0.6515	-0.4645	-0.4188	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H146	H	0.6990	-0.4595	-0.3718	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H147	H	0.6336	-0.5258	-0.2984	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H148	H	0.5849	-0.5292	-0.3448	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H149	H	0.6625	-0.4751	-0.2614	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H150	H	0.7915	-0.5065	-0.2914	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H151	H	0.8741	-0.4718	-0.2036	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H152	H	0.9211	-0.4740	-0.1558	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H153	H	0.8429	-0.5244	-0.0818	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H154	H	0.7963	-0.5225	-0.1304	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H155	H	0.6536	-0.4768	-0.1988	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H156	H	0.6697	-0.4308	-0.2110	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H157	H	0.6751	-0.4480	-0.1650	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H158	H	0.7982	-0.4919	-0.3555	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H159	H	0.7820	-0.5231	-0.3903	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H160	H	0.7925	-0.5408	-0.3455	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C161	C	0.3646	0.6350	0.2474	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C162	C	0.3547	0.5977	0.2478	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C163	C	0.3812	0.5705	0.2434	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C164	C	0.4183	0.5799	0.2390	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C165	C	0.4282	0.6171	0.2380	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C166	C	0.4018	0.6444	0.2423	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C167	C	0.4469	0.5511	0.2373	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C168	C	0.4779	0.5543	0.2601	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C169	C	0.5054	0.5271	0.2603	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C170	C	0.5011	0.4966	0.2374	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C171	C	0.4706	0.4931	0.2144	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C172	C	0.4431	0.5204	0.2138	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C173	C	0.5282	0.4681	0.2381	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C174	C	0.5515	0.4449	0.2398	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C175	C	0.5797	0.4177	0.2426	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C176	C	0.5709	0.3822	0.2543	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C177	C	0.5984	0.3558	0.2573	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C178	C	0.6351	0.3646	0.2487	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C179	C	0.6436	0.4006	0.2374	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C180	C	0.6160	0.4269	0.2342	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O181	O	0.5374	0.5290	0.2822	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C182	C	0.5401	0.5573	0.3092	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O183	O	0.4123	0.5190	0.1903	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C184	C	0.4067	0.4870	0.1684	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H185	H	0.3264	0.5893	0.2513	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H186	H	0.3727	0.5421	0.2436	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H187	H	0.4565	0.6250	0.2340	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H188	H	0.4105	0.6729	0.2414	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H189	H	0.4800	0.5779	0.2779	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H190	H	0.4687	0.4690	0.1971	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H191	H	0.5428	0.3750	0.2611	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H192	H	0.5909	0.3284	0.2663	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H193	H	0.6715	0.4083	0.2304	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H194	H	0.6229	0.4544	0.2253	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H195	H	0.5174	0.5546	0.3293	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H196	H	0.5401	0.5848	0.2961	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H197	H	0.5664	0.5541	0.3242	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H198	H	0.4295	0.4836	0.1484	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H199	H	0.3808	0.4903	0.1527	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H200	H	0.4040	0.4623	0.1861	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C201	C	0.3647	-0.6352	-0.2529	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C202	C	0.3942	-0.6398	-0.2773	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C203	C	0.4207	-0.6123	-0.2812	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C204	C	0.4187	-0.5802	-0.2601	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C205	C	0.3889	-0.5752	-0.2362	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C206	C	0.3619	-0.6023	-0.2329	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C207	C	0.4479	-0.5519	-0.2630	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C208	C	0.4383	-0.5156	-0.2719	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C209	C	0.4650	-0.4879	-0.2742	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C210	C	0.5015	-0.4967	-0.2658	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C211	C	0.5115	-0.5327	-0.2573	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C212	C	0.4849	-0.5608	-0.2558	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C213	C	0.5290	-0.4684	-0.2647	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C214	C	0.5520	-0.4449	-0.2628	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C215	C	0.5798	-0.4171	-0.2598	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C216	C	0.6119	-0.4201	-0.2806	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C217	C	0.6398	-0.3942	-0.2766	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C218	C	0.6353	-0.3644	-0.2525	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C219	C	0.6026	-0.3610	-0.2324	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C220	C	0.5750	-0.3876	-0.2357	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O221	O	0.4564	-0.4511	-0.2827	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C222	C	0.4283	-0.4451	-0.3094	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O223	O	0.4933	-0.5974	-0.2459	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C224	C	0.5300	-0.6060	-0.2350	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H225	H	0.3966	-0.6646	-0.2937	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H226	H	0.4429	-0.6161	-0.3006	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000

H227	H	0.3868	-0.5505	-0.2198	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H228	H	0.3391	-0.5980	-0.2142	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H229	H	0.4098	-0.5091	-0.2763	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H230	H	0.5401	-0.5382	-0.2514	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H231	H	0.6154	-0.4426	-0.2997	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H232	H	0.6646	-0.3970	-0.2929	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H233	H	0.5985	-0.3381	-0.2138	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H234	H	0.5501	-0.3850	-0.2197	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H235	H	0.4009	-0.4527	-0.2985	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H236	H	0.4345	-0.4605	-0.3350	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H237	H	0.4275	-0.4154	-0.3162	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H238	H	0.5495	-0.6009	-0.2579	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H239	H	0.5315	-0.6355	-0.2278	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H240	H	0.5379	-0.5898	-0.2104	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C241	C	0.3649	-0.2499	0.1358	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C242	C	0.3938	-0.2752	0.1381	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C243	C	0.4218	-0.2748	0.1120	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C244	C	0.4220	-0.2483	0.0840	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C245	C	0.3932	-0.2226	0.0822	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C246	C	0.3645	-0.2238	0.1075	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C247	C	0.4517	-0.2480	0.0563	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C248	C	0.4422	-0.2459	0.0189	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C249	C	0.4694	-0.2475	-0.0085	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C250	C	0.5061	-0.2513	0.0021	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C251	C	0.5160	-0.2524	0.0392	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C252	C	0.4889	-0.2506	0.0668	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C253	C	0.5341	-0.2534	-0.0255	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C254	C	0.5569	-0.2547	-0.0492	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C255	C	0.5836	-0.2555	-0.0780	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C256	C	0.6209	-0.2555	-0.0694	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C257	C	0.6469	-0.2534	-0.0973	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C258	C	0.6359	-0.2517	-0.1345	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C259	C	0.5982	-0.2526	-0.1428	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C260	C	0.5723	-0.2546	-0.1147	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O261	O	0.4615	-0.2463	-0.0465	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C262	C	0.4260	-0.2343	-0.0576	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O263	O	0.4974	-0.2510	0.1047	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C264	C	0.5350	-0.2500	0.1158	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H265	H	0.3943	-0.2957	0.1597	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H266	H	0.4432	-0.2954	0.1136	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H267	H	0.3930	-0.2016	0.0611	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H268	H	0.3425	-0.2039	0.1056	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H269	H	0.4135	-0.2441	0.0117	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H270	H	0.5448	-0.2548	0.0460	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H271	H	0.6299	-0.2571	-0.0411	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H272	H	0.6756	-0.2533	-0.0896	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H273	H	0.5886	-0.2515	-0.1710	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H274	H	0.5433	-0.2548	-0.1214	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H275	H	0.4205	-0.2067	-0.0461	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H276	H	0.4046	-0.2543	-0.0492	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H277	H	0.4252	-0.2319	-0.0880	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H278	H	0.5496	-0.2751	0.1064	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H279	H	0.5362	-0.2493	0.1462	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H280	H	0.5486	-0.2248	0.1051	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C281	C	0.3643	-0.2521	-0.6350	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C282	C	0.3940	-0.2764	-0.6387	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C283	C	0.4203	-0.2790	-0.6108	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C284	C	0.4176	-0.2569	-0.5795	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C285	C	0.3873	-0.2334	-0.5753	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C286	C	0.3607	-0.2313	-0.6029	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C287	C	0.4467	-0.2576	-0.5512	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C288	C	0.4371	-0.2648	-0.5146	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C289	C	0.4638	-0.2643	-0.4869	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C290	C	0.5005	-0.2573	-0.4963	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C291	C	0.5102	-0.2500	-0.5327	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C292	C	0.4835	-0.2496	-0.5606	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C293	C	0.5282	-0.2555	-0.4685	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C294	C	0.5516	-0.2533	-0.4453	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C295	C	0.5795	-0.2510	-0.4178	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C296	C	0.6150	-0.2398	-0.4273	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C297	C	0.6427	-0.2397	-0.4008	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C298	C	0.6349	-0.2500	-0.3644	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C299	C	0.5987	-0.2602	-0.3551	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C300	C	0.5713	-0.2607	-0.3817	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O301	O	0.4549	-0.2723	-0.4503	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C302	C	0.4280	-0.2486	-0.4344	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O303	O	0.4916	-0.2407	-0.5975	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C304	C	0.5273	-0.2269	-0.6060	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H305	H	0.3968	-0.2935	-0.6629	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H306	H	0.4428	-0.2981	-0.6137	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H307	H	0.3846	-0.2164	-0.5511	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H308	H	0.3377	-0.2128	-0.5994	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H309	H	0.4089	-0.2712	-0.5079	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H310	H	0.5388	-0.2442	-0.5386	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H311	H	0.6214	-0.2317	-0.4552	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H312	H	0.6701	-0.2313	-0.4088	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H313	H	0.5917	-0.2683	-0.3273	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H314	H	0.5438	-0.2688	-0.3741	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H315	H	0.4011	-0.2511	-0.4485	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000

---

H316	H	0.4376	-0.2196	-0.4354	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H317	H	0.4241	-0.2564	-0.4052	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H318	H	0.5328	-0.2013	-0.5904	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H319	H	0.5285	-0.2203	-0.6357	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H320	H	0.5487	-0.2478	-0.6003	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C321	C	0.4979	-0.3851	-0.6145	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C322	C	0.4739	-0.3893	-0.6444	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C323	C	0.4715	-0.3619	-0.6711	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C324	C	0.4932	-0.3303	-0.6686	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C325	C	0.5166	-0.3257	-0.6384	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C326	C	0.5188	-0.3528	-0.6113	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C327	C	0.4920	-0.3024	-0.6980	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C328	C	0.4787	-0.2671	-0.6902	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C329	C	0.4773	-0.2399	-0.7177	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C330	C	0.4902	-0.2487	-0.7529	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C331	C	0.5035	-0.2838	-0.7609	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C332	C	0.5047	-0.3111	-0.7335	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C333	C	0.4906	-0.2209	-0.7809	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C334	C	0.4913	-0.1972	-0.8038	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C335	C	0.4928	-0.1688	-0.8310	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C336	C	0.4742	-0.1733	-0.8642	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C337	C	0.4772	-0.1466	-0.8916	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C338	C	0.4980	-0.1147	-0.8854	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C339	C	0.5157	-0.1099	-0.8515	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C340	C	0.5135	-0.1370	-0.8245	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O341	O	0.4642	-0.2039	-0.7116	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C342	C	0.4450	-0.1962	-0.6784	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O343	O	0.5191	-0.3467	-0.7394	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C344	C	0.5341	-0.3554	-0.7746	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H345	H	0.4570	-0.4136	-0.6469	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H346	H	0.4527	-0.3654	-0.6937	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H347	H	0.5337	-0.3015	-0.6363	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H348	H	0.5372	-0.3490	-0.5883	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H349	H	0.4698	-0.2611	-0.6627	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H350	H	0.5133	-0.2892	-0.7884	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H351	H	0.4575	-0.1973	-0.8689	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H352	H	0.4627	-0.1507	-0.9172	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H353	H	0.5318	-0.0854	-0.8461	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H354	H	0.5278	-0.1333	-0.7987	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H355	H	0.4634	-0.1990	-0.6543	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H356	H	0.4207	-0.2143	-0.6758	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H357	H	0.4351	-0.1673	-0.6792	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H358	H	0.5128	-0.3532	-0.7962	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H359	H	0.5441	-0.3841	-0.7741	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H360	H	0.5578	-0.3372	-0.7808	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C361	C	0.5013	0.8853	0.8855	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C362	C	0.4754	0.8847	0.8570	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C363	C	0.4766	0.8571	0.8304	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C364	C	0.5043	0.8304	0.8314	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C365	C	0.5307	0.8315	0.8594	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C366	C	0.5289	0.8584	0.8866	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C367	C	0.5055	0.8012	0.8035	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C368	C	0.5185	0.8095	0.7681	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C369	C	0.5192	0.7825	0.7404	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C370	C	0.5059	0.7474	0.7487	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C371	C	0.4934	0.7388	0.7839	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C372	C	0.4931	0.7656	0.8119	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C373	C	0.5043	0.7198	0.7207	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C374	C	0.5027	0.6966	0.6973	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C375	C	0.5010	0.6688	0.6696	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C376	C	0.5112	0.6329	0.6782	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C377	C	0.5106	0.6059	0.6511	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C378	C	0.5000	0.6147	0.6149	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C379	C	0.4893	0.6509	0.6067	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C380	C	0.4895	0.6777	0.6341	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O381	O	0.5321	0.7890	0.7043	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C382	C	0.5500	0.8229	0.6965	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O383	O	0.4804	0.7585	0.8479	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C384	C	0.4696	0.7218	0.8569	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H385	H	0.4538	0.9051	0.8559	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H386	H	0.4558	0.8562	0.8092	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H387	H	0.5528	0.8118	0.8599	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H388	H	0.5494	0.8587	0.9082	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H389	H	0.5277	0.8370	0.7626	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H390	H	0.4836	0.7112	0.7889	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H391	H	0.5196	0.6258	0.7058	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H392	H	0.5190	0.5782	0.6583	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H393	H	0.4806	0.6584	0.5793	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H394	H	0.4811	0.7055	0.6274	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H395	H	0.5743	0.8265	0.7145	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H396	H	0.5307	0.8463	0.6995	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H397	H	0.5597	0.8224	0.6676	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H398	H	0.4452	0.7135	0.8405	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H399	H	0.4621	0.7205	0.8863	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H400	H	0.4928	0.7024	0.8525	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C401	C	0.7482	-0.6346	-0.6355	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C402	C	0.7602	-0.6406	-0.5993	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C403	C	0.7589	-0.6121	-0.5733	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C404	C	0.7449	-0.5775	-0.5827	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000

C405	C	0.7326	-0.5717	-0.6188	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C406	C	0.7343	-0.5997	-0.6448	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C407	C	0.7451	-0.5464	-0.5561	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C408	C	0.7591	-0.5121	-0.5676	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C409	C	0.7604	-0.4817	-0.5435	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C410	C	0.7476	-0.4864	-0.5076	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C411	C	0.7333	-0.5199	-0.4961	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C412	C	0.7316	-0.5503	-0.5198	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C413	C	0.7493	-0.4577	-0.4807	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C414	C	0.7496	-0.4362	-0.4557	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C415	C	0.7490	-0.4120	-0.4247	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C416	C	0.7754	-0.4156	-0.3970	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C417	C	0.7749	-0.3918	-0.3669	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C418	C	0.7484	-0.3639	-0.3650	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C419	C	0.7215	-0.3611	-0.3924	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C420	C	0.7214	-0.3856	-0.4218	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O421	O	0.7741	-0.4468	-0.5535	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C422	C	0.7865	-0.4414	-0.5903	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O423	O	0.7163	-0.5842	-0.5086	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C424	C	0.7015	-0.5865	-0.4722	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H425	H	0.7713	-0.6670	-0.5912	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H426	H	0.7700	-0.6168	-0.5463	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H427	H	0.7220	-0.5453	-0.6270	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H428	H	0.7245	-0.5940	-0.6723	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H429	H	0.7694	-0.5097	-0.5953	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H430	H	0.7235	-0.5215	-0.4681	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H431	H	0.7965	-0.4365	-0.3988	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H432	H	0.7958	-0.3943	-0.3458	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H433	H	0.7007	-0.3399	-0.3911	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H434	H	0.7002	-0.3834	-0.4426	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H435	H	0.7637	-0.4460	-0.6100	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H436	H	0.8101	-0.4599	-0.5964	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H437	H	0.7961	-0.4127	-0.5933	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H438	H	0.7232	-0.5813	-0.4513	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H439	H	0.6911	-0.6145	-0.4671	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H440	H	0.6782	-0.5671	-0.4688	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C441	C	0.7496	0.1353	0.1353	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C442	C	0.7341	0.1008	0.1429	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C443	C	0.7332	0.0738	0.1159	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C444	C	0.7484	0.0803	0.0811	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C445	C	0.7639	0.1148	0.0735	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C446	C	0.7643	0.1421	0.1003	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C447	C	0.7470	0.0515	0.0525	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C448	C	0.7343	0.0607	0.0173	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C449	C	0.7320	0.0342	-0.0108	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C450	C	0.7421	-0.0021	-0.0025	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C451	C	0.7549	-0.0115	0.0325	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C452	C	0.7581	0.0152	0.0603	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C453	C	0.7411	-0.0300	-0.0303	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C454	C	0.7412	-0.0536	-0.0532	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C455	C	0.7425	-0.0819	-0.0805	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C456	C	0.7653	-0.1124	-0.0754	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C457	C	0.7677	-0.1393	-0.1026	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C458	C	0.7479	-0.1355	-0.1354	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C459	C	0.7248	-0.1049	-0.1402	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C460	C	0.7218	-0.0785	-0.1126	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O461	O	0.7206	0.0423	-0.0470	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C462	C	0.7119	0.0795	-0.0559	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O463	O	0.7730	0.0076	0.0953	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
C464	C	0.7851	-0.0288	0.1033	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H465	H	0.7220	0.0949	0.1694	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H466	H	0.7204	0.0478	0.1221	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H467	H	0.7758	0.1205	0.0468	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H468	H	0.7765	0.1685	0.0938	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H469	H	0.7263	0.0888	0.0121	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H470	H	0.7630	-0.0397	0.0373	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H471	H	0.7813	-0.1153	-0.0504	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H472	H	0.7854	-0.1628	-0.0984	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H473	H	0.7088	-0.1017	-0.1651	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H474	H	0.7036	-0.0553	-0.1164	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H475	H	0.7360	0.0976	-0.0511	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H476	H	0.6878	0.0890	-0.0398	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H477	H	0.7047	0.0813	-0.0854	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H478	H	0.7618	-0.0484	0.1017	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H479	H	0.7960	-0.0294	0.1318	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
H480	H	0.8076	-0.0370	0.0844	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.00000
O481	O	-0.1967	0.7500	0.6526	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O482	O	-0.2500	0.8474	0.8033	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O483	O	-0.3474	0.6967	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O484	O	-0.2500	0.8033	0.8474	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O485	O	-0.3474	0.7500	0.6967	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O486	O	-0.1967	0.6526	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O487	O	-0.3033	0.7500	0.8474	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O488	O	-0.2500	0.8474	0.6967	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O489	O	-0.1526	0.6967	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O490	O	-0.2500	0.6967	0.8474	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O491	O	-0.1526	0.7500	0.6967	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O492	O	-0.3033	0.8474	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
O493	O	-0.3033	0.7500	0.6526	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330

0494	o	-0.2500	0.6526	0.8033	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0495	o	-0.1526	0.8033	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0496	o	-0.2500	0.6967	0.6526	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0497	o	-0.3474	0.7500	0.8033	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0498	o	-0.1967	0.8474	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0499	o	-0.1967	0.7500	0.8474	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0500	o	-0.2500	0.6526	0.6967	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0501	o	-0.3474	0.8033	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0502	o	-0.2500	0.8033	0.6526	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0503	o	-0.1526	0.7500	0.8033	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0504	o	-0.3033	0.6526	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
Zr505	Zr	-0.2500	0.7500	0.6821	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr506	Zr	-0.2500	0.8179	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr507	Zr	-0.3179	0.7500	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr508	Zr	-0.2500	0.7500	0.8179	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr509	Zr	-0.2500	0.6821	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr510	Zr	-0.1821	0.7500	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
0511	o	-0.2166	0.7834	0.7166	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0512	o	-0.2834	0.7834	0.7834	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0513	o	-0.2834	0.7166	0.7166	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0514	o	-0.2166	0.7166	0.7834	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0515	o	-0.2166	0.7834	0.7834	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0516	o	-0.2834	0.7166	0.7834	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0517	o	-0.2166	0.7166	0.7166	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0518	o	-0.2834	0.7834	0.7166	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
C519	c	-0.1639	0.7500	0.6639	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C520	c	-0.2500	0.8361	0.8361	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C521	c	-0.3361	0.6639	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C522	c	-0.3361	0.7500	0.6639	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C523	c	-0.1639	0.6639	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C524	c	-0.3361	0.7500	0.8361	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C525	c	-0.2500	0.8361	0.6639	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C526	c	-0.2500	0.6639	0.8361	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C527	c	-0.3361	0.8361	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C528	c	-0.1639	0.8361	0.7500	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C529	c	-0.2500	0.6639	0.6639	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C530	c	-0.1639	0.7500	0.8361	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0531	o	0.5533	0.5000	0.4026	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0532	o	0.5000	0.5974	0.5533	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0533	o	0.4026	0.4467	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0534	o	0.5000	0.5533	0.5974	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0535	o	0.4026	0.5000	0.4467	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0536	o	0.5533	0.4026	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0537	o	0.4467	0.5000	0.5974	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0538	o	0.5000	0.5974	0.4467	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0539	o	0.5974	0.4467	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0540	o	0.5000	0.4467	0.5974	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0541	o	0.5974	0.5000	0.4467	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0542	o	0.4467	0.5974	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0543	o	0.4467	0.5000	0.4026	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0544	o	0.5000	0.4026	0.5533	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0545	o	0.5974	0.5533	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0546	o	0.5000	0.4467	0.4026	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0547	o	0.4026	0.5000	0.5533	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0548	o	0.5533	0.5974	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0549	o	0.5533	0.5000	0.5974	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0550	o	0.5000	0.4026	0.4467	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0551	o	0.4026	0.5533	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0552	o	0.5000	0.5533	0.4026	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0553	o	0.5974	0.5000	0.5533	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
0554	o	0.4467	0.4026	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
Zr555	Zr	0.5000	0.5000	0.4321	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr556	Zr	0.5000	0.5679	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr557	Zr	0.4321	0.5000	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr558	Zr	0.5000	0.5000	0.5679	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr559	Zr	0.5000	0.4321	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
Zr560	Zr	0.5679	0.5000	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.02419
0561	o	0.5334	0.5334	0.4666	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0562	o	0.4666	0.5334	0.5334	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0563	o	0.4666	0.4666	0.4666	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0564	o	0.5334	0.4666	0.5334	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0565	o	0.5334	0.5334	0.5334	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0566	o	0.4666	0.4666	0.5334	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0567	o	0.5334	0.4666	0.4666	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
0568	o	0.4666	0.5334	0.4666	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.07764
C569	c	0.5861	0.5000	0.4139	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C570	c	0.5000	0.5861	0.5861	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C571	c	0.4139	0.4139	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C572	c	0.4139	0.5000	0.4139	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C573	c	0.5861	0.4139	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C574	c	0.4139	0.5000	0.5861	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C575	c	0.5000	0.5861	0.4139	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C576	c	0.5000	0.4139	0.5861	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C577	c	0.4139	0.5861	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C578	c	0.5861	0.5861	0.5000	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C579	c	0.5000	0.4139	0.4139	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330
C580	c	0.5861	0.5000	0.5861	1.000	4	a	?	d	Uiso	0.25330

_geom_bond_atom_site_label_1	C60	H74	. . .	1.0830	no	C139	H153	. . .	1.0830	no		
_geom_bond_atom_site_label_2	O61	C62	. . .	1.4290	no	C140	H154	. . .	1.0830	no		
_geom_bond_site_symmetry_1	C62	H75	. . .	1.1110	no	O141	C142	. . .	1.4270	no		
_geom_bond_site_symmetry_2	C62	H76	. . .	1.1110	no	C142	H155	. . .	1.1110	no		
_geom_bond_distance	C62	H77	. . .	1.1090	no	C142	H156	. . .	1.1110	no		
_geom_bond_publ_flag	O63	C64	. . .	1.4290	no	C142	H157	. . .	1.1090	no		
C1 C2	. . .	C64	H78	. . .	1.1110	no	O143	C144	. . .	1.4270	no	
C1 C6	. . .	C64	H79	. . .	1.1090	no	C144	H158	. . .	1.1110	no	
C1 C578	. . .	C64	H80	. . .	1.1100	no	C144	H159	. . .	1.1100	no	
C2 C3	. . .	C81	C82	. . .	1.4040	no	C144	H160	. . .	1.1110	no	
C2 H25	. . .	C81	C86	. . .	1.4040	no	C161	C162	. . .	1.4080	no	
C3 C4	. . .	C81	C574	. . .	2_564	1.4710	no	C161	C166	. . .	1.4070	no
C3 H26	. . .	C82	C83	. . .	1.3970	no	C161	C528	. . .	3_566	1.4800	no
C4 C5	. . .	C82	H105	. . .	1.0830	no	C162	C163	. . .	1.3920	no	
C4 C7	. . .	C83	C84	. . .	1.4010	no	C162	H185	. . .	1.0830	no	
C5 C6	. . .	C83	H106	. . .	1.0820	no	C163	C164	. . .	1.4020	no	
C5 H27	. . .	C84	C85	. . .	1.4010	no	C163	H186	. . .	1.0800	no	
C6 H28	. . .	C84	C87	. . .	1.4750	no	C164	C165	. . .	1.4020	no	
C7 C8	. . .	C85	C86	. . .	1.3960	no	C164	C167	. . .	1.4800	no	
C7 C12	. . .	C85	H107	. . .	1.0820	no	C165	C166	. . .	1.3940	no	
C8 C9	. . .	C86	H108	. . .	1.0820	no	C165	H187	. . .	1.0800	no	
C8 H29	. . .	C87	C88	. . .	1.4040	no	C166	H188	. . .	1.0830	no	
C9 C10	. . .	C87	C92	. . .	1.4090	no	C167	C168	. . .	1.4060	no	
C9 O21	. . .	C88	C89	. . .	1.4090	no	C167	C172	. . .	1.4110	no	
C10 C11	. . .	C88	H109	. . .	1.0790	no	C168	C169	. . .	1.4070	no	
C10 C13	. . .	C89	C90	. . .	1.4020	no	C168	H189	. . .	1.0790	no	
C11 C12	. . .	C89	O101	. . .	1.4140	no	C169	C170	. . .	1.4000	no	
C11 H30	. . .	C90	C91	. . .	1.3960	no	C169	O181	. . .	1.4140	no	
C12 O23	. . .	C90	C93	. . .	1.4330	no	C170	C171	. . .	1.3980	no	
C13 C14	. . .	C91	C92	. . .	1.4080	no	C170	C173	. . .	1.4330	no	
C14 C15	. . .	C91	H110	. . .	1.0820	no	C171	C172	. . .	1.4100	no	
C15 C16	. . .	C92	O103	. . .	1.4120	no	C171	H190	. . .	1.0820	no	
C15 C20	. . .	C93	C94	. . .	1.2000	no	C172	O183	. . .	1.4140	no	
C16 C17	. . .	C94	C95	. . .	1.4300	no	C173	C174	. . .	1.1990	no	
C16 H31	. . .	C95	C96	. . .	1.3970	no	C174	C175	. . .	1.4290	no	
C17 C18	. . .	C95	C100	. . .	1.3950	no	C175	C176	. . .	1.3970	no	
C17 H32	. . .	C96	C97	. . .	1.3950	no	C175	C180	. . .	1.3980	no	
C18 C19	. . .	C96	H111	. . .	1.0820	no	C176	C177	. . .	1.3940	no	
C18 C577	. . .	C97	C98	. . .	1.4080	no	C176	H191	. . .	1.0830	no	
C19 C20	. . .	C97	H112	. . .	1.0830	no	C177	C178	. . .	1.4090	no	
C19 H33	. . .	C98	C99	. . .	1.4090	no	C177	H192	. . .	1.0830	no	
C20 H34	. . .	C98	C572	. . .	1.4760	no	C178	C179	. . .	1.4080	no	
O21 C22	. . .	C99	C100	. . .	1.3900	no	C178	C523	. . .	2_564	1.4760	no
C22 H35	. . .	C99	H113	. . .	1.0830	no	C179	C180	. . .	1.3940	no	
C22 H36	. . .	C100	H114	. . .	1.0790	no	C179	H193	. . .	1.0830	no	
C22 H37	. . .	O101	C102	. . .	1.4280	no	C180	H194	. . .	1.0840	no	
O23 C24	. . .	C102	H115	. . .	1.1110	no	O181	C182	. . .	1.4260	no	
C24 H38	. . .	C102	H116	. . .	1.1110	no	C182	H195	. . .	1.1080	no	
C24 H39	. . .	C102	H117	. . .	1.1090	no	C182	H196	. . .	1.1110	no	
C24 H40	. . .	O103	C104	. . .	1.4280	no	C182	H197	. . .	1.1090	no	
C41 C42	. . .	C104	H118	. . .	1.1110	no	O183	C184	. . .	1.4270	no	
C41 C46	. . .	C104	H119	. . .	1.1090	no	C184	H198	. . .	1.1110	no	
C41 C573	. . .	C104	H120	. . .	1.1110	no	C184	H199	. . .	1.1090	no	
C42 C43	. . .	C121	C122	. . .	1.4060	no	C184	H200	. . .	1.1110	no	
C42 H65	. . .	C121	C126	. . .	1.4040	no	C201	C202	. . .	1.4050	no	
C43 C44	. . .	C121	C580	. . .	1_544	1.4720	no	C201	C206	. . .	1.4050	no
		C122	C123	. . .	1.3930	no	C201	C527	. . .	4_535	1.4770	no
loop_		C122	H145	. . .	1.0840	no	C202	C203	. . .	1.3980	no	
C43 H66	. . .	C123	C124	. . .	1.4030	no	C202	H225	. . .	1.0830	no	
C44 C45	. . .	C123	H146	. . .	1.0830	no	C203	C204	. . .	1.4020	no	
C44 C47	. . .	C124	C125	. . .	1.4060	no	C203	H226	. . .	1.0820	no	
C45 C46	. . .	C124	C127	. . .	1.4790	no	C204	C205	. . .	1.4050	no	
C45 H67	. . .	C125	C126	. . .	1.3960	no	C204	C207	. . .	1.4820	no	
C46 H68	. . .	C125	H147	. . .	1.0830	no	C205	C206	. . .	1.4000	no	
C47 C48	. . .	C126	H148	. . .	1.0830	no	C205	H227	. . .	1.0820	no	
C47 C52	. . .	C127	C128	. . .	1.4050	no	C206	H228	. . .	1.0830	no	
C48 C49	. . .	C127	C132	. . .	1.4110	no	C207	C208	. . .	1.4040	no	
C48 H69	. . .	C128	C129	. . .	1.4080	no	C207	C212	. . .	1.4110	no	
C49 C50	. . .	C128	H149	. . .	1.0790	no	C208	C209	. . .	1.4060	no	
C49 O61	. . .	C129	C130	. . .	1.4010	no	C208	H229	. . .	1.0740	no	
C50 C51	. . .	C129	O141	. . .	1.4140	no	C209	C210	. . .	1.3990	no	
C50 C53	. . .	C130	C131	. . .	1.3980	no	C209	O221	. . .	1.4100	no	
C51 C52	. . .	C130	C133	. . .	1.4330	no	C210	C211	. . .	1.3970	no	
C51 H70	. . .	C131	C132	. . .	1.4090	no	C210	C213	. . .	1.4360	no	
C52 O63	. . .	C131	H150	. . .	1.0820	no	C211	C212	. . .	1.4110	no	
C53 C54	. . .	C132	O143	. . .	1.4140	no	C211	H230	. . .	1.0820	no	
C54 C55	. . .	C133	C134	. . .	1.2000	no	C212	O223	. . .	1.4120	no	
C55 C56	. . .	C134	C135	. . .	1.4300	no	C213	C214	. . .	1.2020	no	
C55 C60	. . .	C135	C136	. . .	1.3950	no	C214	C215	. . .	1.4330	no	
C56 C57	. . .	C135	C140	. . .	1.3990	no	C215	C216	. . .	1.3970	no	
C56 H71	. . .	C136	C137	. . .	1.3920	no	C215	C220	. . .	1.4000	no	
C57 C58	. . .	C136	H151	. . .	1.0820	no	C216	C217	. . .	1.3940	no	
C57 H72	. . .	C137	C138	. . .	1.4070	no	C216	H231	. . .	1.0810	no	
C58 C59	. . .	C137	H152	. . .	1.0830	no	C217	C218	. . .	1.4040	no	
C58 C571	. . .	C138	C139	. . .	1.4060	no	C217	H232	. . .	1.0840	no	
C59 C60	. . .	C138	C569	. . .	2_654	1.4720	no	C218	C219	. . .	1.4050	no
C59 H73	. . .	C139	C140	. . .	1.3950	no	C218	C521	. . .	1_644	1.4680	no

C219	C220	. . .	1.3970	no	C299	C300	. . .	1.3910	no	C379	C380	. . .	1.3950	no
C219	H233	. . .	1.0840	no	C299	H313	. . .	1.0830	no	C379	H393	. . .	1.0830	no
C220	H234	. . .	1.0840	no	C300	H314	. . .	1.0810	no	C380	H394	. . .	1.0830	no
O221	C222	. . .	1.4280	no	O301	C302	. . .	1.4270	no	O381	C382	. . .	1.4270	no
C222	H235	. . .	1.1080	no	C302	H315	. . .	1.1090	no	C382	H395	. . .	1.1090	no
C222	H236	. . .	1.1100	no	C302	H316	. . .	1.1110	no	C382	H396	. . .	1.1090	no
C222	H237	. . .	1.1090	no	C302	H317	. . .	1.1090	no	C382	H397	. . .	1.1100	no
O223	C224	. . .	1.4280	no	O303	C304	. . .	1.4290	no	O383	C384	. . .	1.4290	no
C224	H238	. . .	1.1100	no	C304	H318	. . .	1.1110	no	C384	H398	. . .	1.1110	no
C224	H239	. . .	1.1090	no	C304	H319	. . .	1.1090	no	C384	H399	. . .	1.1060	no
C224	H240	. . .	1.1110	no	C304	H320	. . .	1.1100	no	C384	H400	. . .	1.1110	no
C241	C242	. . .	1.4010	no	C321	C322	. . .	1.4040	no	C401	C402	. . .	1.4070	no
C241	C246	. . .	1.4020	no	C321	C326	. . .	1.4050	no	C401	C406	. . .	1.4070	no
C241	C530	. 3_556	1.4630	no	C321	C575	. 1_544	1.4720	no	C401	C526	. 2_553	1.4870	no
C242	C243	. . .	1.3930	no	C322	C323	. . .	1.3950	no	C402	C403	. . .	1.4030	no
C242	H265	. . .	1.0840	no	C322	H345	. . .	1.0840	no	C402	H425	. . .	1.0830	no
C243	C244	. . .	1.4050	no	C323	C324	. . .	1.4000	no	C403	C404	. . .	1.4050	no
C243	H266	. . .	1.0830	no	C323	H346	. . .	1.0790	no	C403	H426	. . .	1.0780	no
C244	C245	. . .	1.4060	no	C324	C325	. . .	1.4010	no	C404	C405	. . .	1.4020	no
C244	C247	. . .	1.4800	no	C324	C327	. . .	1.4750	no	C404	C407	. . .	1.4910	no
C245	C246	. . .	1.3960	no	C325	C326	. . .	1.3980	no	C405	C406	. . .	1.3940	no
C245	H267	. . .	1.0830	no	C325	H347	. . .	1.0810	no	C405	H427	. . .	1.0780	no
C246	H268	. . .	1.0840	no	C326	H348	. . .	1.0830	no	C406	H428	. . .	1.0830	no
C247	C248	. . .	1.4050	no	C327	C328	. . .	1.4030	no	C407	C408	. . .	1.4120	no
C247	C252	. . .	1.4120	no	C327	C332	. . .	1.4080	no	C407	C412	. . .	1.4160	no
C248	C249	. . .	1.4070	no	C328	C329	. . .	1.4080	no	C408	C409	. . .	1.4140	no
C248	H269	. . .	1.0810	no	C328	H349	. . .	1.0750	no	C408	H429	. . .	1.0810	no
C249	C250	. . .	1.4000	no	C329	C330	. . .	1.4010	no	C409	C410	. . .	1.3990	no
C249	O261	. . .	1.4130	no	C329	O341	. . .	1.4140	no	C409	O421	. . .	1.4130	no
C250	C251	. . .	1.3970	no	C330	C331	. . .	1.3990	no	C410	C411	. . .	1.3890	no
C250	C253	. . .	1.4330	no	C330	C333	. . .	1.4350	no	C410	C413	. . .	1.4340	no
C251	C252	. . .	1.4100	no	C331	C332	. . .	1.4110	no	C411	C412	. . .	1.4070	no
C251	H270	. . .	1.0820	no	C331	H350	. . .	1.0820	no	C411	H430	. . .	1.0820	no
C252	O263	. . .	1.4140	no	C332	O343	. . .	1.4130	no	C412	O423	. . .	1.4120	no
C253	C254	. . .	1.2000	no	C333	C334	. . .	1.2010	no	C413	C414	. . .	1.2000	no
C254	C255	. . .	1.4290	no	C334	C335	. . .	1.4320	no	C414	C415	. . .	1.4300	no
C255	C256	. . .	1.3940	no	C335	C336	. . .	1.3960	no	C415	C416	. . .	1.4010	no
C255	C260	. . .	1.3970	no	C335	C340	. . .	1.3990	no	C415	C420	. . .	1.3960	no
C256	C257	. . .	1.3910	no	C336	C337	. . .	1.3940	no	C416	C417	. . .	1.3970	no
C256	H271	. . .	1.0820	no	C336	H351	. . .	1.0810	no	C416	H431	. . .	1.0830	no
C257	C258	. . .	1.4120	no	C337	C338	. . .	1.4060	no	C417	C418	. . .	1.4020	no
C257	H272	. . .	1.0830	no	C337	H352	. . .	1.0840	no	C417	H432	. . .	1.0840	no
C258	C259	. . .	1.4060	no	C338	C339	. . .	1.4050	no	C418	C419	. . .	1.4030	no
C258	C524	. 1_644	1.4800	no	C338	C579	. 4_644	1.4710	no	C418	C529	. 1_644	1.4610	no
C259	C260	. . .	1.3960	no	C339	C340	. . .	1.3960	no	C419	C420	. . .	1.3920	no
C259	H273	. . .	1.0830	no	C339	H353	. . .	1.0830	no	C419	H433	. . .	1.0840	no
C260	H274	. . .	1.0800	no	C340	H354	. . .	1.0840	no	C420	H434	. . .	1.0820	no
O261	C262	. . .	1.4250	no	O341	C342	. . .	1.4260	no	O421	C422	. . .	1.4270	no
C262	H275	. . .	1.1050	no	C342	H355	. . .	1.1090	no	C422	H435	. . .	1.1110	no
C262	H276	. . .	1.1100	no	C342	H356	. . .	1.1080	no	C422	H436	. . .	1.1110	no
C262	H277	. . .	1.1080	no	C342	H357	. . .	1.1090	no	C422	H437	. . .	1.1090	no
O263	C264	. . .	1.4270	no	O343	C344	. . .	1.4270	no	O423	C424	. . .	1.4340	no
C264	H278	. . .	1.1110	no	C344	H358	. . .	1.1110	no	C424	H438	. . .	1.1110	no
C264	H279	. . .	1.1090	no	C344	H359	. . .	1.1090	no	C424	H439	. . .	1.1030	no
C264	H280	. . .	1.1110	no	C344	H360	. . .	1.1110	no	C424	H440	. . .	1.1120	no
C281	C282	. . .	1.4040	no	C361	C362	. . .	1.4030	no	C441	C442	. . .	1.4030	no
C281	C286	. . .	1.4030	no	C361	C366	. . .	1.4030	no	C441	C446	. . .	1.4060	no
C281	C519	. 3	1.4700	no	C361	C576	. 4_656	1.4670	no	C441	C525	. 2_564	1.4720	no
C282	C283	. . .	1.3960	no	C362	C363	. . .	1.3980	no	C442	C443	. . .	1.3910	no
C282	H305	. . .	1.0840	no	C362	H385	. . .	1.0830	no	C442	H465	. . .	1.0840	no
C283	C284	. . .	1.4010	no	C363	C364	. . .	1.4020	no	C443	C444	. . .	1.4020	no
C283	H306	. . .	1.0820	no	C363	H386	. . .	1.0820	no	C443	H466	. . .	1.0770	no
C284	C285	. . .	1.4030	no	C364	C365	. . .	1.4000	no	C444	C445	. . .	1.4040	no
C284	C287	. . .	1.4760	no	C364	C367	. . .	1.4720	no	C444	C447	. . .	1.4790	no
C285	C286	. . .	1.3960	no	C365	C366	. . .	1.3950	no	C445	C446	. . .	1.3950	no
C285	H307	. . .	1.0830	no	C365	H387	. . .	1.0780	no	C445	H467	. . .	1.0830	no
C286	H308	. . .	1.0830	no	C366	H388	. . .	1.0840	no	C446	H468	. . .	1.0830	no
C287	C288	. . .	1.4030	no	C367	C368	. . .	1.4040	no	C447	C448	. . .	1.4040	no
C287	C292	. . .	1.4120	no	C367	C372	. . .	1.4080	no	C447	C452	. . .	1.4100	no
C288	C289	. . .	1.4020	no	C368	C369	. . .	1.4080	no	C448	C449	. . .	1.4080	no
C288	H309	. . .	1.0820	no	C368	H389	. . .	1.0760	no	C448	H469	. . .	1.0790	no
C289	C290	. . .	1.4000	no	C369	C370	. . .	1.4010	no	C449	C450	. . .	1.4020	no
C289	O301	. . .	1.4040	no	C369	O381	. . .	1.4140	no	C449	O461	. . .	1.4140	no
C290	C291	. . .	1.3960	no	C370	C371	. . .	1.3970	no	C450	C451	. . .	1.3980	no
C290	C293	. . .	1.4330	no	C370	C373	. . .	1.4330	no	C450	C453	. . .	1.4350	no
C291	C292	. . .	1.4100	no	C371	C372	. . .	1.4090	no	C451	C452	. . .	1.4090	no
C291	H310	. . .	1.0820	no	C371	H390	. . .	1.0820	no	C451	H470	. . .	1.0820	no
C292	O303	. . .	1.4120	no	C372	O383	. . .	1.4140	no	C452	O463	. . .	1.4140	no
C293	C294	. . .	1.2000	no	C373	C374	. . .	1.2000	no	C453	C454	. . .	1.2010	no
C294	C295	. . .	1.4300	no	C374	C375	. . .	1.4300	no	C454	C455	. . .	1.4320	no
C295	C296	. . .	1.3980	no	C375	C376	. . .	1.3960	no	C455	C456	. . .	1.3990	no
C295	C300	. . .	1.3950	no	C375	C380	. . .	1.3980	no	C455	C460	. . .	1.3970	no
C296	C297	. . .	1.3950	no	C376	C377	. . .	1.3930	no	C456	C457	. . .	1.3950	no
C296	H311	. . .	1.0820	no	C376	H391	. . .	1.0820	no	C456	H471	. . .	1.0830	no
C297	C298	. . .	1.4070	no	C377	C378	. . .	1.4080	no	C457	C458	. . .	1.4030	no
C297	H312	. . .	1.0830	no	C377	H392	. . .	1.0830	no	C457	H472	. . .	1.0820	no
C298	C299	. . .	1.4090	no	C378	C379	. . .	1.4080	no	C458	C459	. . .	1.4050	no
C298	C522	. 1_644	1.4750	no	C378	C570	. . .	1.4760	no	C458	C520	. 1_644	1.4670	no

C459	C460	. . .	1.3950	no	C523	C178	. 2_565	1.4760	no	C578	C1	. 3	1.4720	no
C459	H473	. . .	1.0840	no	C524	C258	. 1_466	1.4800	no	C579	C338	. 4_654	1.4710	no
C460	H474	. . .	1.0820	no	C525	C441	. 2_565	1.4720	no	C580	C121	. 1_566	1.4720	no
0461	C462	. . .	1.4290	no	C526	C401	. 2_556	1.4870	no					
C462	H475	. . .	1.1110	no	C527	C201	. 4_565	1.4770	no					
C462	H476	. . .	1.1100	no	C528	C161	. 3_466	1.4800	no					
C462	H477	. . .	1.1080	no	C529	C418	. 1_466	1.4610	no					
0463	C464	. . .	1.4280	no	C530	C241	. 3_456	1.4630	no					
C464	H478	. . .	1.1110	no	0531	Zr555	. . .	2.2170	no					
C464	H479	. . .	1.1090	no	0531	C569	. . .	1.2640	no					
C464	H480	. . .	1.1110	no	0532	Zr556	. . .	2.2170	no					
0481	Zr505	. . .	2.2170	no	0532	C570	. . .	1.2640	no					
0481	C519	. . .	1.2640	no	0533	Zr557	. . .	2.2170	no					
0482	Zr506	. . .	2.2170	no	0533	C571	. . .	1.2640	no					
0482	C520	. . .	1.2640	no	0534	Zr558	. . .	2.2170	no					
0483	Zr507	. . .	2.2170	no	0534	C570	. . .	1.2640	no					
0483	C521	. . .	1.2640	no	0535	Zr557	. . .	2.2170	no					
0484	Zr508	. . .	2.2170	no	0535	C572	. . .	1.2640	no					
0484	C520	. . .	1.2640	no	0536	Zr559	. . .	2.2170	no					
0485	Zr507	. . .	2.2170	no	0536	C573	. . .	1.2640	no					
0485	C522	. . .	1.2640	no	0537	Zr558	. . .	2.2170	no					
0486	Zr509	. . .	2.2170	no	0537	C574	. . .	1.2640	no					
0486	C523	. . .	1.2640	no	0538	Zr556	. . .	2.2170	no					
0487	Zr508	. . .	2.2170	no	0538	C575	. . .	1.2640	no					
0487	C524	. . .	1.2640	no	0539	Zr560	. . .	2.2170	no					
0488	Zr506	. . .	2.2170	no	0539	C573	. . .	1.2640	no					
0488	C525	. . .	1.2640	no	0540	Zr558	. . .	2.2170	no					
0489	Zr510	. . .	2.2170	no	0540	C576	. . .	1.2640	no					
0489	C523	. . .	1.2640	no	0541	Zr560	. . .	2.2170	no					
0490	Zr508	. . .	2.2170	no	0541	C569	. . .	1.2640	no					
0490	C526	. . .	1.2640	no	0542	Zr556	. . .	2.2170	no					
0491	Zr510	. . .	2.2170	no	0542	C577	. . .	1.2640	no					
0491	C519	. . .	1.2640	no	0543	Zr555	. . .	2.2170	no					
0492	Zr506	. . .	2.2170	no	0543	C572	. . .	1.2640	no					
0492	C527	. . .	1.2640	no	0544	Zr559	. . .	2.2170	no					
0493	Zr505	. . .	2.2170	no	0544	C576	. . .	1.2640	no					
0493	C522	. . .	1.2640	no	0545	Zr560	. . .	2.2170	no					
0494	Zr509	. . .	2.2170	no	0545	C578	. . .	1.2640	no					
0494	C526	. . .	1.2640	no	0546	Zr555	. . .	2.2170	no					
0495	Zr510	. . .	2.2170	no	0546	C579	. . .	1.2640	no					
0495	C528	. . .	1.2640	no	0547	Zr557	. . .	2.2170	no					
0496	Zr505	. . .	2.2170	no	0547	C574	. . .	1.2640	no					
0496	C529	. . .	1.2640	no	0548	Zr556	. . .	2.2170	no					
0497	Zr507	. . .	2.2170	no	0548	C578	. . .	1.2640	no					
0497	C524	. . .	1.2640	no	0549	Zr558	. . .	2.2170	no					
0498	Zr506	. . .	2.2170	no	0549	C580	. . .	1.2640	no					
0498	C528	. . .	1.2640	no	0550	Zr559	. . .	2.2170	no					
0499	Zr508	. . .	2.2170	no	0550	C579	. . .	1.2640	no					
0499	C530	. . .	1.2640	no	0551	Zr557	. . .	2.2170	no					
0500	Zr509	. . .	2.2170	no	0551	C577	. . .	1.2640	no					
0500	C529	. . .	1.2640	no	0552	Zr555	. . .	2.2170	no					
0501	Zr507	. . .	2.2170	no	0552	C575	. . .	1.2640	no					
0501	C527	. . .	1.2640	no	0553	Zr560	. . .	2.2170	no					
0502	Zr505	. . .	2.2170	no	0553	C580	. . .	1.2640	no					
0502	C525	. . .	1.2640	no	0554	Zr559	. . .	2.2170	no					
0503	Zr510	. . .	2.2170	no	0554	C571	. . .	1.2640	no					
0503	C530	. . .	1.2640	no	Zr555	0561	. . .	2.1310	no					
0504	Zr509	. . .	2.2170	no	Zr555	0563	. . .	2.1310	no					
0504	C521	. . .	1.2640	no	Zr555	0568	. . .	2.1310	no					
Zr505	0511	. . .	2.1310	no	Zr555	0567	. . .	2.1310	no					
Zr505	0513	. . .	2.1310	no	Zr556	0562	. . .	2.1310	no					
Zr505	0518	. . .	2.1310	no	Zr556	0561	. . .	2.1310	no					
Zr505	0517	. . .	2.1310	no	Zr556	0568	. . .	2.1310	no					
Zr506	0512	. . .	2.1310	no	Zr556	0565	. . .	2.1310	no					
Zr506	0511	. . .	2.1310	no	Zr557	0563	. . .	2.1310	no					
Zr506	0518	. . .	2.1310	no	Zr557	0562	. . .	2.1310	no					
Zr506	0515	. . .	2.1310	no	Zr557	0568	. . .	2.1310	no					
Zr507	0513	. . .	2.1310	no	Zr557	0566	. . .	2.1310	no					
Zr507	0512	. . .	2.1310	no	Zr558	0562	. . .	2.1310	no					
Zr507	0518	. . .	2.1310	no	Zr558	0564	. . .	2.1310	no					
Zr507	0516	. . .	2.1310	no	Zr558	0566	. . .	2.1310	no					
Zr508	0512	. . .	2.1310	no	Zr558	0565	. . .	2.1310	no					
Zr508	0514	. . .	2.1310	no	Zr559	0564	. . .	2.1310	no					
Zr508	0516	. . .	2.1310	no	Zr559	0563	. . .	2.1310	no					
Zr508	0515	. . .	2.1310	no	Zr559	0566	. . .	2.1310	no					
Zr509	0514	. . .	2.1310	no	Zr559	0567	. . .	2.1310	no					
Zr509	0513	. . .	2.1310	no	Zr560	0564	. . .	2.1310	no					
Zr509	0516	. . .	2.1310	no	Zr560	0561	. . .	2.1310	no					
Zr509	0517	. . .	2.1310	no	Zr560	0565	. . .	2.1310	no					
Zr510	0514	. . .	2.1310	no	Zr560	0567	. . .	2.1310	no					
Zr510	0511	. . .	2.1310	no	C569	C138	. 2_655	1.4720	no					
Zr510	0515	. . .	2.1310	no	C571	C58	. 1_566	1.4840	no					
Zr510	0517	. . .	2.1310	no	C573	C41	. 3_545	1.4720	no					
C519	C281	. 3_455	1.4700	no	C574	C81	. 2_565	1.4710	no					
C520	C458	. 1_466	1.4670	no	C575	C321	. 1_566	1.4720	no					
C521	C218	. 1_466	1.4680	no	C576	C361	. 4_646	1.4670	no					
C522	C298	. 1_466	1.4750	no	C577	C18	. 1_566	1.4640	no					

## 8.2.6 Strukturdaten PEP(Me)P(Me)EP-IZOF

```
data_Zr-PEP(Me)P(Me)EP
_audit_creation_method 'SHELXL-2014/6'
_audit_creation_date 2016-08-10
_audit_update_record 2016-08-10
_chemical_formula_sum 'C192 H124 O32 Zr6'
_chemical_formula_weight 3490.220
_refine_ls_R_factor_all 0.087
_cell_length_a 32.5842(2)
_cell_length_b 32.5840
_cell_length_c 15.9901(1)
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 120.000
_cell_volume 14702.6(2)
_cell_formula_units_Z 3
_symmetry_int_tables_number 148
_symmetry_space_group_name_H-M 'R -3'
_symmetry_space_group_name_Hall '-R_3'

loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
2 -y,x-y,z
3 -x+y,-x,z
4 -x,-y,-z
5 y,-x+y,-z
6 x-y,x,-z
7 2/3+x,1/3+y,1/3+z
8 2/3-y,1/3+x-y,1/3+z
9 2/3-x+y,1/3-x,1/3+z
10 2/3-x,1/3-y,1/3-z
11 2/3+y,1/3-x+y,1/3-z
12 2/3+x-y,1/3+x,1/3-z
13 1/3+x,2/3+y,2/3+z
14 1/3-y,2/3+x-y,2/3+z
15 1/3-x+y,2/3-x,2/3+z
16 1/3-x,2/3-y,2/3-z
17 1/3+y,2/3-x+y,2/3-z
18 1/3+x-y,2/3+x,2/3-z

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
_atom_type_radius_bond
O ? 1.200
C ? 1.200
H ? 1.200
Zr ? 1.200

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_wyckoff_symbol
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_calc_flag
_atom_site_thermal_displace_type
_atom_site_u_iso_or_equiv
O1 O 0.9290(2) 0.9646(2) 0.0433(4) 1.000 18 f ? d Uani 0.0707(19)
O2 O 0.9258(2) 1.0048(2) -0.1996(3) 1.000 18 f ? d Uani 0.0610(14)
C1 C 0.9547(4) 1.0451(4) -0.2279(5) 1.000 18 f ? d Uani 0.063(2)
C2 C 0.9399(4) 1.0599(4) -0.3055(5) 1.000 18 f ? d Uani 0.081(3)
C3 C 0.8960(7) 1.0313(6) -0.3403(8) 1.000 18 f ? d Uani 0.133(6)
H3 H 0.8755 1.0023 -0.3155 1.000 18 f ? calc Uiso 0.16000
C7 C 0.9686(6) 1.1042(6) -0.3402(8) 1.000 18 f ? d Uani 0.133(6)
H7 H 0.9975 1.1247 -0.3152 1.000 18 f ? calc Uiso 0.15900
C6 C 0.9550(8) 1.1184(8) -0.4109(10) 1.000 18 f ? d Uani 0.167(9)
H6 H 0.9748 1.1481 -0.4338 1.000 18 f ? calc Uiso 0.20100
C5 C 0.9118(10) 1.0881(10) -0.4479(9) 1.000 18 f ? d Uani 0.180(11)
C4 C 0.8818(8) 1.0448(8) -0.4109(10) 1.000 18 f ? d Uani 0.168(9)
H4 H 0.8521 1.0249 -0.4338 1.000 18 f ? calc Uiso 0.20100
O3 O 0.9258(2) 0.9209(2) -0.1994(3) 1.000 18 f ? d Uani 0.0615(14)
O4 O 1.0000 1.0000 -0.1315(9) 1.000 6 c ? d Uani 0.077(4)
O5 O 0.8682(2) 0.9757(3) -0.0652(5) 1.000 18 f ? d Uani 0.089(2)
C8 C 0.8630(4) 0.9999(5) -0.0001(9) 1.000 18 f ? d Uani 0.105(4)
C9 C 0.8170(5) 1.0001(7) 0.0000(13) 1.000 18 f ? d Uani 0.141(6)
C11 C 0.8041(9) 1.0136(13) 0.0767(19) 1.000 18 f ? d Uani 0.303(19)
H11 H 0.8237 1.0246 0.1234 1.000 18 f ? calc Uiso 0.36300
C10 C 0.7904(7) 0.9857(13) -0.077(2) 1.000 18 f ? d Uani 0.31(2)
```

```

H10 H 0.7987 0.9742 -0.1234 1.000 18 f ? calc Uiso 0.36800
C12 C 0.7596(10) 1.0087(16) 0.074(2) 1.000 18 f ? d Uani 0.33(2)
H12 H 0.7461 1.0113 0.1231 1.000 18 f ? calc Uiso 0.39700
C13 C 0.8985(9) 1.1017(9) -0.5218(9) 1.000 18 f ? d Uani 0.196(10)
C14 C 0.8866(9) 1.1136(9) -0.5861(9) 1.000 18 f ? d Uani 0.189(10)
C18 C 0.8435(10) 1.1574(10) -0.7912(15) 1.000 18 f ? d Uiso 0.169(8)
C15 C 0.8706(11) 1.1294(11) -0.6613(18) 1.000 18 f ? d Uiso 0.196(9)
C16 C 0.8805(12) 1.1196(12) -0.729(2) 0.667 18 f ? d Uiso 0.163(11)
C17 C 0.8647(12) 1.1356(12) -0.803(2) 0.667 18 f ? d Uiso 0.162(11)
O6 O 0.8681(2) 0.8924(2) -0.0651(5) 1.000 18 f ? d Uani 0.088(2)
C20 C 0.7340(8) 0.9999(10) 0.000(3) 1.000 18 f ? d Uani 0.226(16)
C19 C 0.7508(10) 0.9912(16) -0.073(2) 1.000 18 f ? d Uani 0.33(2)
H19 H 0.7348 0.9888 -0.1225 1.000 18 f ? calc Uiso 0.40100
C21 C 0.6891(9) 1.0002(14) 0.000(3) 1.000 18 f ? d Uani 0.38(3)
C22 C 0.650(1) 0.9999(17) 0.000(3) 1.000 18 f ? d Uani 0.42(3)
C26 C 0.5238(7) 1.0003(10) 0.0004(19) 1.000 18 f ? d Uani 0.224(13)
C23 C 0.6089(8) 1.0002(12) 0.000(3) 1.000 18 f ? d Uani 0.36(3)
C24 C 0.5684(10) 0.9621(17) 0.027(5) 1.000 18 f ? d Uani 0.72(7)
C27 C 0.5633(10) 1.0385(16) -0.016(5) 1.000 18 f ? d Uani 0.84(8)
C28 C 0.6068(10) 1.0383(17) -0.026(5) 1.000 18 f ? d Uani 0.68(7)
C25 C 0.5243(11) 0.9608(17) 0.015(6) 1.000 18 f ? d Uani 0.87(9)
C29 C 0.8938(19) 1.183(2) -0.654(3) 0.667 18 f ? d Uiso 0.26(2)
C31 C 0.817(2) 1.106(2) -0.654(4) 0.667 18 f ? d Uiso 0.27(2)
C30 C 0.876(2) 1.192(2) -0.751(4) 0.667 18 f ? d Uiso 0.27(2)
C32 C 0.810(2) 1.122(2) -0.756(4) 0.667 18 f ? d Uiso 0.27(2)
Zr1 Zr 0.9288(0) 0.9644(0) -0.0897(0) 1.000 18 f ? d Uani 0.0313(2)

```

```

loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_12
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_23
O1 0.135(6) 0.062(3) 0.041(3) 0.068(4) -0.033(3) -0.017(2)
O2 0.070(3) 0.081(4) 0.035(3) 0.040(3) -0.019(2) 0.011(3)
C1 0.093(6) 0.090(6) 0.030(4) 0.064(6) -0.011(4) 0.005(4)
C2 0.123(8) 0.119(8) 0.035(4) 0.086(7) -0.016(5) 0.015(5)
C3 0.208(16) 0.159(13) 0.075(8) 0.123(13) -0.070(9) -0.005(8)
C7 0.165(14) 0.204(16) 0.073(7) 0.125(13) 0.003(8) 0.068(9)
C6 0.22(2) 0.25(2) 0.099(11) 0.17(2) 0.031(12) 0.106(13)
C5 0.32(3) 0.32(3) 0.063(8) 0.28(3) -0.019(12) 0.023(12)
C4 0.26(2) 0.22(2) 0.098(11) 0.17(2) -0.106(13) -0.030(12)
O3 0.068(3) 0.070(3) 0.035(3) 0.026(3) -0.019(2) -0.029(2)
O4 0.027(2) 0.027(2) 0.177(12) 0.0134(12) 0.00000 0.00000
O5 0.051(3) 0.141(7) 0.099(5) 0.067(4) 0.011(3) 0.027(5)
C8 0.069(7) 0.148(12) 0.124(11) 0.074(8) 0.017(7) 0.032(9)
C9 0.084(9) 0.178(16) 0.188(17) 0.086(10) 0.025(10) 0.048(13)
C11 0.24(3) 0.56(6) 0.29(3) 0.34(4) 0.04(2) -0.04(3)
C10 0.134(17) 0.56(6) 0.30(3) 0.23(3) -0.09(2) -0.04(4)
C12 0.21(3) 0.62(7) 0.32(4) 0.33(4) 0.03(3) 0.03(4)
C13 0.31(3) 0.31(3) 0.072(9) 0.24(2) -0.040(12) 0.044(12)
C14 0.31(3) 0.31(3) 0.069(9) 0.25(3) -0.022(12) 0.024(12)
O6 0.047(3) 0.059(4) 0.099(5) -0.017(3) 0.009(3) -0.019(4)
C20 0.104(14) 0.22(2) 0.39(4) 0.111(16) 0.07(2) 0.13(3)
C19 0.18(2) 0.61(7) 0.34(5) 0.29(4) 0.01(3) 0.05(4)
C21 0.142(18) 0.44(5) 0.67(7) 0.23(3) 0.15(3) 0.30(5)
C22 0.21(3) 0.69(8) 0.54(6) 0.35(4) 0.19(3) 0.37(6)
C26 0.104(14) 0.27(3) 0.35(3) 0.129(18) 0.057(17) 0.11(3)
C23 0.122(16) 0.32(4) 0.72(7) 0.17(2) 0.15(3) 0.29(5)
C24 0.17(2) 0.62(7) 1.51(17) 0.30(4) 0.39(6) 0.79(10)
C27 0.17(2) 0.57(7) 1.9(2) 0.28(4) 0.45(6) 0.90(11)
C28 0.18(2) 0.58(7) 1.43(16) 0.29(4) 0.37(6) 0.73(10)
C25 0.20(3) 0.57(7) 2.0(2) 0.31(4) 0.50(7) 0.94(11)
Zr1 0.0267(3) 0.0389(3) 0.0239(3) 0.0132(2) -0.00971(16) -0.00490(17)

```

```

loop_
_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_site_symmetry_1
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_publ_flag
O1 Zr1 . . 2.127(6) no
O1 Zr1 . 5_565 2.137(5) no
O1 Zr1 . 6_655 2.144(5) no
O2 C1 . . 1.257(11) no
O2 Zr1 . . 2.226(5) no
C1 O3 . 3_675 1.260(11) no
C1 C2 . . 1.496(9) no
C2 C3 . . 1.374(19) no
C2 C7 . . 1.383(19) no
C3 C4 . . 1.373(15) no
C7 C6 . . 1.375(15) no
C6 C5 . . 1.38(3) no
C5 C4 . . 1.38(3) no
C5 C13 . . 1.405(16) no
O3 C1 . 2_765 1.260(11) no
O3 Zr1 . . 2.227(5) no
O4 Zr1 . . 2.117(4) no
O4 Zr1 . 3_675 2.117(4) no
O4 Zr1 . 2_765 2.117(4) no
O5 C8 . . 1.368(16) no
O5 Zr1 . . 2.217(6) no
C8 O6 . 5_565 1.371(16) no
C8 C9 . . 1.501(16) no
C9 C11 . . 1.44(3) no
C9 C10 . . 1.44(3) no
C11 C12 . . 1.38(3) no
C10 C19 . . 1.39(3) no
C12 C20 . . 1.38(5) no
C13 C14 . . 1.228(17) no
C14 C15 . . 1.50(3) no
C18 C17 . . 1.23(4) no
C18 C32 . . 1.25(6) no
C18 C30 . . 1.28(6) no
C18 C18 . 10_673 1.74(4) no

```

C15 C16 . . . 1.22(4) no  
C15 C29 . . . 1.52(5) no  
C15 C31 . . . 1.53(5) no  
C16 C17 . . . 1.47(4) no  
O6 C8 . 6\_655 1.370(16) no  
O6 Zr1 . . . 2.219(6) no  
C20 C19 . . . 1.38(5) no  
C20 C21 . . . 1.47(2) no  
C21 C22 . . . 1.27(3) no  
C22 C23 . . . 1.34(3) no  
C26 C27 . . . 1.30(4) no  
C26 C25 . . . 1.31(4) no  
C26 C26 . 4\_675 1.54(3) no  
C23 C28 . . . 1.34(4) no  
C23 C24 . . . 1.35(4) no  
C24 C25 . . . 1.43(3) no  
C27 C28 . . . 1.43(3) no  
C29 C30 . . . 1.72(6) no  
C31 C32 . . . 1.77(7) no  
Zr1 O1 . 6\_655 2.137(5) no  
Zr1 O1 . 5\_565 2.144(5) no  
Zr1 Zr1 . 2\_765 3.4805(8) no  
Zr1 Zr1 . 3\_675 3.4806(8) no  
Zr1 Zr1 . 6\_655 3.5038(7) no  
Zr1 Zr1 . 5\_565 3.5038(7) no  
  
Loop\_  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_2  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
\_geom\_angle  
\_geom\_angle\_publ\_flag  
Zr1 O1 Zr1 . . 5\_565 110.5(3) no  
Zr1 O1 Zr1 . . 6\_655 110.2(3) no  
Zr1 O1 Zr1 5\_565 6\_655 108.8(3) no  
C1 O2 Zr1 . . . 132.1(5) no  
O2 C1 O3 . . . 3\_675 127.6(7) no  
O2 C1 C2 . . . 116.2(8) no  
O3 C1 C2 3\_675 . . . 116.2(9) no  
C3 C2 C7 . . . 118.4(10) no  
C3 C2 C1 . . . 120.7(11) no  
C7 C2 C1 . . . 120.7(11) no  
C4 C3 C2 . . . 121.2(17) no  
C6 C7 C2 . . . 121.1(17) no  
C7 C6 C5 . . . 119.6(19) no  
C4 C5 C6 . . . 119.5(12) no  
C4 C5 C13 . . . 121.(2) no  
C6 C5 C13 . . . 120.(2) no  
C3 C4 C5 . . . 119.9(19) no  
C1 O3 Zr1 2\_765 . . . 132.2(5) no  
Zr1 O4 Zr1 . . . 3\_675 110.5(3) no  
Zr1 O4 Zr1 . . . 2\_765 110.5(3) no  
Zr1 O4 Zr1 3\_675 2\_765 110.5(3) no  
C8 O5 Zr1 . . . 127.5(6) no  
O5 C8 O6 . . . 5\_565 131.4(9) no  
O5 C8 C9 . . . 114.6(13) no  
O6 C8 C9 5\_565 . . . 114.1(13) no  
C11 C9 C10 . . . 127.5(17) no  
C11 C9 C8 . . . 116.6(17) no  
C10 C9 C8 . . . 115.9(17) no  
C12 C11 C9 . . . 113.(3) no  
C19 C10 C9 . . . 111.(3) no  
C11 C12 C20 . . . 123.(3) no  
C14 C13 C5 . . . 179.(2) no  
C13 C14 C15 . . . 176.(2) no  
C17 C18 C18 . . . 10\_673 120.(3) no  
C32 C18 C18 . . . 10\_673 111.(4) no  
C30 C18 C18 . . . 10\_673 113.(4) no  
C16 C15 C14 . . . 116.(3) no  
C14 C15 C29 . . . 106.(3) no  
C14 C15 C31 . . . 106.(3) no  
C15 C16 C17 . . . 115.(3) no  
C18 C17 C16 . . . 119.(3) no  
C8 O6 Zr1 6\_655 . . . 127.4(6) no  
C19 C20 C12 . . . 120.(2) no  
C19 C20 C21 . . . 120.(4) no  
C12 C20 C21 . . . 120.(4) no  
C20 C19 C10 . . . 124.(3) no  
C22 C21 C20 . . . 179.(5) no  
C21 C22 C23 . . . 179.(6) no  
C27 C26 C25 . . . 119.(2) no  
C27 C26 C26 . . . 4\_675 121.(3) no  
C25 C26 C26 . . . 4\_675 120.(3) no  
C28 C23 C22 . . . 121.(3) no  
  
C28 C23 C24 . . . 118.(2) no  
C22 C23 C24 . . . 121.(3) no  
C23 C24 C25 . . . 119.(3) no  
C26 C27 C28 . . . 122.(3) no  
C23 C28 C27 . . . 119.(2) no  
C26 C25 C24 . . . 120.(4) no  
C15 C29 C30 . . . 96.(4) no  
C15 C31 C32 . . . 94.(4) no  
C18 C30 C29 . . . 121.(5) no  
C18 C32 C31 . . . 121.(5) no  
O4 Zr1 O1 . . . 108.2(4) no  
O4 Zr1 O1 . . . 6\_655 70.4(2) no  
O1 Zr1 O1 . . . 6\_655 69.7(2) no  
O4 Zr1 O1 . . . 5\_565 70.2(2) no  
O1 Zr1 O1 . . . 5\_565 69.5(2) no  
O1 Zr1 O1 6\_655 . 5\_565 108.4(4) no  
O4 Zr1 O5 . . . 142.0(2) no  
O1 Zr1 O5 . . . 79.8(3) no  
O1 Zr1 O5 6\_655 . . 142.8(2) no  
O1 Zr1 O5 5\_565 . . 78.9(3) no  
O4 Zr1 O6 . . . 142.0(2) no  
O1 Zr1 O6 . . . 80.0(3) no  
O1 Zr1 O6 6\_655 . . 78.7(3) no  
O1 Zr1 O6 5\_565 . . 142.9(2) no  
O5 Zr1 O6 . . . 75.4(3) no  
O4 Zr1 O2 . . . 77.8(3) no  
O1 Zr1 O2 . . . 141.9(2) no  
O1 Zr1 O2 6\_655 . . 142.2(2) no  
O1 Zr1 O2 5\_565 . . 78.1(2) no  
O5 Zr1 O2 . . . 74.6(2) no  
O6 Zr1 O2 . . . 119.0(3) no  
O4 Zr1 O3 . . . 77.7(3) no  
O1 Zr1 O3 . . . 142.1(2) no  
O1 Zr1 O3 6\_655 . . 78.0(2) no  
O1 Zr1 O3 5\_565 . . 142.1(2) no  
O5 Zr1 O3 . . . 119.1(3) no  
O6 Zr1 O3 . . . 74.6(2) no  
O2 Zr1 O3 . . . 75.8(2) no  
O4 Zr1 Zr1 . . . 2\_765 34.73(17) no  
O1 Zr1 Zr1 . . . 2\_765 89.95(18) no  
O1 Zr1 Zr1 6\_655 . 2\_765 35.68(15) no  
O1 Zr1 Zr1 5\_565 . 2\_765 89.83(18) no  
O5 Zr1 Zr1 . . . 2\_765 166.8(2) no  
O6 Zr1 Zr1 . . . 2\_765 111.2(2) no  
O2 Zr1 Zr1 . . . 2\_765 109.89(15) no  
O3 Zr1 Zr1 . . . 2\_765 74.02(15) no  
O4 Zr1 Zr1 . . . 3\_675 34.73(17) no  
O1 Zr1 Zr1 . . . 3\_675 89.83(18) no  
O1 Zr1 Zr1 6\_655 . 3\_675 89.95(18) no  
O1 Zr1 Zr1 5\_565 . 3\_675 35.54(15) no  
O5 Zr1 Zr1 . . . 3\_675 111.2(2) no  
O6 Zr1 Zr1 . . . 3\_675 166.8(2) no  
O2 Zr1 Zr1 . . . 3\_675 74.13(15) no  
O3 Zr1 Zr1 . . . 3\_675 109.87(15) no  
Zr1 Zr1 Zr1 2\_765 . 3\_675 60.00 no  
O4 Zr1 Zr1 . . . 6\_655 89.2(3) no  
O1 Zr1 Zr1 . . . 6\_655 35.04(14) no  
O1 Zr1 Zr1 6\_655 . 6\_655 34.64(16) no  
O1 Zr1 Zr1 5\_565 . 6\_655 89.05(18) no  
O5 Zr1 Zr1 . . . 6\_655 112.33(19) no  
O6 Zr1 Zr1 . . . 6\_655 76.8(2) no  
O2 Zr1 Zr1 . . . 6\_655 164.13(15) no  
O3 Zr1 Zr1 . . . 6\_655 110.51(16) no  
Zr1 Zr1 Zr1 2\_765 . 6\_655 60.22(1) no  
Zr1 Zr1 Zr1 3\_675 . 6\_655 90.00 no  
O4 Zr1 Zr1 . . . 5\_565 89.2(3) no  
O1 Zr1 Zr1 . . . 5\_565 34.83(15) no  
O1 Zr1 Zr1 6\_655 . 5\_565 89.05(19) no  
O1 Zr1 Zr1 5\_565 . 5\_565 34.71(16) no  
O5 Zr1 Zr1 . . . 5\_565 76.9(2) no  
O6 Zr1 Zr1 . . . 5\_565 112.31(19) no  
O2 Zr1 Zr1 . . . 5\_565 110.63(15) no  
O3 Zr1 Zr1 . . . 5\_565 164.02(15) no  
Zr1 Zr1 Zr1 2\_765 . 5\_565 90.00 no  
Zr1 Zr1 Zr1 3\_675 . 5\_565 60.22(1) no  
Zr1 Zr1 Zr1 6\_655 . 5\_565 59.56(2) no

### 8.3 Röntgen-Pulverdiffraktogramme

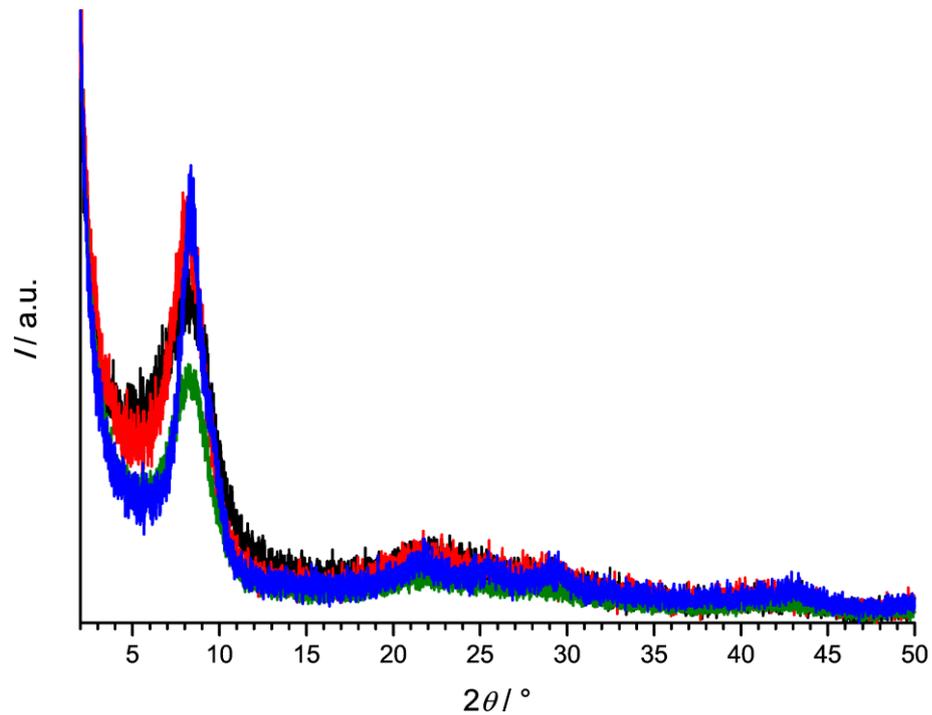


Abbildung A1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen in DMF zur möglichen Herstellung eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

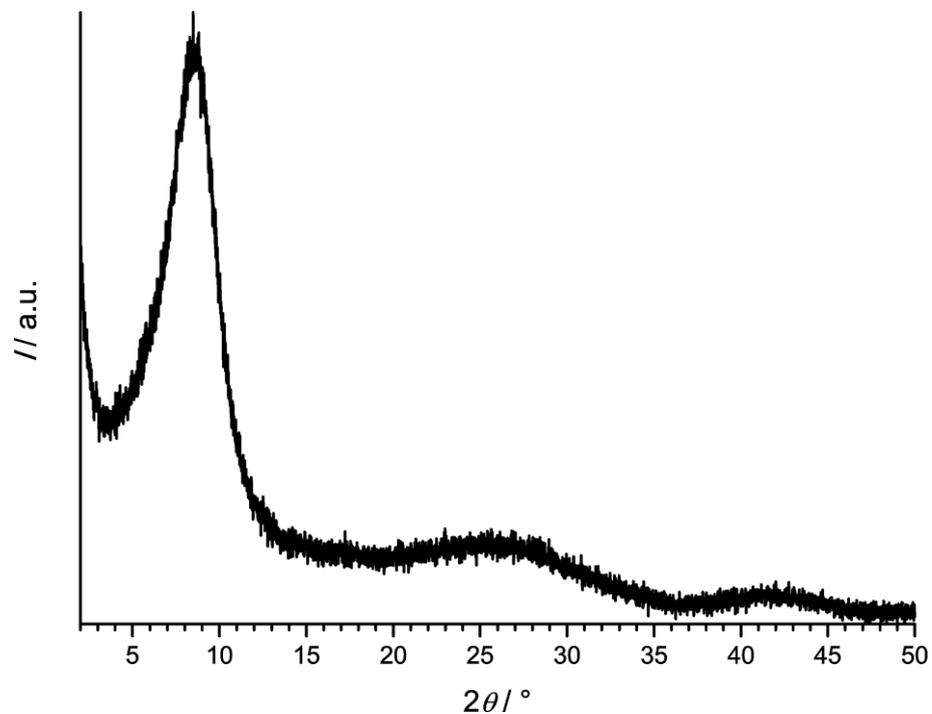


Abbildung A2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts aus dem ersten Aufarbeitungsschritt der Synthese (zwei Aufarbeitungsschritte) eines Zr-basierten MOFs mit E-Linkermotiv.

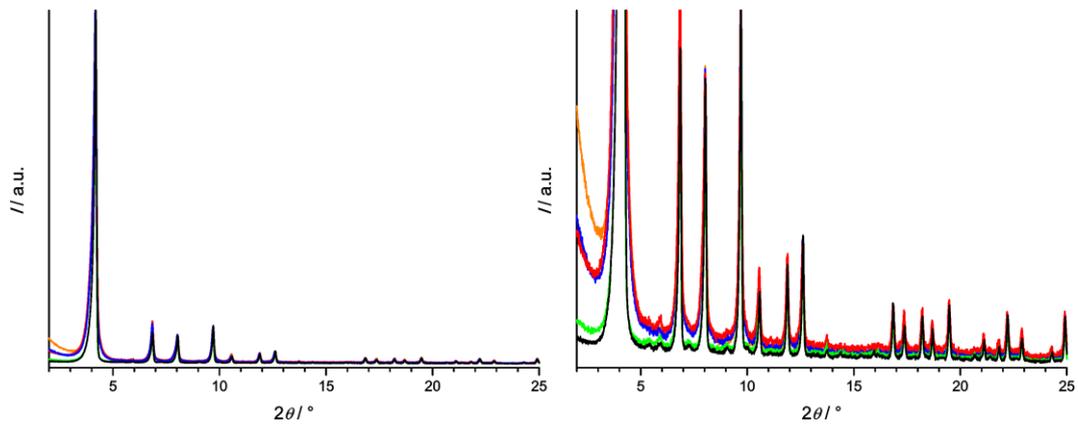


Abbildung A3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Produkten aus verschiedenen PEPP-PIZOF-1-Synthesen (rechts mit zehnfacher Vergrößerung).

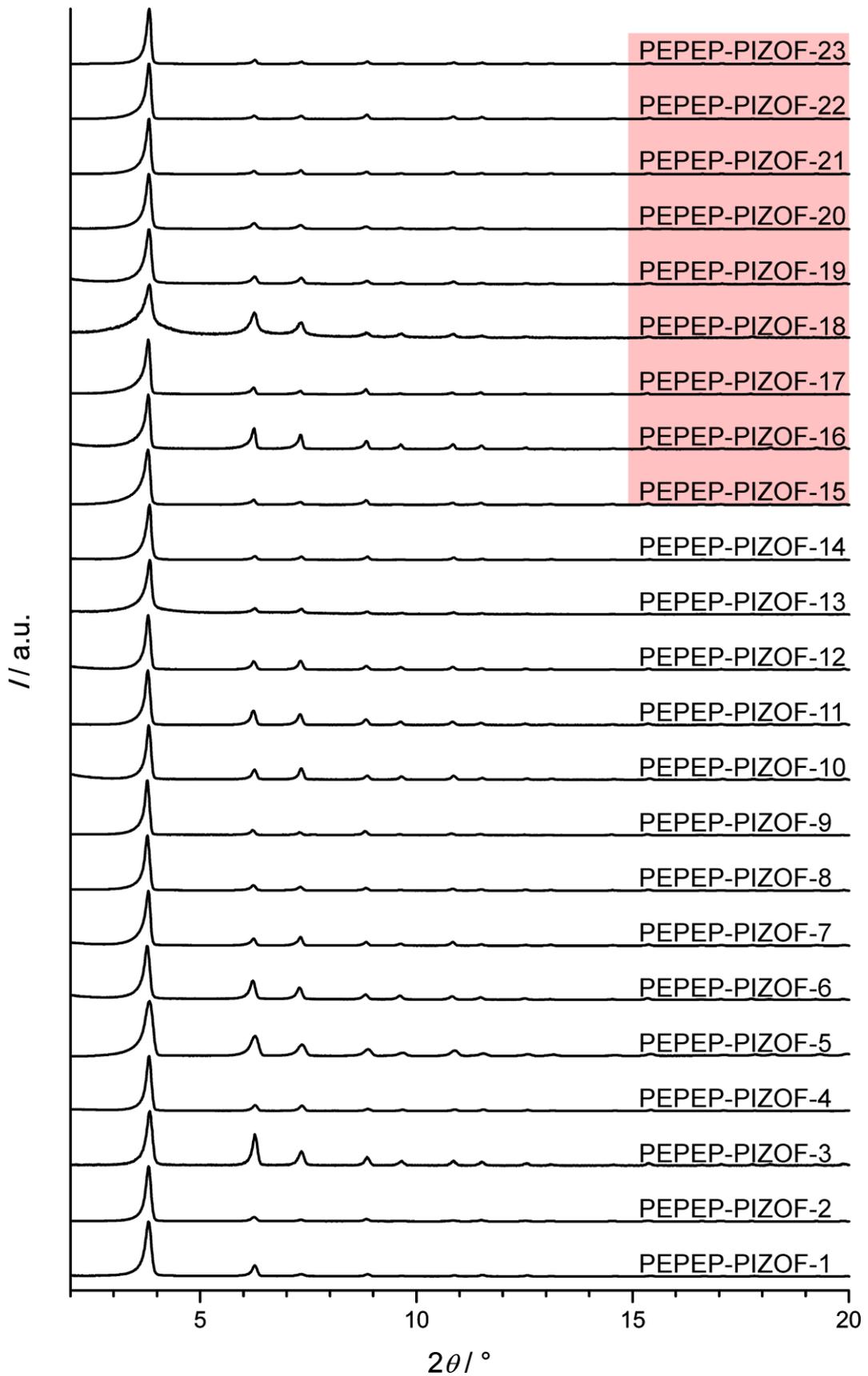


Abbildung A4: Röntgen-Pulverdiffraktogramme aller 23 PEPEP-PIZOFs. Die in dieser Arbeit neu entstandenen PEPEP-PIZOFs sind rot markiert.

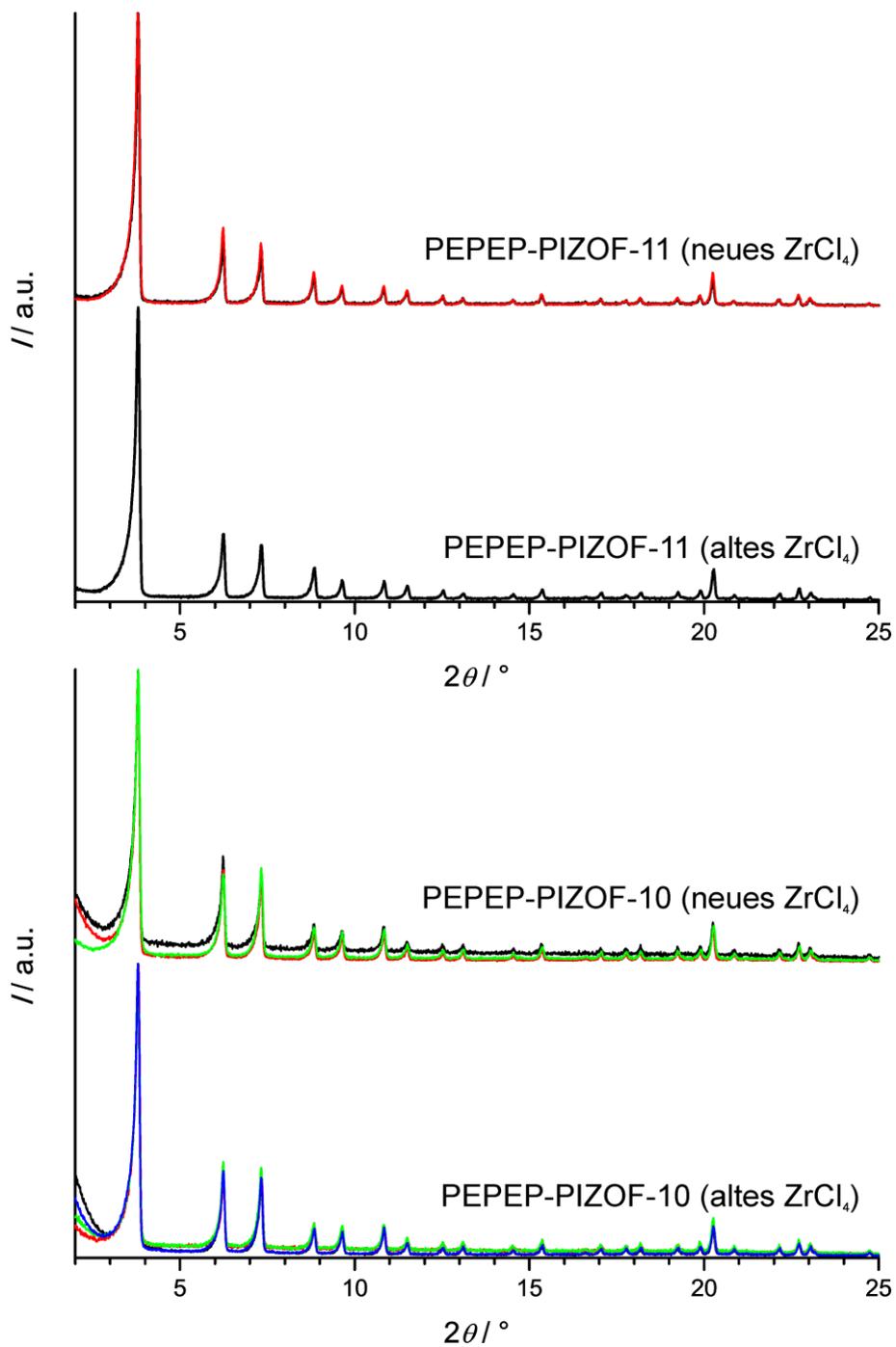


Abbildung A5: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der einzelnen Produktfraktionen aus Synthesen der PEPEP-PIZOFs -10 und -11 mit altem und neuem  $ZrCl_4$ .

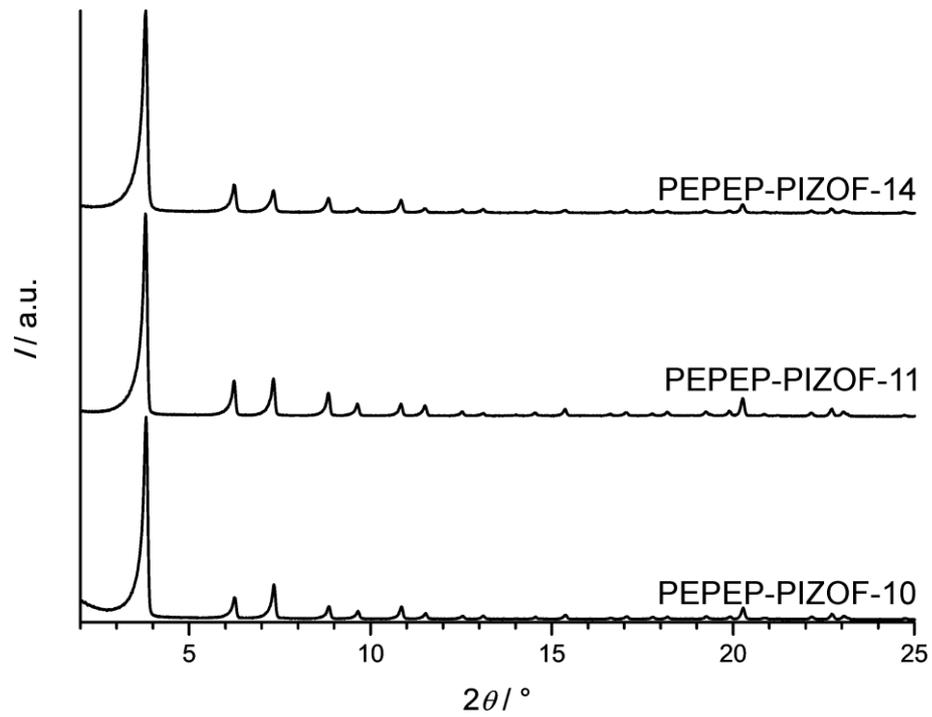


Abbildung A6: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen der PEPEP-PIZOFs -10, -11 und -14, hergestellt mit zwischenzeitlicher Reinigung der Glaswänden des Reaktionsgefäßes durch ein Ultraschallbad.

## 8.4 Thermogravimetrie

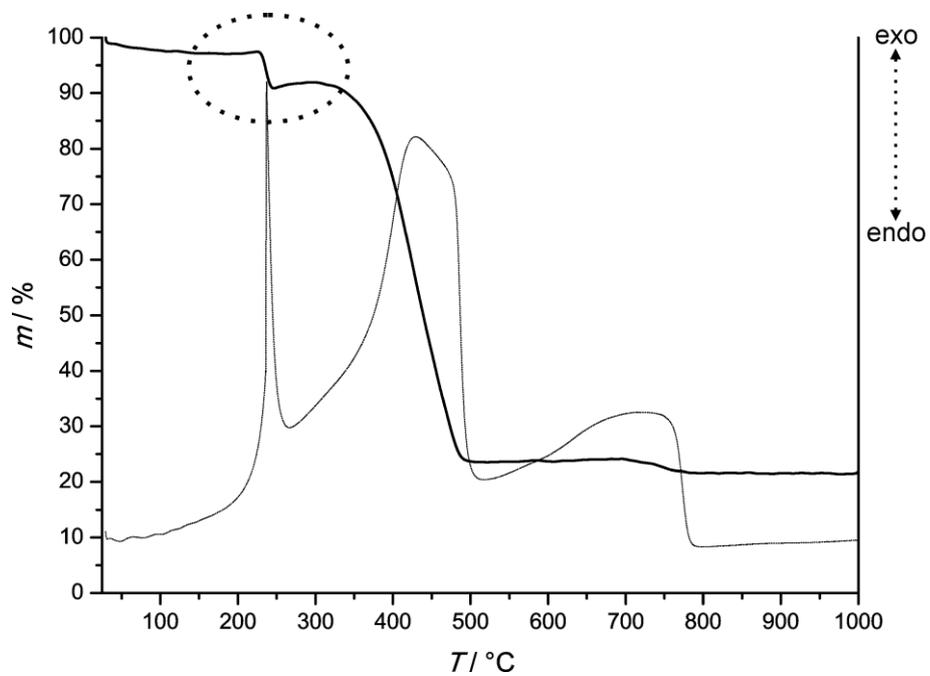


Abbildung A7: Thermogravimetrische Analyse (gepunktet: DTA) von PEPEP-PIZOF-15 mit Fokus auf die schlagartige Zersetzung.

## 8.5 Physisorption

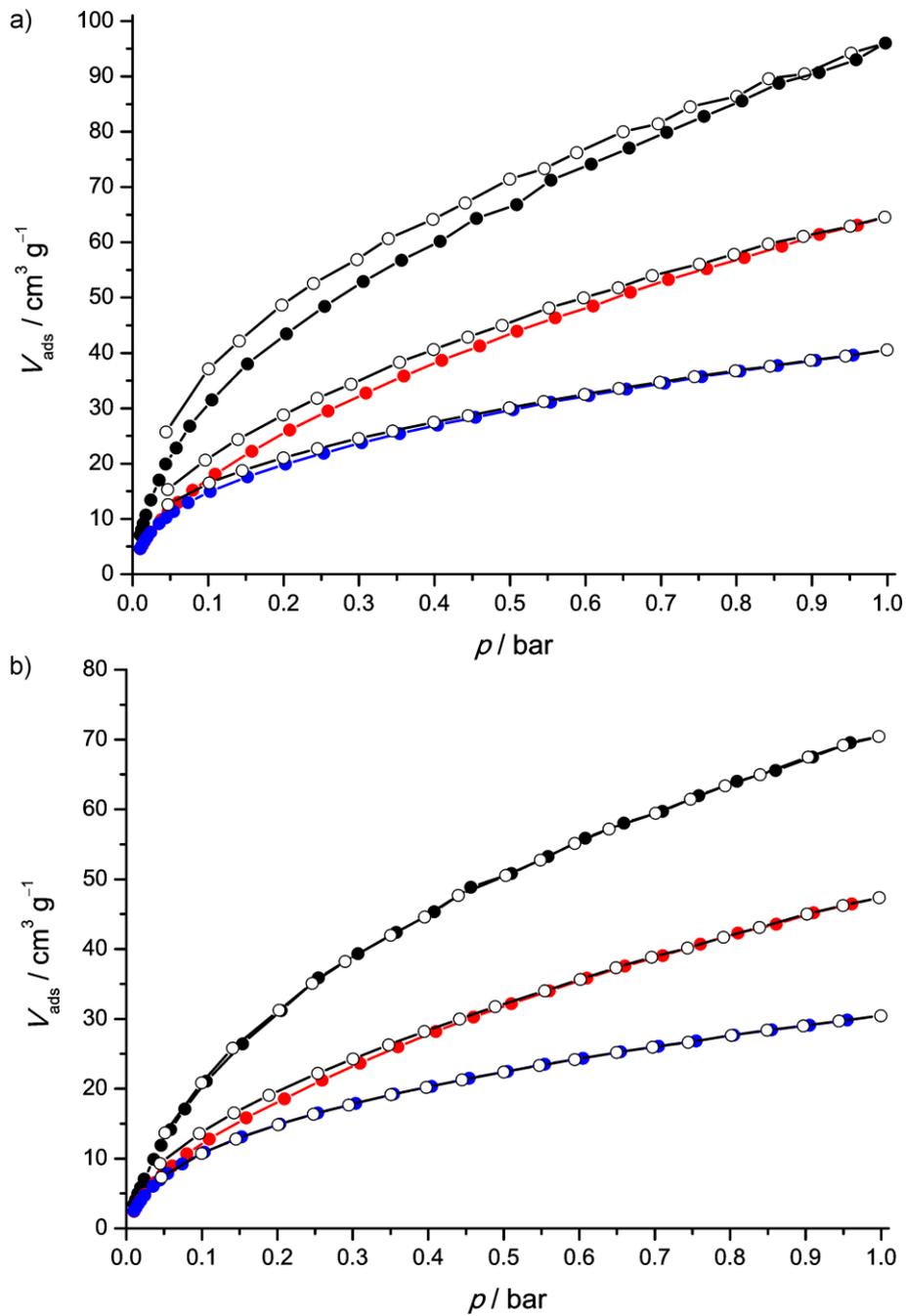


Abbildung A8: Wasserstoff-Physisorptionsisothermen der PEPEP-PIZOFs -2 (schwarz), -5 (rot) und -11 (blau) bei a) 87 K und b) 97 K.

## 8.6 Veröffentlichungen

### 8.6.1 Publikationen

*Postsynthetic Modification of Metal-Organic Frameworks through Nitrile Oxide-Alkyne Cycloaddition*

T. Von Zons, L. Brokmann, J. Lippke, T. Preuße, M. Hülsmann, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3348.

*Expanding the group of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs) with linkers*

J. Lippke, B. Brosent, T. Von Zons, E. Virmani, S. Lilienthal, T. Preuße, M. Hülsmann, A. M. Schneider, S. Wuttke, P. Behrens, A. Godt, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 748.

*Nanocrystals and nanomaterials of isorecticular zeolitic imidazolate frameworks*

S. Springer, A. Satalov, J. Lippke, M. Wiebcke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 161.

*A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF*

G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 186.

*Insight into the mechanism of modulated syntheses: in situ synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF*

G. Zahn, P. Zerner, J. Lippke, F. L. Kempf, S. Lilienthal, C. A. Schröder, A. M. Schneider, P. Behrens, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9198.

*Evolution of the Morphologies of Zinc Oxide Mesocrystals Under the Influence of Natural Polysaccharides*

F. Waltz, G. Wißmann, J. Lippke, A. M. Schneider, H.-C. Schwarz, A. Feldhoff, S. Eiden, P. Behrens, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3066.

*Modulated Synthesis of Zr-based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals*

A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643.

## 8.6.2 Vorträge

Hybrid Materials **2015**, Sitges/Barcelona, ES

*Zr-based MOFs: Versatile materials with different degrees of framework interpenetration*

J. Lippke, S. Lilienthal, F. L. Kempf, A. M. Schneider, P. Behrens

T. Preuße, T. von Zons, B. Brosent, M. Hülsmann, A. Godt

Deutsche Zeolith-Tagung **2013**, Hamburg

*Investigations of the sorption behaviour of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)*

J. Lippke, S. Lilienthal, G. Platz, A. M. Schneider, P. Behrens

T. Preuße, A. Godt

D. Frahm, M. Fröba

J. Pallmann, S. Paasch, E. Brunner

GDCh-Weihnachts-Kolloquium **2012**, Hannover

*Zr-based MOFs: Robust porous materials with interesting properties*

## 8.6.3 Poster (Erstautor)

Deutsche Zeolith-Tagung **2016**, Gießen

*Investigations on the stability of Zr-based MOFs in water*

J. Lippke, S. Lilienthal, T. von Zons, E. Mühlbauer, P. Zerner, A. Schaate, A. M. Schneider, S. Wuttke, A. Godt, P. Behrens

EuroMOF **2015**, Potsdam

*The versatility of Zr-based MOFs: Novel materials with different degrees of framework interpenetration*

J. Lippke, S. Lilienthal, F. L. Kempf, T. von Zons, E. Mühlbauer, T. Preuße, B. Brosent, M. Hülsmann, A. M. Schneider, S. Wuttke, A. Godt, P. Behrens

Deutsche Zeolith-Tagung **2015**, Oldenburg

*Investigations on the water stability of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)*

J. Lippke, S. Lilienthal, P. Zerner, A. Schaate, T. von Zons, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens

MOF **2014**, Kobe, JP

*Dependence of the degree of interpenetration of Zr-based MOFs on the linker length*

J. Lippke, S. Lilienthal, F. L. Kempf, T. Preuße, T. von Zons, B. Brosent, M. Hülsmann, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens

International FEZA Conference **2014**, Leipzig

*Porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs): Properties and synthesis of robust MOFs with chemically variable pore spaces*

J. Lippke, S. Lilienthal, A. M. Schneider, T. Preuße, B. Brosent, M. Hülsmann, C. Seidler, M. Wark, A. Godt, P. Behrens

Deutsche Zeolith-Tagung **2014**, Paderborn

*Porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs): Diversity of linker chemistry requires new synthetic strategies*

J. Lippke, S. Lilienthal, F. L. Kempf, A. M. Schneider, T. Preuße, A. Godt, P. Behrens

International MOF-Symposium **2013**, Dresden,

*Modulated synthesis of PIZOFs: Optimization of parameters leads to new strategies*

J. Lippke, T. Preuße, A. Godt, P. Behrens

MOF **2012**, Edinburgh, UK

*Sorption behavior of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)*

J. Lippke, S. Lilienthal, G. Platz, T. Preuße, P. Roy, A. Schaate, P. Zerner, D. Frahm, M. Fröba, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens

Deutsche Zeolith-Tagung **2012**, Magdeburg

*Porous interpenetrated zirconium-organic frameworks (PIZOFs): New family members and properties*

J. Lippke, A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, A. Godt, P. Behrens

## 8.7 Lebenslauf

<b>Name</b>	Jann Lippke
<b>Geburtsdatum</b>	08.06.1986
<b>Geburtsort</b>	Gifhorn
<b>Familienstand</b>	verheiratet
<b>Nationalität</b>	deutsch
<b>Seit 01/2012</b>	<b>Promotion</b> zum Dr. rer. Nat. im Fach Chemie am Institut für Anorganische der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover <i>Titel der Dissertation:</i> „Zirkonium-basierte Metall-organische Gerüste mit variabler Länge des Linkermoleküls: Modulierte Synthese, Strukturen, Eigenschaften“
<b>2009 – 2011</b>	<b>Master of Science</b> im Fach Material- und Nanochemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover <i>Titel der Masterarbeit:</i> „Synthese und Charakterisierung von Zr-basierten porösen Koordinationspolymeren“
<b>2006 – 2009</b>	<b>Bachelor of Science</b> im Fach Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover <i>Titel der Bachelorarbeit:</i> „Untersuchungen zur Synthese von Zirkonium-haltigen Metall-organischen Gerüsten“
<b>2006</b>	Abitur am Humboldt-Gymnasium in Gifhorn