

***Mixed-Linker-Synthesen von Aluminium-basierten Metall-  
Organischen Gerüstverbindungen und deren Anwendung in  
der Wassersorption***

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Carsten Schlüsener**

aus Düsseldorf

Düsseldorf, Juni 2020

aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie I  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 13. August 2020

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter der Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

*„Keiner ist so verrückt, dass er nicht einen noch Verrückteren findet, der ihn versteht.“*

Heinrich Heine, 1824

## Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei denjenigen Personen bedanken, die mich während der gesamten Studien- und Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Zuallererst gebührt ein ganz besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für die Möglichkeit einer Promotion in seinem Arbeitskreis. Vielen Dank für die kompetente und zuverlässige Hilfe bei aufgetretenen Problemen sowie konstruktiven Diskussionen bei den Mitarbeiterseminaren. Des Weiteren möchte ich mich für die freie Gestaltung der Forschungsthemen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Übernahme des Koreferats und den konstruktiven Ideen und Anregungen im Mitarbeiterseminar.

Eine Promotion ist angeblich wie ein Marathon, nur mit dem Unterschied, dass man bei der Promotion auf die Unterstützung der Kollegen bauen kann. Aus diesem Grund geht ein ganz besonderer Dank an die Personen, die mir während der Zeit geholfen haben und immer ein offenes Ohr für verschiedenste Themen der Arbeit hatten, aber auch bei privaten Dingen einen Rat wussten.

Alle Personen hier namentlich zu nennen würde den Rahmen eindeutig sprengen, weshalb ich im Folgenden nur einer kleinen Auswahl persönlich danken möchte, den restlichen sei gesagt, ich habe euch nicht vergessen.

Darüber hinaus möchte ich meinen Bürokollegen (aktuell und ehemalig) Philipp Brandt, Bastian Moll, Dr. Marvin Siebels, Dr. Tim-Oliver Knedel, Dr. Tobie J. Matemb Ma Ntep, Dennis Woschko und Tobias Heinen danken. Ihr habt den Büroalltag durch eure Art und verschiedensten Dinge sichtlich verbessert und angenehmer gemacht. Auf euch Jungs konnte man sich stets verlassen!

Bei Bastian Moll, als meinen Laborpartner und lange Zeit auch Schreibtischnachbar, möchte ich mich zusätzlich für die Akzeptanz meines ausufernden Platzwahnsinns bedanken!

Als Bachelor- und auch irgendwie als Büro-„Mama“ möchte ich mich bei Anna Kautz für die verschiedensten Dinge bedanken, die sie in der Vergangenheit für mich getan hat. Alles hier aufzuzählen würde erneut den Rahmen sprengen, deshalb schreibe ich nur: Danke!

Als Weiteres steht Dr. Sandra Nießing ein ganz großer Dank zu, ob Kekse, Ohren, ein guter Rat, aber auch mal ein gut gemeinter „Arschtritt“, sie wusste immer was gerade richtig und häufig auch nötig war.

Bei meinen Fortuna-Mädels, Alexa Schmitz und Dr. Laura Schmolke, bedanke ich mich für viele verbrachten Stunden im und auf dem Weg ins Stadion (ob in Düsseldorf, Gladbach

oder München). Es war ein schönes Kontrastprogramm zum Uni-Alltag mit dem ein oder anderen (Kalt-)Getränk.

Meinen beiden Bachelorstudenten, Mergime Xhinovci und Dustin Nils Jordan, danke ich für ihre tatkräftige Mitarbeit und ihrem großen Anteil an meinen Forschungsergebnissen. Ihr wart beide selbstständig und sehr fleißig, bleibt wie Ihr seid!

Zusätzlich möchte ich allen Leuten danken, die während der Promotion Messungen für mich an den verschiedensten Geräten oder mir durch sonstige Tätigkeiten den Arbeitsalltag vereinfacht haben. Aus dem Kreis der Doktorranden sind dabei besonders Alexa Schmitz, Dr. Laura Schmolke, Philipp Brandt, Bastian Moll, Dr. Tobie Matemb Ma Ntep, Dr. Emrah Hastürk, Dr. Tim-Oliver Knedel, Moritz Steiner, Christian Jansen, Niels Tannert, Beatriz Giesen hervorzuheben. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit muss ich mich besonders bei Dr. Sandra Nießing und Alexa Schmitz bedanken! Aus Kollegen wurden während dieser Zeit Freunde.

Aus dem Kreis der Festangestellten danke ich Birgit Tommes, Annette Ricken, Marcell Demandt, Jutta Bourgeois, Maria Beuer und Ralf Bürgel. Für die durchgeführten Berechnungen in der ersten Publikation danke ich Herrn Dr. Sebastian-Johannes Ernst.

Für Aktivitäten außerhalb des universitären Alltags möchte ich mich sehr bei meiner Spielgemeinschaft „Mittwochs d. V.“ + Anhang, bestehend aus Timo Viktorius, Dr. Hajo Meyer und Thomas Kuznicki, bedanken. Der Sportgruppe, bestehend aus Dr. Dennis Dietrich, Dr. Sandra Nießing, Philipp Körner, Christian Jansen, Dr. Ganna Sorokina und Mareike Mutz, sei aufgrund der aufmunternden Gesellschaft bei unzähligen Burpees gedankt.

Bei meinen Schulfreunden Se Hong Jang, Hannes Sterzel, Frederik Krüger und Dominique Tepaß bedanke ich mich, dass der Kontakt nicht abgebrochen ist und man immer noch mal Zeit füreinander findet.

Letztendlich geht der größte Dank an meine großartige Familie, die mich in der gesamten Studienzzeit nicht hängengelassen hat und immer für mich da war. Ihr seid die Besten!

Für meine Familie

## I. Kurzzusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Synthese von Metall-organischen-Gerüstverbindungen mit mehreren Linkern (*Mixed-Linker*-MOFs) untersucht. Das Ziel war es unterschiedliche Linkermoleküle in ein Netzwerk einzubauen und dadurch die Wassersorptionseigenschaften des hergestellten Produktes für die Anwendung in Adsorptions-basierten Wärmetransformationsprozessen zu optimieren.

Hierzu wurden ausgehend von bereits literaturbekannten Plattform-Al-MOFs (MIL-160, CAU-23, MIL-53-TDC und CAU-10-H) *Mixed-Linker*-Synthesen mit unterschiedlichen Verhältnissen der organischen Linker und Al<sup>3+</sup>-Ionen durchgeführt.

In der ersten Veröffentlichungen wurden die Linker Isophthalat (IPA, CAU-10-H) und 2,5-Furandicarboxylat (FDC, MIL-160) in verschiedenen Verhältnissen in einer Rückflusssynthese zu *Mixed-Linker*-MOFs und den beiden reinen MOFs, CAU-10-H und MIL-160, umgesetzt.

Durch den Einbau der verschiedenen Linker wurde eine sog. *Solid-Solution* erreicht. Aufgrund dessen konnte die relative Hydrophilie und somit der S-förmige Aufnahmebereich zwischen den Grenzen von CAU-10-H und MIL-160 abhängig von den Linkeranteilen verschoben werden. Dies führte zu optimierten Leistungszahlen (COP-Werten) für die Anwendung in der Wärmetransformation.

Aufbauend auf den Ergebnissen wurde eine wässrige *Mixed-Linker*-Synthese ausgehend von dem hydrophoberen CAU-23 und dem hydrophileren MIL-160 durchgeführt. Hierbei konnten keine identifizierbaren *Mixed-Linker*-MOFs nachgewiesen werden, stattdessen wurden strukturbedingt bei etwa gleichen Linkeranteilen eher Gemischt-Phasen erhalten. Die Unterscheidung zwischen *Mixed-Linker*- oder Gemischt-Phase gelang durch Wassersorptionmessungen. Die Sorptionsisothermen wiesen, anstelle einer S-förmigen Aufnahme, mehrere Aufnahmeschritte bei den jeweiligen Druckbereiche der Aufnahme der reinen MOFs auf. Ein teilweise später auftretender dritter Aufnahmeschritt konnte einem Polymorph von CAU-23, dem MIL-53-TDC, zugeordnet werden.

Darüber hinaus wurden weitere *pre*- und *post*-synthetische Modifizierungen untersucht. Dabei erwies sich die nachträgliche Oxidation von MIL-53-TDC mit Dimethyldioxiran als geeignetste Methode für die Änderung der Wassersorptionseigenschaften. Hingegen waren Harnstoff-MOFs zu instabil für die vorgesehenen Anwendungen.

Zusätzlich wurden noch ausgewählte MOFs für die O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung untersucht, indem aus kalibrierten O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Isothermen bei 90 K die jeweiligen Selektivitäten berechnet wurden.

## II. Abstract

In this work, the synthesis of mixed-linker metal-organic frameworks (mixed-linker MOFs) was investigated. The aim was to incorporate different linker molecules into a network and thereby optimize the water sorption properties of the resulting product for the application in adsorption-based heat transformation processes.

For this purpose, mixed-linker syntheses with different ratios of organic linkers and  $\text{Al}^{3+}$  ions were carried out based on known platform Al-MOFs (MIL-160, CAU 23, MIL-53-TDC and CAU-10-H).

In the first publication the linkers isophthalate (IPA, CAU-10-H) and 2,5-furandicarboxylate (FDC, MIL-160) were reacted in different fractions in a reflux synthesis to mixed-linker MOFs and the two neat MOFs, CAU-10-H and MIL-160.

By incorporating different linkers, a so-called solid-solution was achieved. As a result, the relative hydrophilicity and thus the S-shaped uptake step could be shifted between the limits of CAU-10-H and MIL-160 depending on the linker fractions. This led to optimized coefficients of performance (COP values) for heat transformation applications.

Based on the results, an aqueous mixed-linker synthesis was performed starting with the more hydrophobic CAU-23 and the more hydrophilic MIL-160. However, no identifiable mixed-linker phases could be detected. Instead, due to structural reasons, mixed phases were obtained with approximately equal linker contents. The differentiation between mixed-linker and mixed phase was accomplished by water sorption measurements. The sorption isotherms showed, instead of an S-shaped uptake, several uptake steps at the respective uptake pressure ranges of the neat MOFs. A third uptake step, which partly occurred later, could be assigned to MIL-53-TDC, a polymorph of CAU-23.

Furthermore, other *pre-* and *post-*synthetic modifications were investigated. The subsequent oxidation of MIL-53-TDC with dimethyldioxirane proved to be the most suitable method for changing water sorption properties. In contrast, urea-MOFs were too unstable for the intended applications.

Additionally, selected MOFs were investigated for  $\text{O}_2/\text{N}_2$  separation by calculating the respective selectivities from calibrated  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  isotherms at 90 K.

### III. Publikationsliste

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Bastian Moll, Emrah Hastürk, Serkan Gökpınar, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: “Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr<sup>IV</sup> Metal-Organic Frameworks”

*Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14048–14053.

---

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Wei Wu, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: “Halogen Functionalization of Aluminium Fumarate Metal–Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid”

*Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 835–841.

---

Emrah Hastürk, Carsten Schlüsener, Julian Quodbach, Alexa Schmitz, Christoph Janiak: “Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique”

*Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *280*, 277–287.

---

Marvin Siebels, Carsten Schlüsener, Jörg Thomas, Yu-Xuan Xiao, Xiao-Yu Yang, Christoph Janiak: “Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as reusable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction”

*J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 11934–11943.

---

Francois E. Meva, Joel O. A. Mbeng, Cecile O. Ebongue, Carsten Schlüsener, Ülkü Kökçam-Demir, Agnes A. Ntumba, Phillipe B. E. Kedi, Etienne Elanga, Evrard-Rudy N. Loudang, Moise H. J. Nko’o, Edmond Tchoumbi, Vandi Deli, Christian C. Nanga, Emmanuel A. M. Mpondo, Christoph Janiak: “*Stachytarpheta cayennensis* Aqueous Extract, a New Bioreactor towards Silver Nanoparticles for Biomedical Applications”

*JBNB* **2019**, *10*, 102–119.

---

Carsten Schlüsener, Mergime Xhinovci, Sebastian-Johannes Ernst, Alexa Schmitz, Niels Tannert, Christoph Janiak: “Solid-Solution Mixed-Linker Synthesis of Isoreticular Al-Based MOFs for an Easy Hydrophilicity Tuning in Water-Sorption Heat Transformations” *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4051–4062.

---

Simon Millan, Beatriz Gil-Hernández, Erik Milles, Serkan Gökpınar, Gamall Makhloufi, Alexa Schmitz, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak: “rtl-M-MOFs (M = Cu, Zn) with a T-shaped bifunctional pyrazole-isophthalate ligand showing flexibility and S-shaped Type F-IV sorption isotherms with high saturation uptakes for M = Cu” *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8057–8067.

---

Tim-Oliver Knedel, Esther Ricklefs, Carsten Schlüsener, Vlada B. Urlacher, Christoph Janiak: “Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity” *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 1337–1344.

---

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Carsten Schlüsener, Anna Goldman, Hergen Breitzke, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: “Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumarate-Based Hafnium(IV)-Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Sorption Properties” *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10965–10973.

---

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Hergen Breitzke, Laura Schmolke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Simon Millan, Niels Tannert, Ilias El Aita, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: “Facile in Situ Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumarate-Based Zr(IV)-Metal-Organic Frameworks” *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8629–8638.

---

Elahe Ahadi, Hassan Hosseini-Monfared, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak, Afsaneh Farokhi: “Chirally-Modified Graphite Oxide as Chirality Inducing Support for Asymmetric Epoxidation of Olefins with Grafted Manganese Porphyrin”  
*Catal. Lett.* **2020**, *150*, 861–873.

---

Emrah Hastürk, Simon-Patrick Höfert, Burhan Topalli, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak: “Shaping of MOFs via freeze-casting method with hydrophilic polymers and their effect on textural properties”  
*Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *295*, 109907.

---

Agnes A. Ntoumba, Francois E. Meva, Wolfgang E. Ekoko, Loick P. K. Foko, Etoile N. Hondt, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Gisele E. Loe, Philippe B. E. Kedi, Jean Y. S. Fouda, Christoph Janiak, Leopold G. Lehman: “Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles Using Guava (*Psidium guajava*) Leaf Extract and Its Larvicidal Action against *Anopheles gambiae*”  
*JBNB* **2020**, *11*, 49–66.

---

Alexa Schmitz, Hajo Meyer, Michael Meischein, Alba Garzón-Manjón, Laura Schmolke, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Paul Simon, Yuri Grin, Roland A. Fischer, Christina Scheu, Alfred Ludwig, Christoph Janiak: “Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids”  
*RSC Adv.* **2020**, *10*, 12891–12899.

---

Karsten Klauke, Alexa Schmitz, Ann-Christin Swertz, Björn B. Beele, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak, Fabian Mohr: “Acylselenoureato bis(chelates) of lead: Synthesis, structural characterization and microwave-assisted formation of PbSe nano- and microstructures”  
*New J. Chem.* **2020**, *44*, 7719–7726.

---

Tim-Oliver Knedel, Stefan Buss, Iván Maisuls, Constantin G. Daniliuc, Carsten Schlüsener, Philipp Brandt, Oliver Weingart, Annette Vollrath, Christoph Janiak, Cristian A. Strassert: “Encapsulation of Phosphorescent Pt(II) Complexes in Zn-Based Metal-Organic Frameworks toward Oxygen-Sensing Porous Materials”

*Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7252–7264.

---

Carsten Schlüsener, Dustin N. Jordan, Mergime Xhinovci, Tobie J. Matemb Ma Ntep, Alexa Schmitz, Beatriz Giesen, Christoph Janiak: “Probing the limits of linker substitution in aluminum MOFs through water vapor sorption studies: Mixed-MOF instead of mixed-linker CAU-23 and MIL-160 materials”

*Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7373–7383.

---

## Abkürzungsverzeichnis

bpe	1,2-Bis(pyridin-4-yl)ethan
bpee	1,2-Bis(pyridin-4-yl)ethen
Å	Ångström ( $1 \text{ Å} \hat{=} 10^{-10} \text{ m}$ )
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
abs.	Absolut
ADC	Acetylendicarboxylat
AHP	<i>Adsorption-driven heat pump</i> (Adsorptionswärmepumpe)
AHT	<i>Adsorption heat transformation</i> (Adsorptionswärmemetransformation)
at%	Atomprozent
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
as	<i>As-synthesized</i> (wie synthetisiert)
bar	Druckeinheit ( $1 \text{ bar} \hat{=} 100000 \text{ Pa}$ )
BDC	<i>1,4-benzenedicarboxylate</i> (Terephthalat)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bipy	4,4'-Bipyridin
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat
CAU	Christian-Albrechts-Universität
COP	<i>Coefficient of performance</i> (Leistungszahl)
d	Tag
DC	Dünnschichtchromatographie
deion.	Deionisiert
DMDO	Dimethyldioxiran
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
EDX	<i>Energy dispersive X-ray analysis</i> (energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalent
exp.	Experimenteller
Fa.	Firma
FDC	2,5-Furandicarboxylat
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot

FUM	Fumarat
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
HR-TEM	<i>High resolution transmission electron microscopy</i> (hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
IPA	Isophthalat
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
konz.	Konzentriert
<i>m</i> -CPBA	<i>Meta</i> -Chlorperbenzoesäure
MAF	<i>Metal azolate framework</i> (Metall-Azolat Netzwerk)
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i> (Materialien des Instituts Lavoisier)
MOF	<i>Metal-organic framework</i> (Metallorganische Gerüstverbindungen)
MUC	Muconat
MSA	Methansulfonsäure
n. a.	Nicht angegeben
p. a.	<i>Pro analysi</i> (für die Analyse)
PVA	Polyvinylalkohol
PXRD	<i>Powder X-Ray Diffraction</i> (Pulver-Röntgenbeugung)
RT	Raumtemperatur
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	<i>Selected area electron diffraction</i> (Elektronenbeugung (ortsspezifisch))
SBU	<i>Secondary Building Unit</i> (sekundäre Baueinheiten)
TDC	2,5-Thiophendicarboxylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TF <sub>2</sub> O	Trifluormethansulfonsäureanhydrid
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
theo.	Theoretischer
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TMSP	Natriumtrimethylsilylpropionat
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i> (Universität Oslo)
U/min	Umdrehungen pro Minute

verd.	Verdünnt			
Vol.-%	Volumenprozent			
wt%	Gewichtsprozent			
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>			(Röntgenphotoelektronen- spektroskopie)
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>			(zeolitische Imidazolat- Gerüstverbindungen)

# Inhaltsverzeichnis

I. Kurzzusammenfassung.....	I
II. Abstract.....	II
III. Publikationsliste.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1. Einleitung.....	1
1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen.....	1
1.1.1 Aluminium-basierte MOFs.....	6
1.2 Mixed-Linker-MOFs.....	8
1.3 Gassorption mit MOFs als Adsorbens.....	12
1.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode.....	15
1.3.2 Wassersorption an porösen Materialien.....	17
1.4 Adsorptions-basierte Wärmepumpe und Kältemaschine.....	22
2. Zielsetzung und Motivation.....	26
3. Kumulativer Teil.....	27
3.1 Solid-Solution Mixed-Linker Synthesis of Isorecticular Al-Based MOFs for an Easy Hydrophilicity Tuning in Water-Sorption Heat Transformations.....	27
3.2 Probing the limits of linker substitution in aluminum MOFs through water vapor sorption studies: Mixed-MOF instead of mixed-linker CAU-23 and MIL-160 materials.....	79
3.3 Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen mit Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) an MOFs und Nanomaterialien.....	113
3.3.1 Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr <sup>IV</sup> Metal-Organic Frameworks.....	114
3.3.2 Halogen Functionalization of Aluminium Fumarate Metal–Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid.....	116
3.3.3 Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique.....	117

3.3.4	Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction	119
3.3.5	<i>Stachytarpheta cayennensis</i> Aqueous Extract, a New Bioreactor towards Silver Nanoparticles for Biomedical Applications .....	121
3.3.6	rtl-M-MOFs (M = Cu, Zn) with a T-shaped bifunctional pyrazole-isophthalate ligand showing flexibility and S-shaped Type F-IV sorption isotherms with high saturation uptakes for M = Cu .....	122
3.3.7	Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity .....	123
3.3.8	Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumarate-Based Hafnium(IV)-Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Sorption Properties.....	125
3.3.9	Facile in Situ Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumarate-Based Zr(IV)-Metal-Organic Frameworks .....	127
3.3.10	Chirally-Modified Graphite Oxide as Chirality Inducing Support for Asymmetric Epoxidation of Olefins with Grafted Manganese Porphyrin.....	129
3.3.11	Shaping of MOFs via freeze-casting method with hydrophilic polymers and their effect on textural properties.....	130
3.3.12	Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles Using Guava ( <i>Psidium guajava</i> ) Leaf Extract and Its Larvicidal Action against <i>Anopheles gambiae</i> .....	132
3.3.13	Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids.....	133
3.3.14	Acylselenoureato bis(chelates) of lead: Synthesis, structural characterization and microwave-assisted formation of PbSe nano- and microstructures .....	135
3.3.15	Encapsulation of Phosphorescent Pt(II) Complexes in Zn-Based Metal-Organic Frameworks toward Oxygen-Sensing Porous Materials .....	136
4.	Unveröffentlichte Ergebnisse .....	137
4.1	Weitere Untersuchungen zu CAU-23 und Mixed-Linker-Ansätzen.....	137
4.1.1	Ergebnisse zu Synthesen von CAU-23 .....	137

4.1.2	Synthese von CAU-23 unter Zugabe von geringen Mengen H <sub>2</sub> FDC.....	139
4.1.3	Porengrößenuntersuchung von TF 53:47 .....	144
4.1.4	Versuchte Reproduktion von TF 53:47 .....	145
4.2	Untersuchungen zu weiteren <i>Mixed-Linker</i> -Synthesen.....	148
4.2.1	Mix-IT-MOF.....	148
4.2.2	MIL-53TF.....	150
4.3	Synthese von Harnstoff-modifizierten MOFs .....	153
4.3.1	Zn-Urea-BPDC.....	153
4.3.2	UiO-67-Urea.....	156
4.3.3	Synthese von H <sub>2</sub> PUIP und durchgeführte MOF-Experimente.....	160
4.4	Synthese von schwefelhaltigen MOFs in verschiedenen Oxidationsstufen ...	161
4.4.1	<i>Pre</i> -synthetische Modifizierung .....	162
4.4.1.1	Darstellung von (Me) <sub>2</sub> TDC und durchgeführte Oxidationsreaktionen mit R <sub>2</sub> TDC (R = H; (Me) <sub>2</sub> ).....	162
4.4.2	<i>Post</i> -synthetische Modifizierung.....	164
4.4.2.1	Synthese von MIL-53-TDC.....	164
4.4.2.2	Synthese von CAU-23.....	166
4.4.2.3	<i>Post</i> -synthetische Oxidation von MIL-53-TDC.....	168
4.4.2.4	<i>Post</i> -synthetische Oxidation von CAU-23.....	175
4.5	Evaluation ausgewählter MOFs für die O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Trennung.....	179
4.5.1	Messung von equilibrierten O <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen bei 90 K.....	180
4.5.2	Messung von equilibrierten N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen bei 90 K.....	182
4.5.3	Selektivität verschiedener MOFs für die O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Trennung.....	182
5.	Experimentalteil .....	184
5.1	Allgemeine Hinweise.....	184
5.2	Verwendete Chemikalien .....	184
5.3	Geräte und Parameter.....	186
5.4	Präparativer Teil.....	189

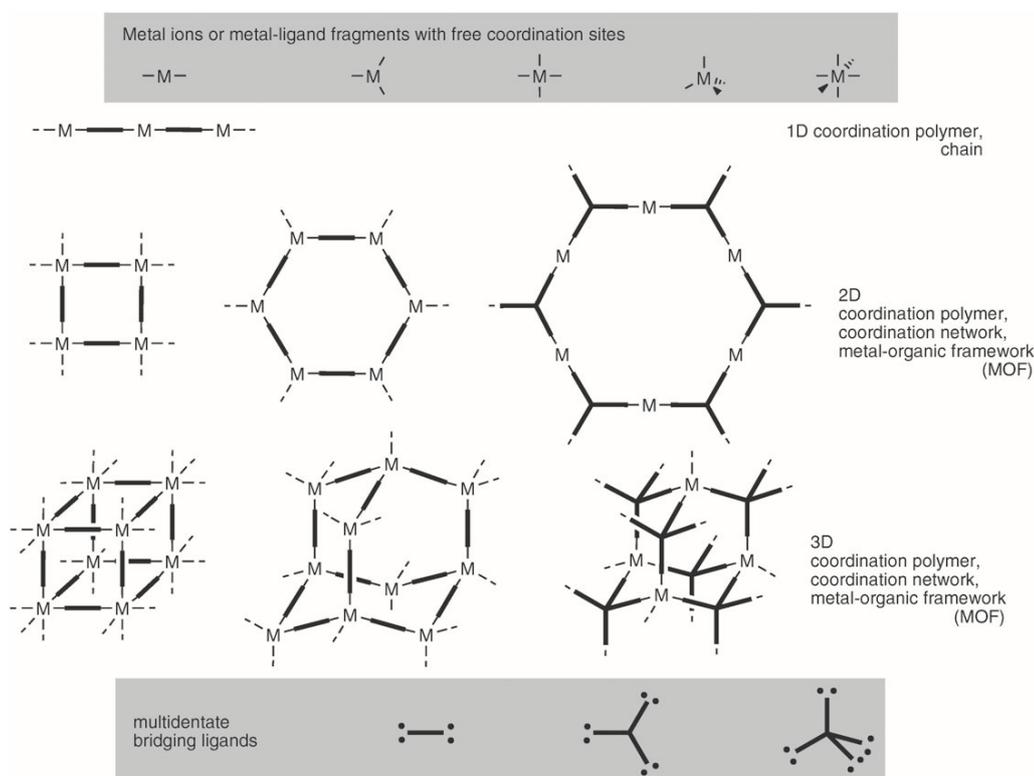
5.4.1	Weitere Synthesen zu CAU-23 und Mixed-TF-MOFs.....	189
5.4.1.1	Synthesen zu der versuchten Reproduktion von TF 53:47.....	193
5.4.2	Synthesen zu weiteren <i>Mixed-Linker</i> -Ansätzen.....	194
5.4.2.1	Synthese von Mix-IT.....	194
5.4.2.2	Synthese von MIL-53TF.....	196
5.4.3	Synthese von Harnstoff modifizierten MOFs.....	199
5.4.3.1	Synthese von Zn-Urea-BPDC.....	202
5.4.3.2	Synthese von UiO-67-Urea.....	203
5.4.3.3	Synthese von H <sub>2</sub> PUIP und folgende MOF-Synthesen.....	205
5.4.4	Synthese von schwefelhaltigen MOFs in verschiedenen Oxidationsstufen 209	
5.4.4.1	<i>Pre</i> -synthetische Modifizierung.....	209
5.4.4.2	<i>Post</i> -synthetische Modifizierung.....	229
5.4.5	Synthese von verschiedenen MOFs für die Messung von O <sub>2</sub> - Sorptionsisothermen.....	237
5.4.5.1	Synthese von UiO-67.....	237
5.4.5.2	Synthese von MIL-101(Cr).....	238
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	239
7.	Anhang.....	247
	Literaturverzeichnis.....	260

# 1. Einleitung

## 1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen

Die vergleichsweise junge Klasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic frameworks*, MOFs) ist eine Unterkategorie der sog. Koordinationspolymere. Diese Kategorie umfasst alle Materialien, die sich durch wiederholende Koordinationseinheiten in ein, zwei oder drei Dimensionen ausbreiten. Genauer handelt es sich bei MOFs um eine Untergruppe der Koordinationsnetzwerke, die sich durch zusätzliche Verknüpfungen einzelner Ketten zu einem zwei- oder drei-dimensionalen Netzwerk auszeichnen (vgl. Abbildung 1). Die weitumfassende Definition der IUPAC beschreibt MOFs als Koordinationsnetzwerke aufgebaut aus organischen Liganden mit potenziellen Hohlräumen.<sup>1</sup>

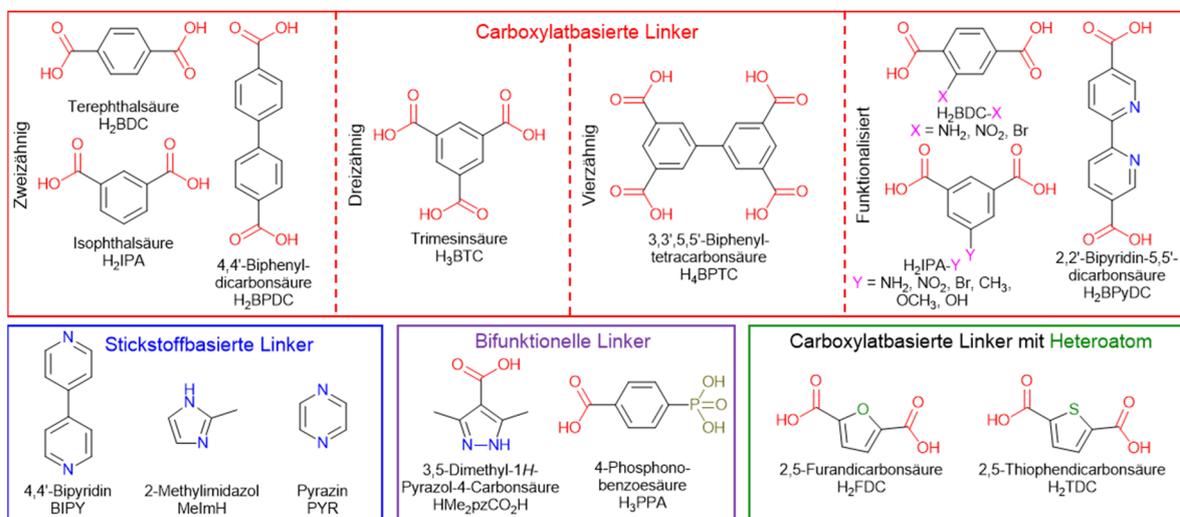
Das Einbringen des Begriffs der „potenziellen Hohlräume“ schließt Materialien mit dynamischer Porosität ein, deren Eigenschaften sich durch äußere Einflüsse, wie beispielsweise Druck, Temperatur und Gastmoleküle, ändern. Das häufig genannte Kriterium der Kristallinität ist, unter Berücksichtigung der dynamischen Systeme, nicht in die Definition mit aufgenommen worden.<sup>1</sup>



**Abbildung 1** Schematische Darstellung der Aufbaumöglichkeiten von Koordinationspolymeren aus Metallionen und multidentaten, verbrückenden Liganden. Nachdruck von Ref. 2 mit Genehmigung, © 2010, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und der Royal Society of Chemistry.

MOFs bestehen aus Metallkationen bzw. Metallsauerstoffclustern, den sog. *secondary building units* (kurz SBUs), die über die verbrückenden organischen Liganden zu Netzwerken verknüpft werden. Hierbei besitzen die Liganden zumindest zwei oder mehrere funktionelle Gruppen (bidentat bzw. multidentat).<sup>2-4</sup>

Aufgrund der verbrückenden Art der eingesetzten Liganden, werden diese auch als „Linker“ bezeichnet. Für die Koordination der Linker an die Metallzentren eignen sich z. B. Carboxylate, Phosphonate oder aber auch freie Elektronenpaare von Stickstoffatomen. Neben der häufigen Verwendung von Linkern mit nur einer Art funktioneller Gruppen werden immer häufiger Linker mit mehreren, unterschiedlichen funktionellen Gruppen eingesetzt (Abbildung 2).<sup>5-7</sup>

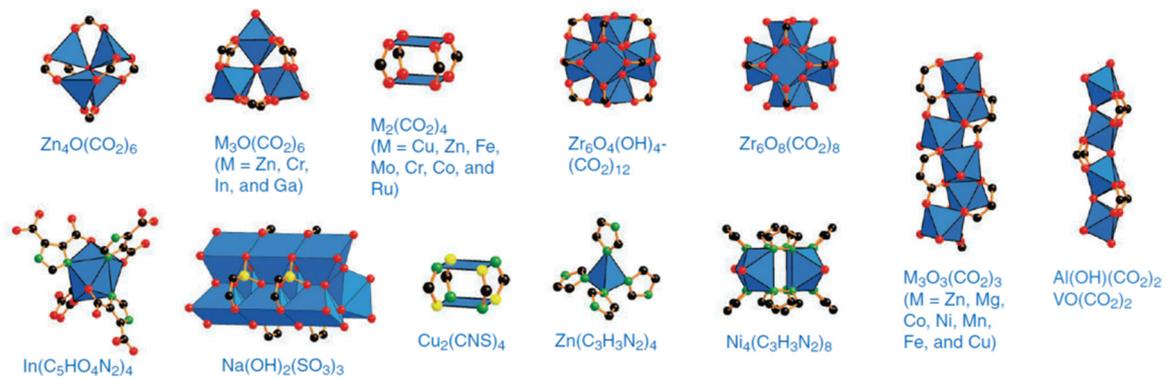


**Abbildung 2** Darstellung typischer Carboxylat- (rot; grün), stickstoffbasierter- (blau) und bifunktionaler-Linker (lila) in der protonierten Form, die in der Synthese von MOFs verwendet werden.

Der Begriff *metal-organic framework* wurde zuerst von Yaghi im Jahr 1995 zur Beschreibung von zwei verschiedenen Koordinationsverbindungen (Cu-BIPY und Co-BTC) verwendet, für die er Cu<sup>2+</sup>-Ionen über 4,4'-Bipyridin (BIPY; bidentat) beziehungsweise Co<sup>2+</sup>-Ionen über 1,3,5-Benzoltricarboxylat (BTC; tridentat) zu mikroporösen 3D-Netzwerken umsetzte.<sup>8,9</sup>

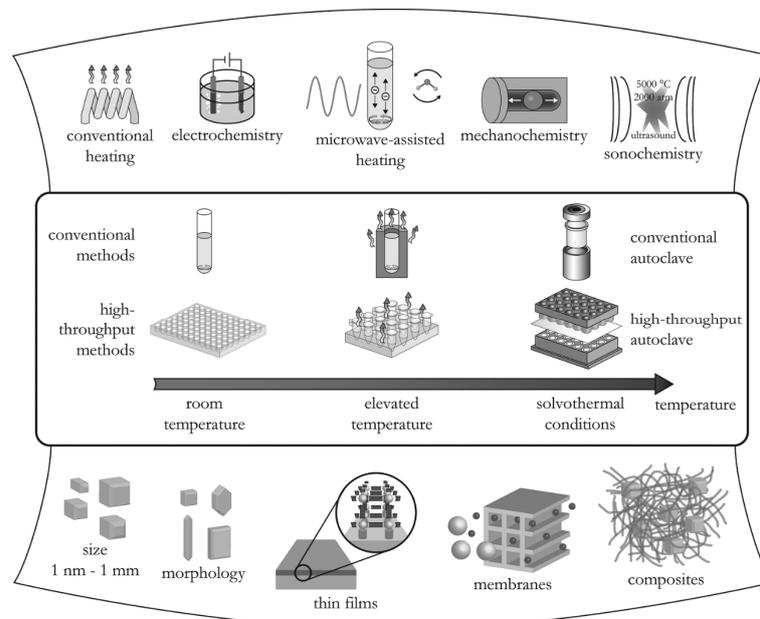
Die Struktur und die resultierenden Eigenschaften des MOFs werden dabei maßgeblich durch die Auswahl des Metallkations, des Linkers und der verwendeten Synthesebedingungen bestimmt.<sup>2,10-13</sup>

Je nach gewähltem Metallkation und Linker sind unterschiedliche SBUs und letztendlich Strukturen des entstehenden Materials möglich. Teilweise besitzen Metallkationen auch mehrere mögliche SBU-Strukturen (Abbildung 3).<sup>14</sup>



**Abbildung 3** Darstellung einiger SBUs, die in verschiedenen MOFs auftreten. Adaptiert von Ref. 14 mit Genehmigung, © 2013, American Association for the Advancement of Science.

Die Wahl der Synthesebedingungen hat großen Einfluss auf das entstehende MOF. Durch die Verwendung unterschiedlicher Metallsalze, Linker (de- oder protonierte-Form), verschiedener Lösungsmittel, und durch die Änderung weiterer Reaktionsparameter (wie z. B. Reaktionstemperatur, -zeit, -art) kann das Produkt maßgeblich beeinflusst werden (z. B. Struktur, Kristallinität und Sorptionseigenschaften). Zudem ist die Optimierung der Synthesebedingungen, bei denen reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden, eine Hauptaufgabe der MOF-Forschung. Neben der Variation der verwendeten Chemikalien kann auch die Art der Synthese geändert werden. Bislang sind verschiedenste Synthesemethoden für MOFs bekannt. Die relevantesten Methoden sind Hydro- bzw. Solvothermal-, Rückfluss-, Mikrowellensynthesen, *Dry-Gel-Conversion* (DGC), Mikrowellen-gestützte-DGC oder Mahlsynthesen (Abbildung 4).<sup>15-23</sup>



**Abbildung 4** Darstellung verschiedener Synthesemethoden (oben), Reaktionstemperaturen und der dazugehörigen Gefäße (mittig) und der möglichen Produkte (unten). Nachdruck von Ref. 16 mit Genehmigung, © 2012, American Chemical Society.

Ein besonderes Beispiel für den Einfluss der Synthesebedingungen auf das Ergebnis der Synthese ist die Herstellung der polymorphen Verbindungen MIL-53<sup>24,25</sup> und MIL-101<sup>26,27</sup> (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*). Beide Polymorphe können aus den gleichen Edukten dargestellt werden, jedoch mit anderen Synthesebedingungen. Während MIL-53 als das thermodynamische Produkt ermittelt wurde, ist MIL-101 das kinetisch bevorzugte.<sup>14,28</sup> Infolgedessen erfordert die Synthese von MIL-53 längere Reaktionszeiten und höhere -temperaturen (220 °C, 3 d; Solvothermalsynthese). Die Synthese von MIL-101 wurde in verschiedenen Methoden bei gleichbleibender bzw. geringer Temperatur und verkürzter Reaktionszeit dargestellt (160 – 220 °C, 8 – 24 h; Solvothermalsynthesen). Ungeachtet der gleichen Edukte besitzen die beiden Polymorphe deutliche Unterschiede in den charakteristischen Eigenschaften. So besitzt MIL-53(Cr) eine BET-Oberfläche von ca. 1000 m<sup>2</sup>/g, während für MIL-101(Cr) BET-Oberflächen von bis zu 4100 m<sup>2</sup>/g beschrieben werden.<sup>14,24,26,29–31</sup>

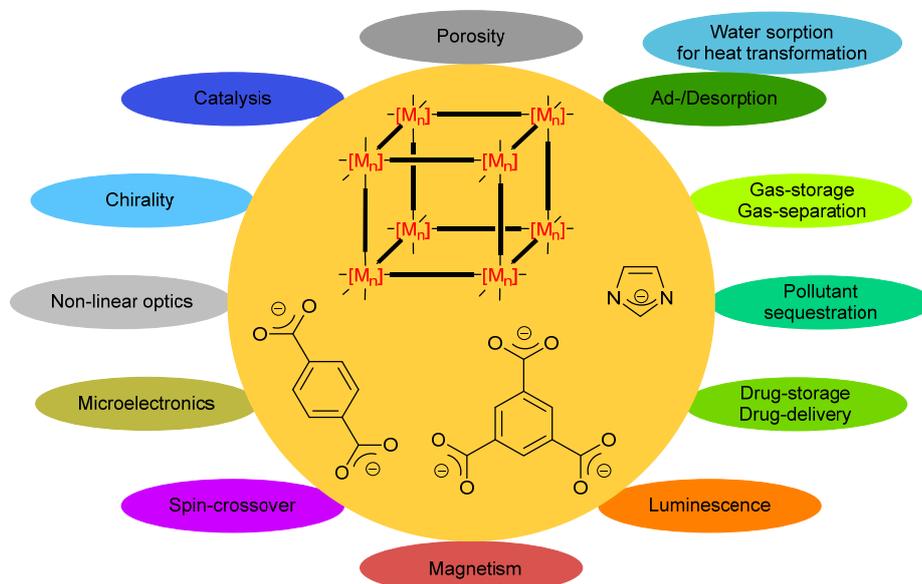
Neben der Variation der Reaktionsbedingungen bzw. der Edukte, ist die Zugabe von weiteren Stoffen zu der Synthese eine zusätzliche Möglichkeit zur Verbesserung der Stabilität, Reproduzierbarkeit und weiterer Eigenschaften des Produktes. Die häufigsten verwendeten Additive gehören zu den Gruppen der Modulatoren oder *Mineralizer*. Als Modulatoren werden monodentate Liganden bezeichnet, welche die gleiche funktionelle Gruppe besitzen, wie der verwendete verbrückende Linker. Hierdurch wird eine Konkurrenz um die freien Koordinationsstellen der Metallkationen geschaffen und die Deprotonierung der Linker verzögert. Daraus folgen eine verlangsamte Nukleation und ein langsames Kristallwachstum. Die monodentaten Liganden werden mit zunehmender Zeit durch Linkermoleküle ausgetauscht. Diese Art der Modulierung ist besonders für Zr- und Hf-MOFs beschrieben.<sup>16,32–34</sup>

Der gebräuchlichste *Mineralizer* ist Fluorwasserstoff (HF), wobei das Fluorid-Anion an die Metallzentren koordiniert. Durch die Zugabe von bestimmten Fluoridkonzentrationen kann die Kristallinität von mehreren MOFs gezielt verbessert werden (MIL-53, MIL-71, MIL-96, MIL-100 und MIL-101). Im Fall von MIL-100 und MIL-101 befinden sich die Fluorid-Ionen als terminale Liganden der trimeren Metallcluster (vgl. M<sub>3</sub>O(CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-SBU in Abbildung 3). Bei MIL-53(Al) sind hingegen alle verknüpfenden OH<sup>-</sup>-Ionen der AlO<sub>6</sub>-Oktaeder gegen F<sup>-</sup> ausgetauscht. Die Wiederholungsformel besteht demnach aus [Al(F)BDC]. Die Zugabe des Mineralisierungsmittels verbessert hierbei die Löslichkeit der Metallkationen durch die Einstellung eines geeigneten pH-Wertes. Zudem wird eine Kontrolle über die Bildungsgeschwindigkeit der Metall-Carboxylat-Bindung gewährleistet.

Weiterhin wird so eine Reversibilität der Vernetzung erreicht, wodurch Fehler im Kristallaufbau behoben werden können.<sup>4,16,35</sup>

Aufgrund ihrer großen Variabilität und der Abstimmbarkeit auf unterschiedliche Anforderungsprofile, lassen sich MOFs in vielen verschiedenen potenziellen Anwendungsgebieten einsetzen. Einige der derzeit in der Untersuchung befindlichen Anwendungen sind in Abbildung 5 aufgezeigt.

Die Verwendung von MOFs als heterogene Katalysatoren beruht auf dem Vorteil eines leicht abtrennbaren (heterogenen) Katalysators mit einer, aufgrund der Oberfläche, hohen Anzahl an katalytisch aktiven Zentren auf kleinem Raum. Bei diesen Zentren kann es sich um die jeweiligen Metallkationen bzw. -cluster oder eine weitere funktionelle Gruppe handeln.<sup>2,36-38</sup>



**Abbildung 5** Außen: Potenzielle Anwendungsgebiete von MOFs; innen: Prototypische Linkermoleküle und schematische Darstellung eines MOF-Aufbaus. Adaptiert von Ref. 39 mit Genehmigung, © 2012, Royal Society of Chemistry.

Die potenzielle Porosität ist durch die Sorption von Gastmolekülen in die Poren ein Bestandteil aktueller und zukünftiger Forschung. Die hierbei verwendeten Überbegriffe Ad- und Desorption umfassen viele Teilbereiche, wie z. B. die Gasspeicherung, die Gastrennung und die Medikamentenspeicherung sowie -abgabe. Diese Teilbereiche beruhen auf der gezielten Ad- und anschließenden Desorption von bestimmten Stoffen bzw. Molekülen in oder aus porösen Materialien.<sup>2</sup>

Bei der Gastrennung werden zum Beispiel verschiedenen Stoffe unterschiedlich lang von dem verwendeten MOF adsorbiert. Die Länge der Adsorption hängt hierbei von der Stärke der zugrundeliegenden Wechselwirkungen ab. Dieses Prinzip macht man sich in sog. *Mixed-Matrix-Membranen* zunutze (MMM). Sie bestehen aus einer Polymermatrix, in die

MOFs als Füllstoffe eingebaut wurden. MOF-Partikel nehmen Einfluss auf die Permeabilität und die Selektivität der erhaltenen Membranen.<sup>2,39-41</sup>

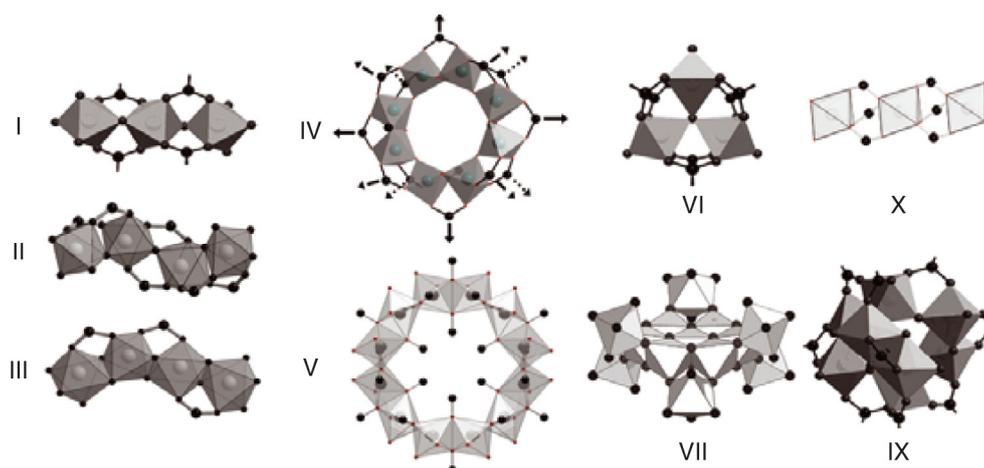
Bei der Medikamentenspeicherung und späteren -abgabe wird versucht den sog. „*Burst-Effect*“ zu unterdrücken, bei dem das gesamte Medikament innerhalb von kürzester Zeit dem Organismus zugeführt werden würde. Durch die Verwendung von porösen Materialien als Adsorbentien und der nachfolgenden verzögerten Abgabe des Medikamentes, kann eine gezielte und stetige Abgabe erreicht werden.<sup>2,42-44</sup>

Ein weiteres Anwendungsgebiet, welches auf der Ad- und die Desorption von Gastmolekülen basiert, ist die Verwendung von MOFs in thermisch angetriebenen Adsorptionskühlern oder Adsorptionswärmepumpen (AHP). Diese Arten der Klimatisierung zählen damit zu den Adsorptionswärmetransformations-Prozessen (AHT), welche jeweils als Heiz- oder Kühlmethode verwendet werden können. Dieses Themengebiet wird in Kapitel 1.4 eingehender beschrieben.<sup>45</sup>

### **1.1.1 Aluminium-basierte MOFs**

Die Verwendung von Aluminium-Ionen ( $\text{Al}^{3+}$ ) als Metallkationen für die Synthese von MOFs hat in den vergangenen Jahren an Bedeutung gewonnen. Aluminium wird generell als unbedenklich eingestuft, allerdings wird eine potenzielle Verbindung zu Alzheimererkrankungen diskutiert. Stand aktueller Forschungen scheint die festgestellte Aluminiumanreicherung in Gehirnzellen eher ein Symptom als die Ursache der Erkrankung zu sein, weshalb Aluminium-haltige Verbindungen weiter häufig Verwendung finden. Die Eignung für die Darstellung von MOFs ist auf eine gute thermische sowie chemische Stabilität, dem niedrigen Preis der Edukte und der Vielzahl an möglichen Strukturen zurückzuführen.<sup>46-50</sup>

Aufgrund der hohen Oxophilie der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen bestehen Al-MOFs zumeist aus Al-O-Bindungen, wobei die einzelnen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Bei der Synthese von MOFs werden die  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder miteinander unter der Ausbildung unterschiedlicher SBUs verknüpft (Abbildung 6).<sup>4,35,51-53</sup>



**Abbildung 6** Darstellung literaturbekannter SBUs von Al-MOFs. Im Fall von I, II, III, VII und X sind nur Bestandteile der 1D-Baueinheiten dargestellt. Nachdruck von Ref. 51 mit Genehmigung, © 2014, John Wiley & Sons.

Im Vergleich zu MOFs mit zweiwertigen Metallkationen besitzen Al-MOFs durch die erhöhte Ladung eine höhere Stabilität, was auf den kleineren Kationenradius, die höhere Ladung und die höhere Azidität zurückzuführen ist. Hierdurch resultiert eine stärkere Bindung mit den organischen Linkern.<sup>4</sup> Die hohe Ladung und der kleine Ionenradius von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ( $0,675 \text{ \AA}$ ) bewirken einerseits die außerordentliche Stabilität, andererseits allerdings auch die geringe Anzahl von Al-MOFs. Vorteilhaft für spätere Anwendungen ist, dass für viele Al-MOFs die Zersetzung im wässrigen Milieu kinetisch gehindert ist.<sup>51</sup> Gleichzeitig begünstigen diese Eigenschaften die Bildung mikrokristalliner Pulver, wodurch eine Strukturaufklärung durch Einkristallstrukturanalysen deutlich erschwert wird. Ein von Canossa *et al.* postulierter Ansatz, die Kristallinität zu verbessern und die Partikel zu vergrößern, könnte zu einer Syntheseoptimierung bereits bekannter Al-MOFs führen. Canossa *et al.* verwendeten dafür Oxalsäure als Modulator in verschiedenen Konzentrationen und konnte so die Partikelgröße teils deutlich steigern.<sup>54</sup>

Die Synthese von Al-MOFs wird hauptsächlich in basischen wässrigen Lösungen durchgeführt. Hierbei wird in einem Autoklaven unter solvothermalen Bedingungen der Reaktionsansatz auf  $120 - 220 \text{ °C}$  erhitzt und die Temperatur für mehrere Tage gehalten. In weiteren Synthesemethoden wurden Al-MOFs bereits erfolgreich durch Rückfluss-, Mikrowellensynthesen, *Dry-Gel-Conversion* (DGC) und Mikrowellen-gestützten-DGC oder Mahlsynthesen, Sprühtrocknung oder Ultraschallsynthesen hergestellt.<sup>16,35,51</sup>

Eine Schwierigkeit bei der Synthese von Al-MOFs ist das Entstehen unterschiedlicher kristalliner Phasen durch geringfügige Änderungen der Edukte bzw. Reaktionsbedingungen. Dies führt zu einer teils schlechten Reproduzierbarkeit, insbesondere für das *Up-* oder *Downscaling* von bekannten Synthesemethoden. Eine

Möglichkeit diese Probleme zu umgehen ist die Durchführung von sog. Hochdurchsatzmethoden, bei denen mehrere Syntheseansätze mit unterschiedlichen Parametern parallel durchgeführt werden, um die optimalen Synthesebedingungen zu identifizieren.<sup>16,55</sup>

Zu den neuesten Entwicklungen zählen kontinuierliche Synthesen: durch den Einsatz von Extrudern<sup>56</sup> oder *Flow*-Reaktoren<sup>57-59</sup> können große Mengen vom Produkt innerhalb relativ kurzer Zeit hergestellt werden. Hierbei gehören einige Al-MOFs mit zu den geeignetsten Kandidaten für eine letztliche industrielle Anwendung, da sie bei geringen Temperaturen mit kostengünstigen und nicht korrosiven Edukten herzustellen sind.<sup>35</sup>

Einige literaturbekannte und für diese Arbeit relevante Al-MOFs sind CAU-10-H<sup>60</sup>, MIL-160<sup>61</sup>, MIL-53-TDC<sup>62</sup> und CAU-23.<sup>63</sup> Im Fall von CAU-10-H und MIL-160 handelt es sich um isostrukturelle MOFs, die sich lediglich im eingebauten Linker unterscheiden. So wird bei der Synthese von CAU-10-H H<sub>2</sub>IPA (Isophthalsäure) und für MIL-160 H<sub>2</sub>FDC (2,5-Furandicarbonsäure) verwendet. Die Struktur der beiden MOFs besteht aus *cis*-eckenverknüpften AlO<sub>6</sub>-Oktaedern, welche über die Linkermoleküle zu einem 3D-Netzwerk verknüpft werden. MIL-53-TDC besteht aus *trans*-eckenverknüpften AlO<sub>6</sub>-Oktaedern, wobei die Ketten durch TDC (2,5-Thiophendicarboxylat) miteinander verknüpft werden. CAU-23 ist ein Polymorph von MIL-53-TDC und unterscheidet sich lediglich in der Verknüpfung der AlO<sub>6</sub>-Oktaeder. Die Ketten bestehen in diesem Fall aus alternierenden *cis*- und *trans*-verknüpften Sektionen, wobei eine Sektion jeweils aus vier aufeinanderfolgenden *cis*- bzw. *trans*-verknüpften Oktaedern besteht.<sup>63</sup>

Die genannten MOFs zeichnen sich durch eine besondere Wasserstabilität aus und zeigen vorteilhafte Eigenschaften für die Verwendung in AHT-Prozessen.<sup>61,63-69</sup> Das Thema der Wärmetransformation unter Verwendung von MOFs als Adsorbens wird nähergehend in Kapitel 1.4 beschrieben.

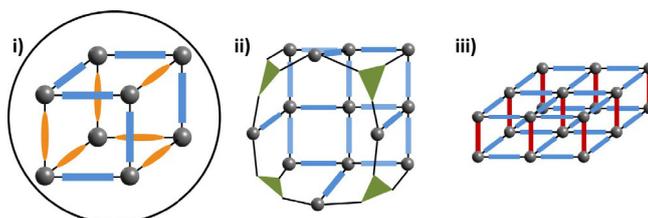
## 1.2 Mixed-Linker-MOFs

Der Einbau von verschiedenen Linkern oder Metall-Ionen in ein MOF erhielt verschiedene Oberbegriffe wie z. B. *Mixed-Linker*-, *Mixed-Metal*-, MIX-, *Mixed-Components*- (MC-MOFs) und *Multivariate*-MOFs (MTV-MOFs).<sup>70,71</sup>

Die Verwendung von mehreren Linkern ist dabei ein weiterer Ansatz, um die Eigenschaften von MOFs zu verändern und gezielt auf bestimmte Anwendungen hin abzustimmen. Dem Begriff „*Mixed-Linker*“ fehlt jedoch eine allgemeingültige Definition.

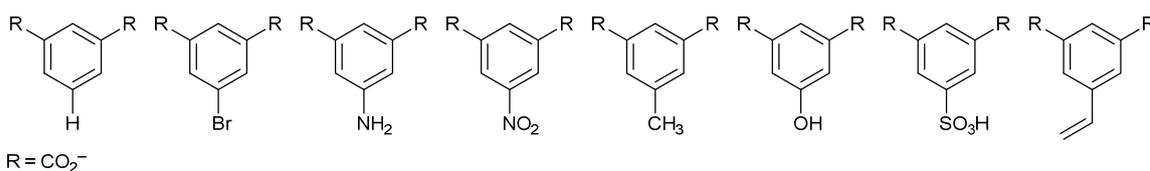
Alle MOFs mit zwei oder mehr Linkern können als *Mixed-Linker*-MOFs bezeichnet werden.<sup>72</sup>

In Abbildung 7 sind schematisch Strukturtypen aufgetragen, die in der Literatur mit dem Begriff „*Mixed-Linker*“ beschrieben wurden. Bei i) handelt es sich um MOFs, die aus zwei oder mehr Linkern aufgebaut sind, die jedoch in Konnektivität und funktionelle Gruppen gleich sind (*isostructural-Mixed-Linker*). Der zweite Typ (ii) beschreibt MOFs, bei denen die Linker unterschiedliche Konnektivitäten besitzen. Der dritte Fall (iii) fasst MOFs zusammen, die aus Linkern aufgebaut sind, deren koordinierende Gruppen unterschiedlich sind und/oder die bestimmte Positionen in dem Netzwerk einnehmen.<sup>72-74</sup>



**Abbildung 7** Schematische Darstellung verschiedener „*Mixed-Linker*“-Materialien. Nachdruck von Ref. 72 mit Genehmigung, © 2019, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Der für diese Arbeit relevante Typ i) ist zum Beispiel durch die gezielte Funktionalisierung eines Linkers zu erwarten. Literaturbekannte Beispiele hierfür sind unter anderem Derivate von CAU-10, wobei die Linkermoleküle (IPA) teilweise an der 5-Position eine funktionelle Gruppe besitzen (Abbildung 8). Infolge der partiellen Funktionalisierung des Linkers konnten verschiedene Eigenschaften (z. B. der Gassorption) der MOFs verändert werden.<sup>50,75,76</sup>



**Abbildung 8** Für die Synthese von *Mixed-Linker*-CAU-10-MOFs verwendete Linker, welche sich in der funktionellen Gruppe an der 5-Position unterscheiden.<sup>50,75,76</sup>

Eine Veröffentlichung von Cornelio *et al.* beschreibt die Synthese eines Typ ii) *Mixed-Linker*-MOFs. Hierbei wurden bis zu drei unterschiedlich fluoreszierende bi- oder tridentate Linker in das Netzwerk eingebaut. Durch eine genaue Abstimmung der Linkerverhältnisse zueinander war die Herstellung von MOFs mit gezielter Farbemission (blau, gelb und weiß) möglich.<sup>77</sup>

Für den dritten Typ lassen sich MOFs mit säulenverknüpften Schichtstrukturen als Beispiel heranzuführen. Sie bestehen hauptsächlich aus 2D-Netzwerken, welche durch die Zugabe eines Co-Liganden zu einem 3D-Netzwerk verknüpft werden. Als Co-Ligand wird dabei meist ein Linker mit einer unterschiedlichen Koordinationsgruppe eingesetzt. Bei 2D-

Carboxylat-Netzwerken werden häufig *N*-heterocyclische Verbindungen verwendet, wobei die 2D-Netzwerke über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome verknüpft werden.<sup>74</sup>

Die Synthese von *Mixed-Linker*-MOFs kann nach unterschiedlichen Synthesestrategien erfolgen. Die gewünschten Linker können in unterschiedlichen Syntheseschritten zum Reaktionsansatz hinzugegeben werden oder aber gleichzeitig in einer Eintopfsynthese vorgelegt werden. Des Weiteren können, abhängig von den gewählten Synthesebedingungen bzw. Edukten, bei den jeweiligen Synthesestrategien unterschiedliche strukturelle Anordnungen erhalten werden. Die Vorgehensweisen können in drei verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Bei der ersten Strategie werden beide Linker in der Synthese vorgelegt, als Produkte können hierbei idealerweise MOFs mit einer zufälligen statistischen (*Solid-Solution*) Verteilung entstehen. Allerdings sind Domänenbildung der einzelnen Linker in einem Netzwerk, der bevorzugte Einbau eines Linkers oder aber *Core-Shell*-Komposite bei diesem Ansatz möglich.<sup>72</sup>

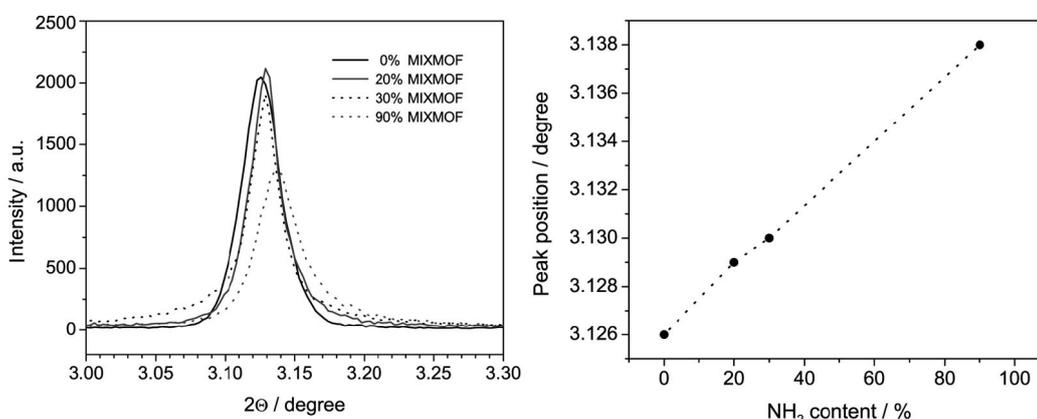
Für zwei weitere Strategien wird zunächst ein Netzwerk mit Linker A hergestellt und anschließend weitere Syntheseschritte durchgeführt. Für den Fall, dass das Netzwerk Fehlstellen aufweist, können diese im nächsten Schritt mit Linker B aufgefüllt werden.<sup>72</sup>

Das hergestellte Netzwerk kann aber auch abhängig von den weiteren Syntheseschritten, z. B. Zugabe in eine MOF-Synthese (Metall und Linker B), einer *post-synthetische* Modifikation oder durch Linkeraustausch zu unterschiedlichen Produkten umgesetzt werden. So können *Core-Shell*-Komposite, MOF-Domänen aber auch *Solid-Solution*-Verteilungen entstehen.<sup>72</sup>

Ein gravierender Nachteil bei der Synthese von *Mixed-Linker*-MOFs ist die ungewisse Struktur der hergestellten Produkte. Die Bestimmung, welche Linkerverteilung in dem Produkt vorliegt, ist nur mit erheblichem Aufwand möglich. Aus diesem Grund wird in vielen Publikationen die Struktur nicht näher beschrieben. Die Standardcharakterisierungsmethoden von MOFs, wie z. B. die Aufnahme von PXRDs, N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen, IR-Spektren und TGAs können lediglich einen qualitativen Hinweis auf den Einbau von verschiedenen Linkern geben. Zusätzliche Charakterisierungsmethoden wie z. B. XPS, Festkörper-NMR und Einkristallstrukturanalysen könnten weitergehende Strukturinformationen liefern.<sup>72,73,78</sup>

Während durch ein Zersetzungs-<sup>1</sup>H-NMR die Anteile der verschiedenen Linker bestimmbar sind,<sup>70,79</sup> kann durch Festkörper-NMR in Verbindung mit DFT bzw. Monte-Carlo-Berechnungen die Anordnung im Nanometermaßstab bestimmt werden.<sup>72,80,81</sup>

Liegt aufgrund des Einbaus der verschiedenen Linker eine ausreichend große Änderung der Zellparameter vor, kann die Bildung eines *Mixed-Linker*-MOFs mithilfe von hochauflösenden PXRD-Messungen nachgewiesen werden. Die Reflexe isostruktureller MOFs ähneln sich in Lage und Intensität, variieren jedoch geringfügig durch unterschiedliche Zellvolumina. Bei einer zufälligen Verteilung der verwendeten Linker im MOF sollten die Reflexe abhängig von dem erhaltenen Linkerverhältnis einen *Shift* des Reflexes im Vergleich zu den *Single-Linker*-MOFs zeigen (Abbildung 9).<sup>72,82</sup> Hierbei folgen die Ergebnisse häufig der Vegard'schen Regel die besagt, dass bei Substitutionskristallen die Gitterkonstante linear zu dem Substitutionsverhältnis ist. Der Begriff *Solid-Solution* beschreibt in diesem Zusammenhang die gleichmäßige Verteilung des Substituenten in dem ganzen Netzwerk. Bei einer ungleich verteilten Substitution würde man zwei unterschiedliche Reflexe erwarten, die nebeneinander vorliegen.<sup>83,84</sup>



**Abbildung 9** Links: PXRDs verschiedener MOFs mit unterschiedlichen Anteilen der eingesetzten Linker (BDC : BDC-NH<sub>2</sub>). Verschiebung des Reflexes durch höheren Anteil des anderen Linkers. Rechts: Auftragung der Reflexposition gegen den Anteil des NH<sub>2</sub>-Linkers. Nachdruck von Ref. 82 mit Genehmigung, © 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

In der Literatur gibt es viele verschiedene Beispiele, bei denen erfolgreich unterschiedliche Eigenschaften variiert und teils verbessert werden konnten. So konnte u. a. die Stabilität<sup>85,86</sup> erhöht, die Affinität<sup>87</sup> und die Selektivität<sup>88</sup> zu gewünschten Gasen verbessert werden.<sup>71</sup> Untersuchungen an Katalysen mit *Mixed-Linker*-MOFs stellen den größten Anteil an Veröffentlichungen, wobei durch die Wahl der Linker auch eine gezielte katalytische Funktion in das MOF eingebracht werden kann.<sup>72,78,89–92</sup> Die verbesserten Eigenschaften der *Mixed-Linker*-MOFs können auf synergistische Effekte oder die Verteilung von hochaktiven Zentren im MOF zurückgeführt werden.<sup>72,89,93</sup>

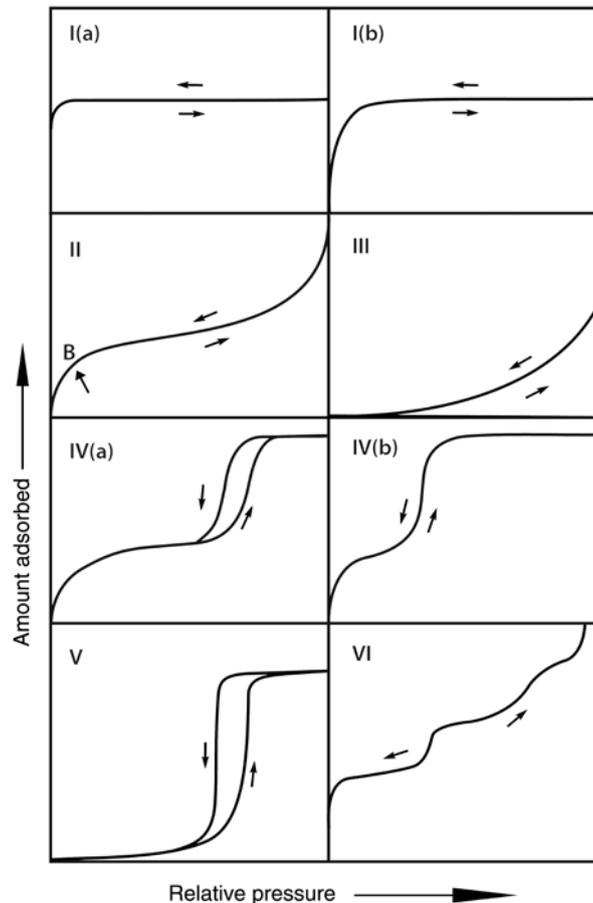
Zhang *et al.* konnte durch den teilweisen Austausch von 2-Methylimidazolot gegen 3-Methyltriazolat die Wassersorptionseigenschaften von MAF-4 bis MAF-7 gezielt variieren. Jedoch konnten die Materialien mit zunehmenden 3-Methyltriazolat-Anteil nicht vollständig regeneriert werden.<sup>94</sup>

### 1.3 Gassorption mit MOFs als Adsorbens

Aufgrund der meist hohen Oberfläche von MOFs, eignen sie sich besonders gut für die Sorption von Gasen. Die Messung von Gassorptionsisothermen ist unterdessen zu einer Standardcharakterisierung von MOFs geworden. Anhand der Messung von N<sub>2</sub>- bzw. Ar-Sorptionsisothermen bei den Siedepunkten des jeweiligen Gases (Adsorptiv, N<sub>2</sub>: 77 K; Ar: 87 K), lassen sich mit der BET-Theorie (Brunauer-Emmett-Teller) die Oberfläche der MOFs berechnen. Die Sorption der Gase erfolgt hierbei über eine schwache Physisorption des Adsorptivs an dem Adsorbens unter der Bildung einer Adsorbat-Schicht.<sup>95</sup> Die zugrunde liegende Wechselwirkung sind Van-der-Waals-Kräfte, dagegen sind Dipol- bzw. Quadrupolmomente des Adsorptivs zu unterdrücken. Aus diesem Grund ist die Verwendung von Ar als Adsorptiv zu bevorzugen, da es im Gegensatz zu N<sub>2</sub> kein Quadrupolmoment besitzt.<sup>96</sup> Aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens ist die Adsorption reversibel und lässt sich durch Änderung der Bedingungen wieder aufheben.

Die Sorptionsisothermen weisen materialspezifische Eigenschaften auf. Die Auswertung und Einordnung der Isothermen wird nach der Empfehlung der IUPAC durchgeführt und basiert auf den Arbeiten von Irving Langmuir.<sup>95,97</sup>

Insgesamt wird aktuell zwischen sechs verschiedenen Isothermentypen (Abbildung 10) und fünf verschiedenen Hysteresetypen (Abbildung 11) unterschieden. Bei der Aufnahme von Desorptionsisothermen wird neben der vollständig reversiblen Desorption auch teilweise eine Verzögerung beobachtet. Dies wird in den Sorptionsisothermen als Abweichung der Desorptions- von der Adsorptionsisotherme beobachtet und als Hysterese bezeichnet.



**Abbildung 10** Darstellung der verschiedenen Isothermentypen nach der IUPAC. Nachdruck von Ref. 95 mit Genehmigung, © 2015, De Gruyter, IUPAC.

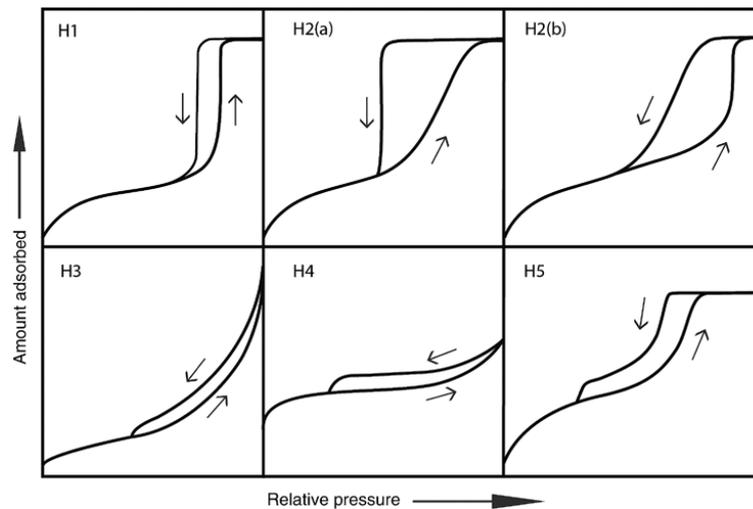
Die Sorptionsisothermen hängen stark von den strukturellen Eigenschaften und den Porengrößen der porösen Materialien ab. Die IUPAC definierte drei verschiedene Größenbereiche für Poren. Poren mit einem Durchmesser  $<2$  nm sind dem mikroporösen Bereich (z. B. Aktivkohle und Zeolithe) zugeordnet. Durchmesser zwischen 2 – 50 nm werden als Mesoporen bezeichnet, Poren mit einem Durchmesser  $>50$  nm gehören zu dem makroporösen Bereich.<sup>95</sup> MOFs sind meist mikroporös, allerdings sind auch Mesoporen häufig vorhanden.<sup>4</sup>

Die verschiedenen Isothermentypen spiegeln unterschiedliche Eigenschaften der porösen Materialien wider. Typ I-Isothermen weisen auf eine Mikroporosität hin, Typ II, III und VI stehen für makro- oder nichtporöse Materialien und Mesoporen ergeben vorwiegend Typ IV und V-Isothermen. Die einzelnen Typen kommen hierbei von unterschiedlichen Aufnahmeschritten bei der Adsorption des jeweiligen Adsorptivs.<sup>4</sup>

**Typ I(a)**-Isothermen werden von Materialien erhalten, die eine Porengröße  $<1$  nm aufweisen, während **Typ I(b)** bei Poren im Bereich von 1 – 2.5 nm auftritt. Diese Isothermen treten bei Stoffen auf, welche eine geringe äußere Oberfläche besitzen. Die Aufnahmekapazität des Materials ist hierbei abhängig von dem zugänglichen

Mikroporenvolumen und nicht der inneren Oberfläche. Der steile Anstieg bei niedrigem relativen Druck zeigt eine sehr frühe Mikroporenfüllung des Materials an, welche auf verstärkte Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen bei sehr kleinen Poren zurückzuführen ist. Bei **Typ II**-Isothermen bildet sich zunächst bei niedrigem Partialdruck eine Monolage aus, welche später in Multilagen übergeht. Die weitergehende Ausbildung der Multilagen findet bei hohen Partialdrücken ungehindert statt. Der Anfang des nahezu linearen Bereichs in der Mitte zeigt die vollständige Ausbildung der Monolage an. Der Übergang von Mono- zu Multilagen kann jedoch bereits bei nicht beendeter Monolagenbildung beginnen, sodass kein linearer Bereich erhalten wird. Materialien mit **Typ III**-Isothermen zeigen dagegen keine Monolagenausbildung, was auf geringe Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die spätere Aufnahme erfolgt in Clustern an bevorzugten Adsorptionsstellen und ist, im Unterschied zu Typ II-Isothermen, endlich. **Typ IV(a)** und **(b)**-Isothermen stammen von mesoporösen Materialien und zeigen zu Beginn, ähnlich zu Typ II-Isothermen, die Bildung einer Adsorbat-Monolage gefolgt von einer Porenkondensation bei höherem Partialdruck. Der Unterschied zwischen Typ IV(a) und (b) ist das Auftreten einer Hysterese in der Desorptionsisotherme. Die Hysterese bildet sich aus, wenn die Poren eine gewisse Größe überschreiten (a) und in den Poren eine irreversible Kapillarkondensation stattgefunden hat. Bei kleineren Poren (b) entfällt die Hysterese. Die kritische Porengröße für die Kapillarkondensation ist dabei abhängig von dem jeweiligen Adsorptiv und der Temperatur. Im Unterschied zu Typ II-Isothermen zeigen die Isothermen eine Sättigung bei vollständiger Porenfüllung. **Typ V**-Isothermen werden häufig bei Wassersorptionen an hydrophoben mikro- bzw. mesoporösen Materialien erhalten. Hierbei zeigt sich zu Beginn, analog zu Typ III-Isothermen, eine geringe Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkung und somit eine geringe Aufnahme. Bei höheren relativen Drücken findet eine Clusterbildung und eine anschließende Porenfüllung statt. Abhängig von den Porengrößen kann auch hier eine Kapillarkondensation stattfinden, die zu einer großen Hysterese in der Desorption führt. Abschließend sind **Typ VI**-Isothermen durch die schichtweise Ausbildung von Mono- und anschließende Ausbildung von Multilagen auf einem nicht-porösen aber homogenen Material zu erklären.<sup>95</sup>

Die Hysterese tritt bei Isothermentypen (Typ II, IV und V) auf, bei denen die Form maßgeblich von Kapillarkondensation in den Poren bestimmt wird. Die Einteilung der Typen erfolgt erneut nach den Vorgaben der IUPAC (Abbildung 11).<sup>95</sup>



**Abbildung 11** Darstellung der verschiedenen Hysteresetypen nach der IUPAC. Nachdruck von Ref. 95 mit Genehmigung, © 2015, De Gruyter, IUPAC.

**Typ H1**-Hysteresen werden bei Materialien erhalten, die Mesoporen mit einer kleinen Porengrößenverteilung besitzen. Die Ad- und die Desorption zeigen beide steile Verläufe und sind in einem relativ engen Druckbereich, was ein Hinweis auf eine verzögerte Adsorption ist. Bei **Typ H2 (a und b)** handelt es sich um Hysteresen, die maßgeblich auf Netzwerkeffekte zurückgehen. Die Desorption wird hierbei durch blockierte Poren oder Kavitation verzögert. Der Unterschied zwischen den beiden Untertypen ist mit einer unterschiedlichen Porenweitenverteilung zu erklären, welche in (a) kleiner als bei (b) ist. **Typ H3**-Hysteresen sind bei Typ II-Isothermen zu finden. Die Desorptionsisotherme schließt erst bei dem Partialdruck, der für die Ausbildung von Kavitationen erforderlich ist. Dieser Typ der Hysteresen tritt vorwiegend bei nicht-porösen, plättchenähnlichen Aggregaten und bei makroporösen Materialien auf, bei denen nicht vollständig gefüllte Poren vorliegen. **Typ H4**-Hysteresen weisen Ähnlichkeiten zu Typ H3 auf, wobei das Adsorbens einen mikroporösen Anteil aufweist und somit die Adsorption eine Mischung aus Typ I- und Typ II-Isotherme ist. Hysteresen des **Typ H5** sind sehr selten und treten nur bei Adsorbentien auf, die mesoporös sind und offene sowie teilweise blockierte Poren besitzen.

### 1.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode

Die BET-Theorie ist benannt nach S. Brunauer, P. H. Emmet und E. Teller, die diese Methode im Jahr 1938 entwickelten.<sup>98</sup> Anhand dieser Theorie ist es möglich die spezifische Oberfläche für nicht-, meso- und makroporöse Materialien (z. B. bei Typ II- und Typ IV(a)-Isothermen) zu bestimmen. Die BET-Theorie macht dabei ähnliche Annahmen wie das Modell von Langmuir, allerdings wird das Auftreten von Multilagenn berücksichtigt. Das

Langmuir-Modell basiert auf einer starken, kurzen Bindung auf einer homogenen Oberfläche. Zwischen dem Adsorbat gibt es keine weiteren Wechselwirkungen und die Sorption führt lediglich zu einer Monolage. Die Adsorptionsenthalpie liegt bei 50 – 500 kJ/mol und ist somit im Bereich der Chemisorption. Das BET-Modell hingegen basiert auf der schwächeren Physisorption durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen (Adsorptionsenthalpie: 5 – 50 kJ/mol) an einer homogenen Oberfläche. Zunächst bildet sich hierbei eine Monolage des Adsorptivs an freien Adsorptionsstellen des Adsorbens aus. Hierbei gibt es keine bevorzugten Stellen für die Adsorption. Die Wechselwirkung des Adsorbens findet jedoch nur mit der Monolage statt und gibt eine spezifische Adsorptionsenthalpie. Die adsorbierten Teilchen können anschließend als Adsorptionsstellen für weitere Gasmoleküle dienen und somit zu der Ausbildung von Multilagen führen. Die Adsorptionsenthalpie der weiteren Lagen entspricht der Verdampfungsenthalpie des jeweiligen Gases.<sup>4,95,96,98</sup>

Die Berechnung der Oberfläche erfolgt nach der BET-Gleichung, bei der ein linearer Zusammenhang zwischen spezifischer Aufnahmekapazität  $n$ , beim Relativdruck  $p/p_0$  und der spezifischen Monolagenkapazität  $n_m$  hergestellt wird. Die  $C$ -Konstante ist ein Parameter für die Energie der Monolagenadsorption und muss positiv sein. Der Wert der  $C$ -Konstante sollte im Bereich zwischen 2 – 150 liegen.<sup>95</sup>

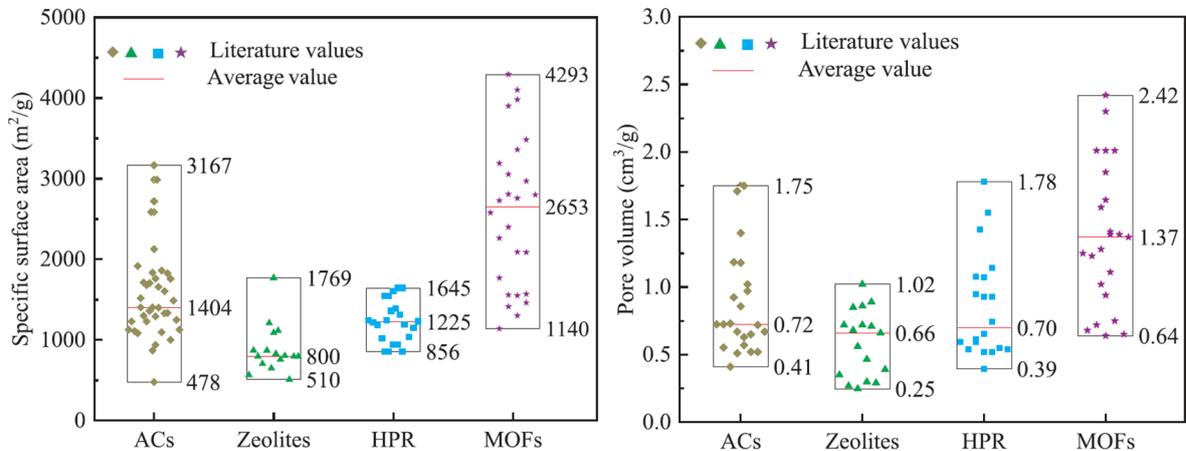
$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Durch die Auftragung des BET-Plots,  $(p/p_0)/n(1-p/p_0)$  gegen den Relativdruck  $p/p_0$ , kann im linearen Bereich der Auftragung (meist zwischen 0.05 – 0.30  $p/p_0$ ) der Parameter der spezifischen Monolagenkapazität  $n_m$  entnommen werden. Mithilfe der ermittelten Monolagenkapazität  $n_m$ , der Querschnittsfläche des verwendeten Gases  $\sigma_m$ , der Avogadrokonstante  $L$  und der Masse des Adsorbens  $m$  lässt sich die BET-Oberfläche  $a_s(BET)$  berechnen.<sup>95</sup>

$$a_s(BET) = \frac{n_m \cdot L \cdot \sigma_m}{m}$$

Obwohl MOFs hauptsächlich aus Mikro- und Mesoporen bestehen, wird die BET-Methode für die Oberflächenbestimmung verwendet. Der Einsatz für mikroporöse Materialien wurde in der Literatur mehrfach in Frage gestellt und auf Korrektheit untersucht. In Ermangelung einer geeigneteren Methode ist die Bestimmung der BET-Oberfläche als Vergleich akzeptabel. Die ermittelte Oberfläche kann jedoch nicht als realistischer Wert angesehen werden, vielmehr ist von einer „scheinbaren“ Oberfläche auszugehen.<sup>4,95,96,99,100</sup>

Die BET-Methode liefert für MOFs im Durchschnitt  $\sim 2650 \text{ m}^2/\text{g}$  und damit deutlich höhere Werte als für vergleichbare poröse Materialien, wie z. B. Zeolithe ( $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und Aktivkohlen ( $\sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Abbildung 12).<sup>101</sup>



**Abbildung 12** Vergleich der Sorptionseigenschaften verschiedener poröser Materialien. Grafik adaptiert von Ref. 101 mit Genehmigung, © 2020, Elsevier.

Im Jahr 2018 wurde der Rekord der höchsten BET-Oberfläche von Kaskel und Mitarbeitern aufgestellt. Das hergestellte DUT-60 weist mit  $7839 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem Porenvolumen von  $5.02 \text{ cm}^3/\text{g}$  die bislang höchste BET-Oberfläche auf und ist somit bedeutend poröser als andere Materialien.<sup>102</sup> Die theoretisch höchste BET-Oberfläche liegt laut Farha *et al* bei  $14600 \text{ m}^2/\text{g}$ , jedoch gibt es mehrere Schwierigkeiten eine so hohe Oberfläche zu erreichen. So sind die optimalen Synthesebedingungen und die anschließende Aktivierungsprozedur nur sehr schwer zu identifizieren.<sup>103</sup> Solch hohe Oberflächen werden meist durch größere Porenradien erreicht, die für die Wärmetransformation durch das Auftreten von Kapillarkondensation eher nachteilig sind.<sup>4,105,106</sup>

### 1.3.2 Wassersorption an porösen Materialien

Die Wassersorption an wasserstabilen porösen Materialien erfolgt nach drei verschiedenen Mechanismen.<sup>104</sup>

1. Die Chemisorption von Wassermolekülen an freien Metallkoordinationsstellen (*open metal sites*) bei niedrigen Partialdrücken.
2. Cluster- oder Lagenbildung in den Poren (reversibel).
3. Kontinuierliche Porenfüllung (reversibel) oder Kapillarkondensation (irreversibel) abhängig von der Porengröße des Adsorbens.

Die Form der H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen hängt dabei stark von der Hydrophilie des verwendeten Linkers und den Porengrößen des jeweiligen wasserstabilen Materials ab. Im Allgemeinen zeigen „hydrophile“ MOFs mit einem Porendurchmesser  $< 20 \text{ \AA}$  eine sigmoidale H<sub>2</sub>O-Sorptionsisotherme (S-förmige, IUPAC: Typ V), es sei denn, Adsorption

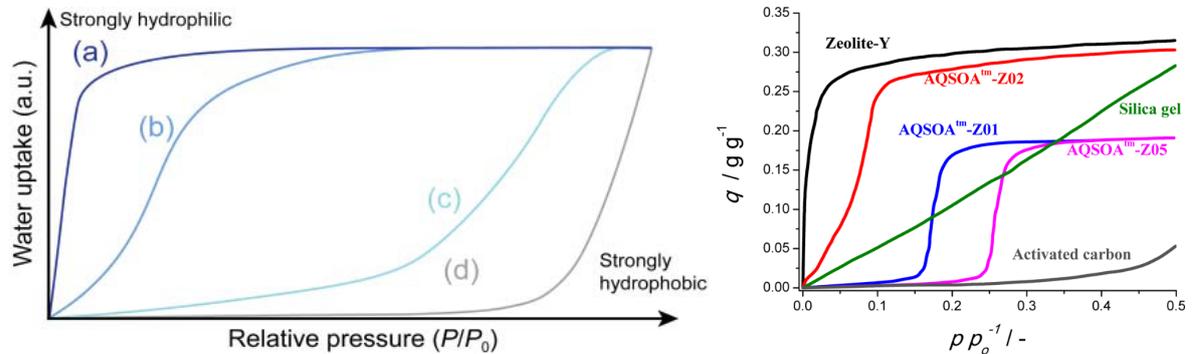
an freien Koordinationsstellen führt zu einem weiteren Aufnahmeschritt bzw. einer Typ I-Isotherme.<sup>4</sup>

Im Fall von Al-MOFs mit  $\text{AlO}_6$ -Oktaederketten sind keine freien Metallkoordinationsstellen bekannt. Die Sorption von Wassermolekülen beginnt über die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den verbrückenden  $\mu$ -OH-Stellen der  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder. Die so adsorbierten Moleküle fungieren anschließend als Nukleationsstellen für weitere Wassermoleküle, was die Ausbildung größerer Cluster bewirkt. Bei zunehmender kontinuierlicher Beladung verbinden sich separate Cluster unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, was letztlich zu einer vollständigen Porenfüllung führt.<sup>63,65</sup> Der Partialdruck, bei dem die Wasseraufnahme stattfindet, hängt maßgeblich von der Porengröße und der Hydrophilie des verwendeten Linkers ab. Kleinere Porengrößen und hydrophilere Linker verschieben die Aufnahme und den Wendepunkt (*Inflection Point*;  $\alpha$ ) der Isotherme zu niedrigeren Partialdrücken.<sup>4,105,106</sup>

Die Hydrophilie von porösen Materialien spiegelt eigentlich die Affinität des Materials zu Wasser in einem Gemisch aus mehreren Komponenten wider. Für die Beschreibung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionisothermen wird dagegen der Wendepunkt ( $\alpha$ ), welcher die relative Hydrophilie des Adsorbens beschreibt, verwendet. Der Wendepunkt gibt den Partialdruck an, bei dem die Hälfte der maximalen Aufnahme erreicht ist. Die Aufnahmekapazität hängt in diesem Fall nicht mit der eigentlichen Hydrophilie, sondern mit der Porengröße bzw. dem Porenvolumen zusammen.<sup>4</sup>

In Abbildung 13 (links) sind vier verschiedene Formen von  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionisothermen abgebildet. Die Materialien weisen dabei eine unterschiedliche Hydrophilie und Porengröße auf. Isotherme (a) ist eine Typ I-Isotherme (vgl. Kapitel 1.3), bei der die Wasseraufnahme bereits bei einem geringen Partialdruck beginnt und die Gesamtaufnahme sehr früh erreicht ist. Bei diesem Material handelt es sich um ein mikroporöses, hydrophiles Material. Ein geringfügig weniger hydrophiles aber weiterhin mikroporöses Material führt zu Isotherme (b), die Typ II oder Typ IV ähnelt. Bei einem hydrophoben Material mit Mesoporen wird Isotherme (c) erhalten. Die Form der Isotherme ähnelt Typ III. Zu Beginn findet lediglich die Bildung von Wasserclustern an bevorzugten Bindungsstellen und später eine Porenfüllung bei höheren Partialdrücken statt. Die gleichen Aufnahmekapazitäten von a – c suggerieren ein gleiches Porenvolumen. Isotherme (d) zeigt ein stark hydrophobes Material, eine Wasseraufnahme findet erst bei einem sehr hohen Partialdruck statt.<sup>4</sup>

In Abbildung 13 (rechts) sind einige Sorptionsisothermen von porösen Materialien (Zeolithe, Silica Gele und Aktivkohle) abgebildet. Während Zeolithe hydrophil sind und eine stufenförmige Aufnahme zeigen, weisen Silica Gele eine kontinuierliche Wasseraufnahme auf. Aktivkohle ist dagegen hydrophob und weist erst spät eine geringfügige Wasseraufnahme auf.<sup>105</sup>



**Abbildung 13** Links: Schematische Darstellung verschiedener Adsorptionsisothermen abhängig von den Eigenschaften des jeweiligen Adsorbens: (a) mikroporös, hydrophil; (b) mikroporös, weniger hydrophil; (c) mesoporös, hydrophob und (d) stark hydrophob. Nachdruck von Ref. 4 mit Genehmigung, © 2019, John Wiley and Sons. Rechts: Beispielhafte H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen einiger poröser Materialien. Nachdruck von Ref. 105 mit Genehmigung, © 2015, American Chemical Society.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Form der Sorptionsisothermen ist das Auftreten einer irreversiblen Kapillarkondensation. Diese findet erst ab einem gewissen „kritischen“ Porendurchmesser statt, welcher abhängig von dem verwendeten Adsorptiv und der Temperatur ist.<sup>4,105</sup>

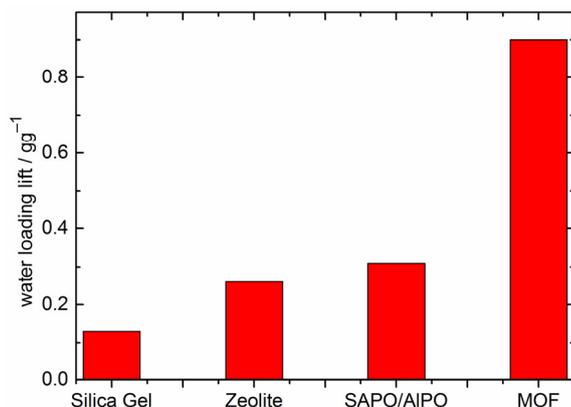
Der kritische Durchmesser ( $D_c$ ), der zu dem Auftreten der Kapillarkondensation führt, kann durch folgende Formel berechnet werden. Hierbei wird der Van-der-Waals-Durchmesser des Adsorptivs ( $\sigma$ ), die Messtemperatur ( $T$ ) und die kritischen Temperatur des Adsorptivs ( $T_c$ ) einbezogen.<sup>4,105</sup>

$$D_c = \frac{4\sigma T_c}{(T_c - T)}$$

Bei RT beträgt  $D_c$  für Wasser ca. 20 Å. Unterhalb von diesem Wert findet eine kontinuierliche Porenfüllung statt, darüber die irreversible Porenkondensation, welche zu einer deutlich sichtbaren Desorptionshysterese führt.<sup>104</sup>

Bei mikroporösen MOFs (Porendurchmesser <20 Å) werden häufig S-förmige Isothermen (Typ V) erhalten, welche eine hohe Aufnahme in einem engen Partialdruckbereich und nahezu keine Hysterese aufweisen. Aus diesen Gründen sind diese Materialien geeignet für Sorptions-basierte Anwendungen.<sup>4,107,108</sup>

Im Vergleich mit anderen Sorptionsmaterialien (Silica Gele, Zeolithe, und Silica- und -Aluminophosphate) besitzen MOFs eine vergleichsweise hohe Kapazität bei Bedingungen, die in AHPs verwendet werden können (Abbildung 14).<sup>109,110</sup>

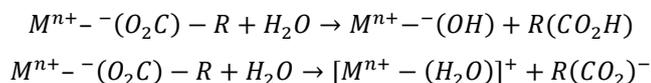


**Abbildung 14** Darstellung von Wasseraufnahmekapazitäten verschiedener Materialien in einer typischen AHP. Nachdruck von Ref. 109 mit Genehmigung, © 2012, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Eine Grundbedingung für die Aufnahme von H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen und eine spätere Anwendung ist eine gewisse Stabilität gegenüber einer Zersetzung im wässrigen Milieu. Für die Anwendung in AHPs sollte das Adsorbens einer Lebensdauer von ca. 10 Jahren unter hydrothermalen Bedingungen besitzen, was in etwa 100.000 Ad- und Desorptionszyklen entspricht.<sup>108</sup>

Die Faktoren der Stabilität von MOFs (z. B. Metall-Linker-Kombination) können unter die zwei Oberbegriffe der thermodynamischen und der kinetischen Stabilität zusammengefasst werden.<sup>106,111,112</sup>

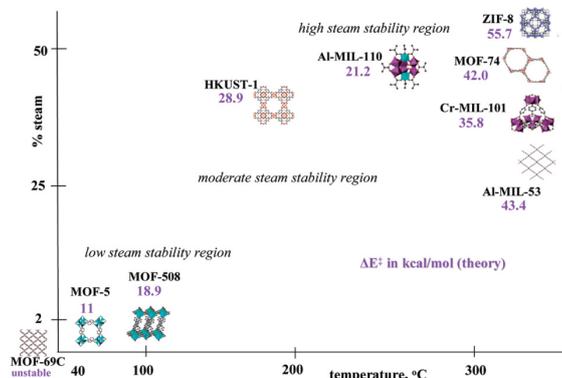
Bei einer thermodynamischen oder kinetischen Instabilität erfolgt die Zersetzung des MOFs entweder über Hydrolyse oder Linkeraustausch. Die Hydrolyse verläuft über den Metall-Linker-Bindungsbruch durch die Addition eines Hydroxidions unter Abspaltung eines protonierten Linkers. Der Linkeraustausch dagegen erfolgt durch die Insertion eines Wassermoleküls und der Abgabe eines deprotonierten Linkers.<sup>111,113</sup>



Die thermodynamische Stabilität hängt maßgeblich von zwei verschiedenen Faktoren ab, einerseits von der Stärke der Metall-Linker-Bindung und andererseits von der energetischen Position der Molekülorbitale im Vergleich zu denen von Wasser. Die Verbindung zwischen SBU und Linker ist die schwächste Bindung in der MOF-Struktur und somit der Schwachpunkt dieser.<sup>4,111</sup>

Die Stärke der Metall-Linker-Bindung hängt von den Bestandteilen ab und kann als eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung angesehen werden. Die hydrolytische Stabilität steigt

dabei mit einem höheren  $pK_s$ -Wert des protonierten Linkers. Imidazole mit geringen Säurestärken bilden somit wasserstabilere MOFs als saurere Carboxylate aus. So besitzt ZIF-8, mit  $Zn^{2+}$  und 2-Methylimidazol, eine sehr hohe hydrolytische Stabilität (Abbildung 15).<sup>4,111,113</sup>



**Abbildung 15** Auftragung der Stabilität verschiedener MOFs gegenüber Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen. In lila sind die jeweiligen berechneten Aktivierungsenergien der MOFs aufgetragen, die für den Austausch eines Linkers durch ein Wassermolekül aufgebracht werden müssen. Nachdruck von Ref. 113 mit Genehmigung, © 2009, American Chemical Society.

Der  $pK_s$ -Wert des Metallkations kann aus der Ladung und dem Radius geschätzt werden. Eine höhere Ladung und ein geringerer Radius bewirken eine Verstärkung der Azidität und somit eine stärkere Bindung zwischen Metall und Linker.<sup>4</sup> Anhand des HSAB-Konzepts kann eine qualitative Aussage über die Stabilität getroffen werden. Starke Bindungen werden z. B. durch die Kombination harter Metallkationen (z. B.  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  und  $V^{3+}$ ) mit Carboxylaten bzw. weicher Metallkationen (z. B.  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$ ) mit Azolaten (z. B. Imidazol) erhalten. Das Konzept basiert dabei auf der bevorzugten Überlappung ähnlich großer und gleich polarisierbarer Molekülorbitale.<sup>4,106,111</sup>

Weiterhin korreliert das Reduktionspotential eines Metalls mit der energetischen Lage der Grenzorbitale und kann somit für Aussagen zu der hydrolytischen Stabilität von isostrukturellen MOFs verwendet werden, bei denen lediglich unterschiedliche Metallkationen vorliegen. Ein negativeres Reduktionspotential führt zu einer wahrscheinlicheren Hydrolyse.<sup>4</sup>

Neben der Thermodynamik ist auch die Kinetik relevant, ob ein MOF letztendlich eine gute Wasserstabilität aufweist. Ein thermodynamisch instabiles MOF kann durch geeignete kinetische Faktoren in wässrigen Umgebungen stabil sein und die Hydrolyse verhindert werden. Während die thermodynamische Stabilität von der freien Gibbs-Energie ( $\Delta G$ ) abhängt, basiert die kinetische Stabilität auf der benötigten Aktivierungsenergie ( $E_a$ ). Eine thermodynamische Instabilität äußert sich darin, dass die freie Gibbs-Energie der Hydrolyseprodukte unterhalb der des MOFs ist. Eine Erhöhung der kinetischen Stabilität

kann z. B. durch eine sterische Abschirmung, das Verwenden rigider Linker bzw. SBUs und die Erhöhung der Hydrophobizität erreicht werden. Zudem wird auch durch die elektronische Konfiguration des Metallkations die kinetische Stabilität bestimmt.<sup>4,106,111,112</sup> Die sterische Abschirmung basiert auf dem Schutz der instabilen Metall-Linker-Bindung durch die Verwendung von SBUs mit hoher Konnektivität, großen Linkern oder durch Katenation. Durch die Erhöhung der Rigidität kann der Linkeraustausch verlangsamt oder verhindert werden.<sup>4,111</sup> Der Begriff der Hydrophobizität kann in zwei unterschiedliche Bereiche aufgeteilt werden, der internen und der äußeren Hydrophobie. Während die externe Hydrophobizität das Eindringen von Wasser in die Poren stört, verhindert die Interne die Annäherung der Wassermoleküle an die Metall-Linker-Bindung. Die interne Hydrophobie kann durch den Einbau von Alkyl-Substituenten, polaren funktionellen Gruppen oder durch die Fluorierung des Linkers erfolgen.<sup>4,111</sup>

Trotz hydrolytischer Stabilität zersetzen sich einige MOFs bei durchgeführten Wassersorptionen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist UiO-67.  $Zr^{4+}$ -Ionen besitzen eine hohe Oxophilie und nach dem HSAB-Konzept handelt es sich um ein hartes Metallkation und harte Carboxylatgruppen, weshalb eine hohe hydrolytische Stabilität zu erwarten wäre. Mondloch *et al.* konnten nachweisen, dass UiO-67 nicht infolge von Hydrolyse, sondern durch Kapillarkräfte, bei der Desorption des Wassers, zerstört wird. Somit hängt die Eignung für die Anwendung nicht nur von der kinetischen und thermodynamischen Stabilität ab.<sup>114</sup>

#### **1.4 Adsorptions-basierte Wärmepumpe und Kältemaschine**

Die Erforschung energieeffizienter Verfahren ist in letzter Zeit in den Mittelpunkt aktueller Forschung gerückt. Ein Großteil der erzeugten Elektrizität wird gegenwärtig aus der Verbrennung fossiler und endlicher Brennstoffe gewonnen. So wurde im Jahr 2018 84.7% des Stroms aus Öl, Erdgas und Kohle erzeugt, der Anteil erneuerbarer Energien lag lediglich bei 10.9%.<sup>115</sup> Die aus der Verbrennung resultierende  $CO_2$ -Emission verstärkt dabei den anthropogenen Treibhauseffekt.<sup>66,106,116,117</sup>

Ein großes Problem aktueller Verfahren ist, dass 70% der verwendeten Primärenergie ungenutzt verloren geht. 60% dieser ungenutzten Energie wird dabei als sog. Niedertemperatur-Abwärme ( $>100\text{ °C}$ ) ungenutzt an die Umgebung abgegeben.<sup>106</sup>

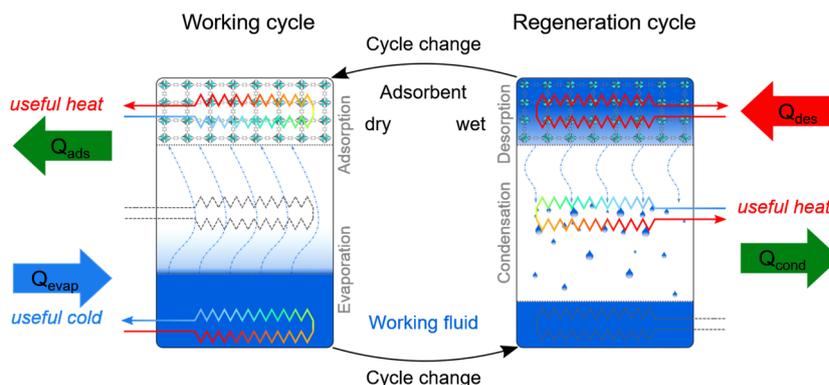
Im häuslichen Verbrauch wird ein großer Anteil für die Klimatisierung über z. B. klassische Brennersysteme, mechanische Kompressionskältemaschinen oder Wärmepumpen

verwendet. In Deutschland liegt dieser Wert bei 70% des Haushaltsverbrauchs. Zwar konnte der Wert für moderne Gebäude auf 50% gesenkt werden, aber da mit einem steigenden Energiebedarf durch einen zunehmenden Lebensstandard zu rechnen ist, sind weitere Entwicklungen nötig.<sup>118,119</sup>

Eine Möglichkeit, den Energieverbrauch für die Klimatisierung zu verringern, ist der Einsatz von AHT-Prozessen in Form von Adsorptionskühlern bzw. Adsorptionswärmepumpen.

Durch die Verwendung von ungenutzter Niedertemperatur-Abwärme von Kraftwerken, Sonnenenergie oder sogar Abwärme von Rechenzentren kann die Energiebilanz deutlich verbessert werden.<sup>45,63,106,109,120</sup>

Die Arbeitsweise eines AHT-Prozesses ist in Abbildung 16 dargestellt. In einem geschlossenen System werden dabei zwei Kammern eingesetzt, die sich jeweils in einem anderen Arbeitsschritt (Arbeits- und Regenerationszyklus) befinden. Im Arbeitszyklus wird eine Arbeitsflüssigkeit verdampft, wobei die Verdampfungsenthalpie ( $Q_{evap}$ ) aufgenommen wird. Bei der Adsorption in ein poröses Material wird die Adsorptionenthalpie ( $Q_{ads}$ ) freigesetzt. Im Regenerationszyklus wird Antriebswärme ( $Q_{des}$ ) für die Desorption des Arbeitsmittels, aus dem porösen Material, aufgenommen. Das gasförmige Arbeitsmittel kondensiert anschließend auf einem mittleren Temperaturniveau und setzt die Kondensationsenthalpie ( $Q_{cond}$ ) frei. Das Gerät kann als Kältemaschine ( $Q_{evap}$ ) oder Wärmepumpe ( $Q_{ads}$  und  $Q_{cond}$ ) verwendet werden.<sup>118,121</sup>



**Abbildung 16** Arbeitsschema eines AHT-Prozesses unterteilt in Arbeits- und Regenerationsschritt. Nachdruck von Ref. 122 mit Genehmigung, © 2020, Royal Society of Chemistry.

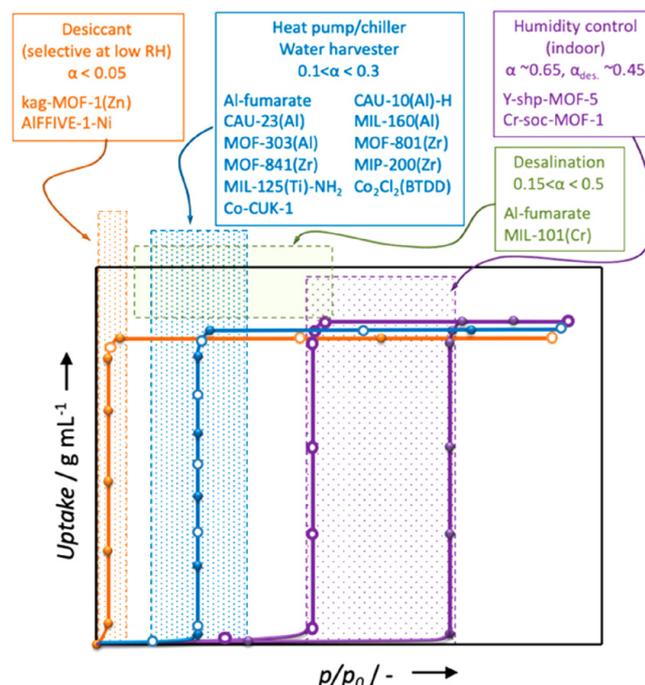
Als Arbeitsmittel für die AHT eignet sich Wasser aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie (43.98 kJ/mol; 2440 kJ/L), der Ungefährlichkeit für Menschen und der Unbedenklichkeit für die Umwelt. Weitere unbedenkliche Arbeitsmittel sind z. B. Methanol oder Ethanol.<sup>105,123</sup>

Die Adsorptionseenthalpie des jeweiligen Arbeitsmittels ist abhängig von dem verwendeten porösen Material und lässt sich mit der nachfolgenden Clausius-Clapeyron-Gleichung aus Sorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen berechnen.<sup>65</sup>

$$\Delta_{ads}H_W = R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_W$$

Ein Adsorptionsmaterial für die Verwendung in der AHT sollte folgende Anforderungen erfüllen. Die Sorptionsisotherme sollte S-förmig sein (IUPAC-Klassifikation Typ V)<sup>95</sup> und einen steilen Anstieg in dem Partialdruckbereich zwischen 0.1 – 0.3 p/p<sub>0</sub> besitzen.<sup>124</sup>

Bei hohen Partialdrücken findet zunächst eine Clusterbildung und anschließend die Porenfüllung statt (vgl. Kapitel 1.3.2). Die S-Form ist für die Anwendung vorteilhaft, da eine große Aufnahme in einem relativ kleinen Druckbereich stattfindet.<sup>109</sup> In Abbildung 17 sind einige H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen verschiedener MOFs mit unterschiedlichen Aufnahmebereichen und deren potenzielles Anwendungsgebiet aufgezeigt.



**Abbildung 17** Darstellung verschiedener H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von MOFs und deren potenzielle Anwendungsgebiete. Nachdruck von Ref. 106 mit Genehmigung, © 2020, American Chemical Society.

Materialien mit einem sehr frühen Wendepunkt ( $\alpha < 0.05$  p/p<sub>0</sub>) eignen sich für den Einsatz als Trocknungsmittel, dagegen sind für AHT-Prozesse und für die Gewinnung von Wasser aus der Luft Wendepunkte zwischen 0.1 – 0.3 p/p<sub>0</sub> optimal. Für die Steuerung der Raumluftfeuchtigkeit eignen sich Adsorbentien mit einer späten Aufnahme ( $\alpha < 0.65$  p/p<sub>0</sub>) und einer ausgeprägten Desorptionshysterese ( $\alpha_{des} < 0.45$  p/p<sub>0</sub>). Die Meerwasserentsalzung kann über einen größeren Druckbereich ( $0.15 < \alpha < 0.5$  p/p<sub>0</sub>) erfolgen.<sup>106</sup>

Die Effizienz eines Adsorbens für die Verwendung in einem AHT-Prozess wird mit dem *coefficient of performance*-Wert (COP) beschrieben. Dieser Wert ist abhängig von den Eigenschaften des Materials und den gewählten Arbeitsbedingungen (Desorptionstemperatur, Ad- und Desorptionsdruck). Für die Anwendungen als Kältemaschine oder Wärmepumpe gibt es unterschiedliche COP-Werte (Kühlung:  $COP_C$ ; Heizen:  $COP_H$ ).<sup>105,125</sup>

$$COP_C = \frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{des}} + Q_{\text{IH}}}$$

Die Berechnung von  $COP_C$  verläuft über die Division der Verdampfungsenthalpie ( $Q_{\text{evap}}$ ) durch die Summe der eingebrachten Wärmemengen, der Desorptionseenthalpie ( $Q_{\text{des}}$ ) und die isosterische Erwärmung ( $Q_{\text{IH}}$ ).  $COP_C$  ist definitionsgemäß kleiner als eins.

$$COP_H = \frac{Q_{\text{ads}} + Q_{\text{cond}} + Q_{\text{IC}}}{Q_{\text{des}} + Q_{\text{IH}}}$$

$COP_H$  wird dagegen durch die Division der addierten verwendbaren Wärmemengen der Adsorptions- ( $Q_{\text{ads}}$ ) und der Kondensationsenthalpie ( $Q_{\text{cond}}$ ), sowie der isosterischen Kühlung ( $Q_{\text{IC}}$ ), durch die Summe der Desorptionseenthalpie ( $Q_{\text{des}}$ ) und die isosterische Erwärmung ( $Q_{\text{IH}}$ ) berechnet. Der  $COP_H$ -Wert ist hierbei definitionsgemäß  $1 \leq COP_H \leq 2$ .

## 2. Zielsetzung und Motivation

Die Synthese von Materialien, die sich für Sorptions-basierte Prozesse eignen, ist ein wichtiges Themengebiet aktueller Forschung. Wie in der Einleitung erläutert wird ein Großteil der Energie für die Klimatisierung verwendet. Eine Möglichkeit der Weiterentwicklung bieten poröse Materialien. Sie finden durch verschiedene Affinitäten oder hohe Aufnahmekapazitäten Anwendung in einer Vielzahl an sorptionsbasierten Prozessen wie z. B. in der Gastrennung oder der Adsorptions-basierten Wärmetransformation. Für die vorliegende Arbeit sollte die Klasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) als Kandidat für ebensolche Anwendungen getestet werden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, MOFs herzustellen und deren Sorptionseigenschaften, vorwiegend für die Wassersorption, gezielt zu verändern. Dies kann durch die Herstellung von optimierten bzw. funktionalisierten Linkern oder auch durch unterschiedliche Metall-Ionen erfolgen. Die Synthese verschiedener Linkerderivate kann jedoch sehr arbeits- und kostenintensiv sein, weshalb alternative Möglichkeiten zur Funktionalisierung untersucht wurden.

Die für diese Arbeit relevanteste Methode ist die Herstellung von sog. *Mixed-Linker*-MOFs, bei denen mehrere verschiedene Linker in ein Netzwerk eingebaut werden. Eine zufällige, rein statistische Verteilung der Linker (*Solid-Solution*) in dem gebildeten MOF wird dabei bevorzugt, um eine gezielte Einstellung zu ermöglichen. Bei diesem Ansatz können die verschiedenen Linker zusammen in einer Eintopfsynthese vorgelegt werden und reagieren zusammen mit ausgewählten Metall-Ionen zu dem gewünschten Material. Dies ermöglicht eine einfache und kostengünstige Funktionalisierung und Optimierung hergestellter Materialien. Dabei soll untersucht werden, ob sich eine *Solid-Solution*-Verteilung ausbildet und sich die Eigenschaften, abhängig von den Linkeranteilen, einstellen lassen. Bei der Wahl der Metall-Ionen wurde auf die Umweltverträglichkeit geachtet, weshalb gezielt Aluminium- und Zirkonium-Ionen verwendet wurden. Die *Mixed-Linker*-Synthese sollte dabei ausgehend von bereits bekannten und gut untersuchten MOFs durchgeführt werden. Ein weiterer Ansatz für die Anpassung von Eigenschaften ist die Derivatisierung der Linker z. B. durch Oxidation, diese können Auswirkungen auf die Sorptionseigenschaften besitzen, was eine Einstellung ebendieser ermöglicht.

Zusätzlich sollten die Gassorptionseigenschaften ausgewählter MOFs für eine mögliche O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung untersucht werden, um eine energieeffizientere Trennung der beiden Gase aus der Luft zu erreichen.

### 3. Kumulativer Teil

Ein Teil der Ergebnisse dieser Dissertation wurde bereits in zwei Publikationen in internationalen Journalen veröffentlicht.

Die Erstautorschaften werden in den folgenden Kapiteln 3.1 und 3.2 mit einer kurzen Zusammenfassung beschrieben und die eigenen Anteile der jeweiligen Publikation aufgeführt. Jede Publikation steht mit einer eigenen Aufzählung für sich. Abbildungen, Tabellen und Schemata folgen hierbei nicht dem Haupttext. Zudem ist die Literatur in einem separaten Quellenverzeichnis aufgeführt. Die Publikationen sind in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

Für Veröffentlichungen als Co-Autor sind jeweils kurze Zusammenfassungen gegeben und die eigenen Anteile an der Publikation werden aufgezeigt.

Darüber hinausgehende Ergebnisse, welche bislang nicht publiziert sind, werden in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben.

#### 3.1 Solid-Solution Mixed-Linker Synthesis of Isoreticular Al-Based MOFs for an Easy Hydrophilicity Tuning in Water-Sorption Heat Transformations

Carsten Schlüsener, Mergime Xhinovci, Sebastian-Johannes Ernst, Alexa Schmitz, Niels Tannert, Christoph Janiak

*Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4051–4062.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00617, Referenz [126]

Impact-Faktor (2018): 10.159

Die beiden isostrukturellen MOFs CAU-10-H und MIL-160 wurden als Plattformmaterialien ausgewählt. Sie bestehen aus Al(III)-Ionen und Dicarboxylat-Molekülen als verbrückende organische Liganden. Die Struktur besteht aus helikalen Ketten, die aus *cis*-eckenverknüpften AlO<sub>6</sub>-Oktaedern bestehen. Die einzelnen Ketten werden über die verbrückenden organischen Liganden miteinander verknüpft. Bei beiden MOFs erfolgt diese Verknüpfung über sog. „V“-förmige Liganden, Isophthalat (1,3-Benzoldicarboxylat, *isophthalate*, IPA) bei CAU-10-H und 2,5-Furandicarboxylat (FDC) im Fall von MIL-160.

Im Vergleich zu CAU-10-H, bei dem ein cyclischer sechsgliedriger Aromat eingebaut wird, unterscheidet sich MIL-160 durch den Einbau eines fünfgliedrigen Heteroaromaten mit Sauerstoff als Heteroatom. Der Einbau des Heteroatoms bewirkt eine maßgebliche

Änderung der Hydrophilie des entstehenden MOFs. Dies wird in H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen durch eine Verschiebung der Aufnahme zu niedrigeren relativen Drücken ersichtlich. So beginnt die Wasseraufnahme bei MIL-160 bereits ab einem relativen Druck von 0.05, wohingegen der Aufnahmeschritt von CAU-10-H erst bei  $p/p_0 = \sim 0.18$  stattfindet.

In *Mixed-Linker*-Ansätzen von CAU-10-H und MIL-160 wurden verschiedene Anteile der beiden Liganden IPA und FDC vermischt und in einer „grünen“ Synthese, bei der lediglich Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, zu MOFs umgesetzt. Zusätzlich wurden die reinen MOFs unter gleichen Reaktionsbedingungen dargestellt. Bei den wässrigen Synthesen der *Mixed-Linker*-MOFs und CAU-10-H fiel eine stetige Abnahme der Porosität mit zunehmenden IPA-Anteil im MOF auf, welche nicht allein auf die niedrigere Oberfläche von CAU-10-H zurückgeführt werden konnte.

Fortführend wurden weitere Synthesen ausgehend von CAU-10-H bis zu einem Liganden-Verhältnis von 50 : 50 (IPA : FDC) durchgeführt, bei denen anteilig DMF zu den Synthesen hinzugegeben wurde. Hierdurch konnten die Porositäten der hergestellten Verbindungen verbessert werden.

Der Einbau von zwei verschiedenen Liganden in das Gerüstnetzwerk führte zu einer Verschiebung des Aufnahmeschritts bei der Wassersorption zwischen den Grenzen der beiden *Single-Linker*-MOFs und somit einer Einstellung der Hydrophilie. Die Lage des Aufnahmeschritts war von dem Verhältnis der Liganden zueinander abhängig, woraus eine Möglichkeit des *fine-tunings* der hergestellten Produkte folgt.

Durch die Anwendung des *Solid-Solution*-Ansatzes wurden Adsorbentien hergestellt, die im Vergleich zu den reinen MOFs erhöhte COP-Werte bei Desorptionstemperaturen unter 75 °C ermöglichten.

Anteile an der Publikation:

- Idee in Zusammenarbeit mit Herrn Niels Tannert.
- Konzept, experimentelle Arbeiten und Analytik (bis auf unten gelistete Ausnahmen).
- Aufarbeitung der Ergebnisse, Verfassen des Manuskripts und das Erstellen der Abbildungen und Tabellen. Korrekturen durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Die Bestimmung der Leistungszahl, die Erstellung von *Heat maps* und das Verfassen des Absatzes über die erhaltenen Ergebnisse erfolgte durch Herrn Sebastian-Johannes Ernst.

- Die thermogravimetrischen Analysen wurden von Frau Alexa Schmitz durchgeführt. Die Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig vorgenommen.
- Frau Mergime Xhinovci hat im Rahmen ihrer Bachelorarbeit an dem Projekt zeitweise mitgewirkt.

# Solid-Solution Mixed-Linker Synthesis of Isorecticular Al-Based MOFs for an Easy Hydrophilicity Tuning in Water-Sorption Heat Transformations

Carsten Schlüsener,<sup>†</sup> Mergime Xhinovci,<sup>†</sup> Sebastian-Johannes Ernst,<sup>‡,§</sup> Alexa Schmitz,<sup>†</sup> Niels Tannert,<sup>†</sup> and Christoph Janiak<sup>\*,†,§,||</sup>

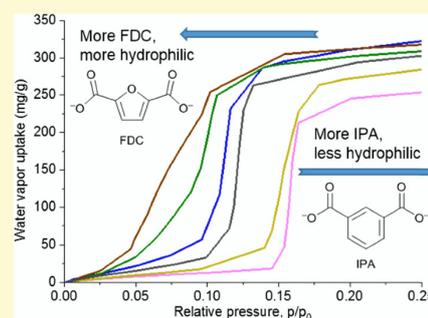
<sup>†</sup>Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany

<sup>‡</sup>Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE), Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg, Germany

<sup>§</sup>Hoffmann Institute of Advanced Materials, Shenzhen Polytechnic, 7098 Liuxian Blvd, Nanshan District, 518055 Shenzhen, China

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The solid-solution mixed-linker approach, where a linker is partially replaced by a similar one under retention of the isorecticular metal–organic framework (MOF) structure, offers an easy and inexpensive way to fine-tune MOF properties to design tailored compounds. A total of 10 aluminum mixed-linker MOFs,  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{X})_a(\text{Y})_{1-a}]$  ( $\text{X} = \text{IPA}$ , isophthalate;  $\text{Y} = \text{FDC}$ , 2,5-furandicarboxylate) spanning between the isostructural MOFs CAU-10-H ( $a = 1$ ) and MIL-160 ( $a = 0$ ), were synthesized by employing different ratios of the aforementioned linkers. CAU-10-H and MIL-160 have been reported as highly promising materials for cycling water sorption for heat transformation applications. A detailed characterization with a focus on the changes in the sorption properties for water vapor showed that the hydrophilicity is readily and easily tuned through the mixed-linker approach between the limits of MIL-160 and CAU-10-H. An increasing fraction of IPA shifts the steep increase in the S-shaped water adsorption isotherm in small steps from  $p/p_0 = \sim 0.05$  for MIL-160 to  $p/p_0 = \sim 0.18$  for CAU-10-H. Higher coefficient of performance ( $\text{COP}_H$ ) values for the mixed-linker materials over MIL-160 illustrate the well-balanced hydrophobicity/hydrophilicity of the former under the exemplary calculation conditions.



## INTRODUCTION

Metal–organic frameworks (MOFs) are a class of materials that are potentially porous and crystalline. They consist of metal ions or metal-oxo clusters connected by bridging organic ligands (linkers) and have gained attention in the last years due to their high and designable inner surface.<sup>1–3</sup> MOFs are actively investigated toward potential applications in, e.g., catalysis,<sup>4,5</sup> sensing,<sup>6</sup> gas separation<sup>7,8</sup> and storage,<sup>9</sup> drug delivery,<sup>10</sup> and cycling water adsorption processes for adsorption heat pumps<sup>11,12</sup> or water harvesting.<sup>13–17</sup> The properties of MOFs are easily tunable by the choice of metal ions<sup>18</sup> and linkers.<sup>19–22</sup>

Deng et al. demonstrated that the incorporation of different functionalized linkers in MOFs can lead to enhanced sorption properties.<sup>23</sup> There are different concepts of mixing linkers or different metals under the names like mixed-linker MOFs, mixed-metal MOFs, multivariate MOF, and mixed-component MOFs.<sup>24–27</sup> Through the usage of such mixed-linker/metal combinations, properties like stability,<sup>28,29</sup> affinity,<sup>30</sup> or selectivity<sup>31</sup> to different gases have been successfully modified.<sup>24</sup>

Mostly, mixed linker describes the combination of different ligands in the starting reaction mixture. Typically, such a ligand mixture of different sizes, shapes, and coordination features

results for each combination in a different three-dimensional structure of the MOFs, as for example in pillar-layer MOFs.<sup>32,33</sup> An alternative route to synthesize mixed-linker MOFs is the postsynthetic modification of presynthesized single-linker MOFs. Burrows and co-workers demonstrated the possible postsynthetic oxidation of MOFs, derived from sulfur-functionalized 4,4'-biphenyldicarboxylate ligands. Through postsynthetic modification with dimethyldioxirane, the preparation of MOFs containing sulfide and sulfone tags was possible.<sup>34</sup>

Here, we apply the starting mixture, albeit of two similar linkers under retention of the MOF structure in an isorecticular synthesis approach (Scheme 1). Burrows called it “solid-solution” approach in which the proportions of the ligands or metals can be continuously adjusted, albeit maybe not in every proportion.<sup>24</sup>

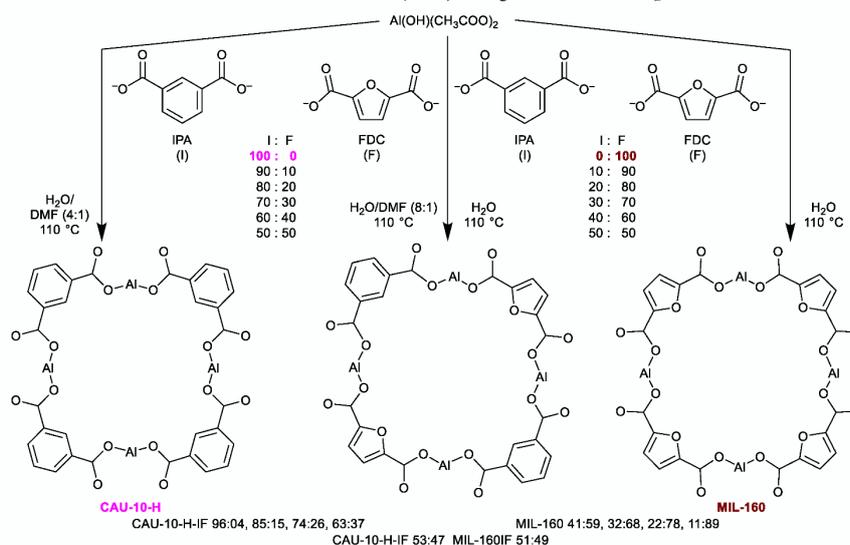
In a study of solid-solution mixed-linker MOFs based on CAU-10-H, a series of MOFs using isophthalate and functionalized isophthalate linkers (IPA-X, functional groups in 5-position) were successfully tuned for their gas sorption

Received: February 12, 2019

Revised: May 6, 2019

Published: May 8, 2019

Scheme 1. Schematic Formation of Mixed-Linker MOFs by Adjusting the Linker Proportions



properties by synthesizing MOFs with different mixed-linker proportions.<sup>35</sup>

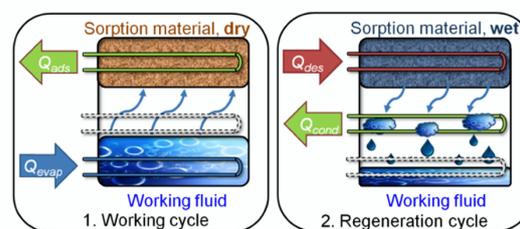
The possibility to adjust the hydrophobicity/hydrophilicity through linker modification was demonstrated by Zhang et al.<sup>36</sup> MAF-4 (ZIF-8, zinc 2-methylimidazolate) can be tuned to become more hydrophilic by partial or full replacement of the linker with 3-methyl-1,2,4-triazolate in MAF-7. Replacing a C–H moiety with an isoelectronic N atom influenced the polarity of the resulting MOF strongly, where the additional N atom served as an extra adsorption site for polar molecules.<sup>36,37</sup> This MAF-4 to -7 variation impressively demonstrated the potential of material tailoring through partial isorecticular linker replacement.

**Sorption-Based Heat Transformation.** This technology is of interest for adsorption heat pumps (AHPs), including thermally driven adsorption chillers (TDCs). Solid sorption systems are a promising method for heat transformation, due to their low maintenance requirement and the possible use of nonhazardous refrigerants like water or methanol.<sup>11,38,39</sup>

The general principle of heat transformation processes is illustrated in Figure 1. The transformation can be separated into two different stages: the working cycle and the regeneration cycle. During the working cycle, a working fluid (mainly water due to its high evaporation enthalpy and nontoxicity) is evaporated by taking up  $Q_{\text{evap}}$  (heat of evaporation), which generates the desired cooling in TDCs. Heat of adsorption ( $Q_{\text{ads}}$ ) is released by the uptake of the working fluid at the adsorbent. The regeneration cycle is started after sufficient loading of the adsorbent, by applying  $Q_{\text{des}}$  (heat of desorption). The condensation of the desorbed working fluid releases heat of condensation ( $Q_{\text{cond}}$ ).

In AHPs, the released heats of adsorption ( $Q_{\text{ads}}$ ) and condensation ( $Q_{\text{cond}}$ ) are utilized to provide a heating system at a medium temperature level ( $\sim 40$  °C). Desorption temperatures below 80 °C are favored since they can be reached by solar thermal heat and various sources of industrial waste heat.<sup>11,40</sup>

The rising interest for adsorbents with tailored water-sorption properties in the last years<sup>41,42</sup> can be shown by the



**Figure 1.** In the working cycle, a working fluid (favorably water due to its high evaporation enthalpy and nontoxicity) is evaporated, taking up the heat of evaporation  $Q_{\text{evap}}$ . During incorporation into a porous material, the heat of adsorption  $Q_{\text{ads}}$  is released. In the regeneration cycle, driving heat  $Q_{\text{des}}$  for desorption is applied, and further condensation takes place at a medium temperature level and releases condensation heat  $Q_{\text{cond}}$ . The device can be used as a chiller or a heat pump. The image was taken from ref 40. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

ongoing research for new materials toward the application in heat transformation processes.<sup>43–46</sup>

An important performance indicator for porous materials in heat transformation processes is the uptake capacity of the working fluid along with the temperature boundaries for evaporation, desorption, and heat rejection temperature from the adsorbent and the condenser. The constraints for cooling applications are evaporation of the working fluid from as low as possible reservoir temperatures and still showing high uptake when the adsorbent itself reaches as high as possible temperatures through  $Q_{\text{ads}}$ . The latter is more effectively dissipated to the environment from an as high as possible temperature level. For regeneration, an as low as possible desorption temperature together with an as high as possible condenser temperature level for the dissipation of  $Q_{\text{cond}}$  is preferable.<sup>47</sup> For MOF applications in cycling water sorption, the uptake range should be adapted to these boundary constraints of the different temperatures. Changes in boundary temperatures will change the relative pressures, and it is

evident that in this regard a range of MOF materials, which are adaptable to the specific application, will be needed.

Aluminum-based MOFs are promising candidates for industrial applications due to their nontoxic nature, chemical or thermal stability, and low-cost educts.<sup>48,49</sup> The MOFs CAU-10-H<sup>43,50</sup> and MIL-160<sup>44,51</sup> have been tested for their applicability in sorption-based heat transformation systems. Because of their water uptake together with their working temperatures, these MOFs were seen as the most promising MOF materials, outperforming conventional adsorbents like zeolites or silica gels. Both offer relatively high uptake values for water vapor (CAU-10-H: 307 mg/g at 0.26*p*/*p*<sub>0</sub> and 298 K; MIL-160: 360 mg/g at 0.50*p*/*p*<sub>0</sub> and 303 K) and exhibit favorable S-shaped or IUPAC-type V isotherms.<sup>35,37,44,52,53</sup>

The beginning of water uptake depends on the hydrophilicity of the used adsorbent. MIL-160 is more hydrophilic than CAU-10-H; hence, water adsorption starts for MIL-160 at *p*/*p*<sub>0</sub> = 0.05 and for CAU-10-H at *p*/*p*<sub>0</sub> = 0.18.<sup>51</sup>

CAU-10-H, of sum formula [Al(OH)(IPA)]<sub>a</sub>, and MIL-160, [Al(OH)(FDC)]<sub>b</sub>, exhibit the same topology, based on the similar V-shaped isophthalate (IPA) and 2,5-furandicarboxylate (FDC) linkers (Scheme 1, Figures S1 and S2, Supporting Information (SI)). Both MOFs display infinite helical chains with cis-corner-sharing AlO<sub>6</sub> octahedra, in which the shared corners are OH anions. The remaining oxygen atoms coordinate with bidentate carboxylate groups of the respective linker molecules.<sup>35,51,54</sup>

In this work, a series of isorecticular mixed-linker MOFs, based on isophthalate (IPA) and 2,5-furandicarboxylate (FDC) were synthesized to cover the hydrophilicity range between more hydrophilic MIL-160 and less hydrophilic CAU-10-H.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis and Characterization.** A total of 10 relevant mixed-linker compounds [Al(OH)(X)<sub>a</sub>(Y)<sub>1-a</sub>] (X = IPA, isophthalate; Y = FDC, 2,5-furandicarboxylate) with varying fractions of IPA and FDC and two single-linker MOFs MIL-160 and CAU-10-H were synthesized. Isophthalic acid and 2,5-furandicarboxylic acid are inexpensive commercially available linkers. The known Al-MOFs MIL-160 and CAU-10-H were chosen as platform materials for mixed-linker experiments because of their isorecticular nature, easy accessibility, robust synthesis,<sup>55</sup> and promising water-sorption properties. Due to the in situ mixed-linker synthesis, there is no need for (post)synthetic modifications to obtain substituted ligands to change the desired properties. For the applications in cycling water sorption, the uptake range should be adapted to the boundary constraints of different temperatures. Therefore, a systematic change in the sorption properties is of high interest.

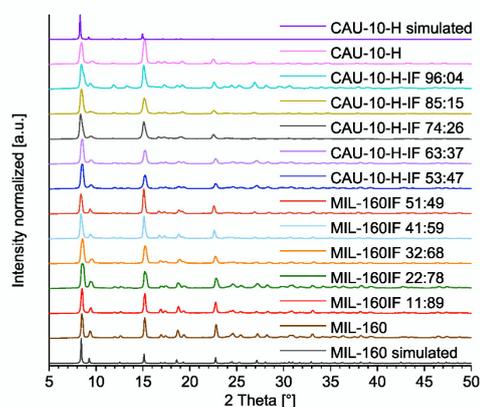
The mixed-linker synthesis was started on the side of MIL-160 using basic aluminum diacetate [Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] and different amounts of H<sub>2</sub>IPA and H<sub>2</sub>FDC, which were dispersed in H<sub>2</sub>O and refluxed for 24 h (for further details, see Experimental Section and Supporting Information, Section S3). Thus, the environmentally benign “green” (aqueous) route reported by Permyakova et al.<sup>44</sup> was applied. These mixed-linker compounds synthesized in water are denoted MIL-160IF *a*:*b* (I = IPA, F = FDC; *a* = fraction of IPA, *b* = fraction of FDC). The values for the MOF-incorporated fractions of IPA and FDC were confirmed postsynthetically through solution <sup>1</sup>H NMR spectroscopy with the MOFs dissolved in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O (see <sup>1</sup>H NMR spectra in

Section S11 in SI for details). Based on the integral ratios of IPA and FDC protons in the <sup>1</sup>H NMR spectra, the actual linker ratios were calculated (see Tables S1 and S2 in the SI).

From the side of CAU-10-H, the mixed-linker synthesis had to be carried out with the addition of *N,N*-dimethylformamide (DMF) to obtain crystalline and porous materials. The ratio of DMF/H<sub>2</sub>O was adjusted to the fraction of H<sub>2</sub>IPA used in the respective synthesis (for further details, see Experimental Section and SI, Section S3 and Table S2).<sup>50</sup> The DMF-synthesized mixed-linker compounds are denoted CAU-10-H-IF *a*:*b* (*a* = fraction of IPA, *b* = fraction of FDC).

In addition, the aqueous and thus green synthesis of mixed-linker MOFs with a higher IPA fraction was tested. Compounds with an IPA fraction of up to 0.7 still show comparable crystallinity and sorption properties. However, aqueous-synthesized materials with higher IPA fraction show a decreased crystallinity and sorption properties. CAU-10-H does not form under purely aqueous reflux conditions (see Section S10 in the SI for further information).

All mixed-linker compounds were obtained as microcrystalline powders. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of selected mixed-linker and single-linker MOFs are shown in Figure 2. CAU-10-H and MIL-160 are isorecticular MOFs,

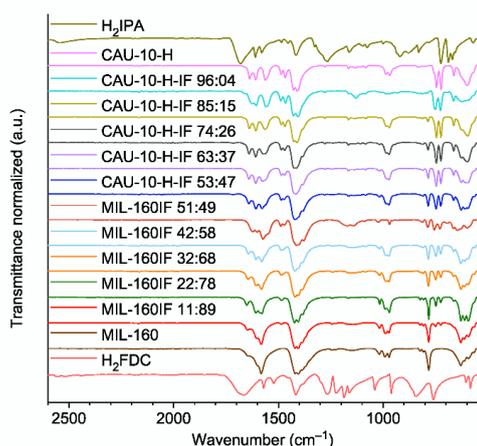


**Figure 2.** PXRD patterns of mixed-linker MOFs with different ratios of isophthalate (IPA) and 2,5-furandicarboxylate (FDC) and simulated diffractograms of MIL-160 and CAU-10-H, from cif-files to CSD-Refcode PIBZOS<sup>57</sup> and OQOBUT,<sup>50</sup> respectively (see Figure S3, SI, for an enlarged image).

hence structurally very similar (cf. Figures S1 and S2, SI). Therefore, there are only minor differences in the diffractograms (see Section S1 in the SI for further explanation).<sup>51</sup>

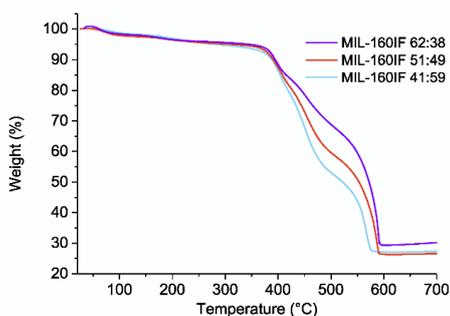
DMF-synthesized CAU-10-H compounds tend to possess a higher IPA fraction, based on the starting ratio, than the related aqueous-synthesized MIL-160 compounds.

Infrared (IR) spectra of all washed samples were recorded and are shown in Figure 3 together with spectra of H<sub>2</sub>IPA and H<sub>2</sub>FDC. An increasing fraction of IPA in MIL-160IF leads to the appearance of characteristic bands for IPA, e.g., vibrations at 745 and 723 cm<sup>-1</sup>. These vibrations are characteristic for C–H “out-of-plane” deformation vibrations of 1,3-substituted benzene rings.<sup>35,56</sup> Simultaneously, the C–H “out-of-plane” deformation vibration of 2,5-substituted furan decreases at around 780 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 3.** IR spectra (attenuated total reflection (ATR) mode) of mixed-linker MOFs in the range of 2600–550  $\text{cm}^{-1}$ ; see Figure S4 in the SI for full-range IR spectra from 4000 to 550  $\text{cm}^{-1}$ .

Thermogravimetric analysis (TGA) measurements under a synthetic air atmosphere to a final temperature of 700 °C showed that most mixed-linker compounds exhibit a three-step weight loss (Figure 4 and Section S9, SI). In a temperature



**Figure 4.** Selected thermogravimetric analysis (TGA) curves of MIL-160IF 62:38, MIL-160IF 51:49, and MIL-160IF 41:59 under a synthetic air atmosphere and a heating rate of 5 K/min.

interval from 25 to 200 °C, adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are removed. The remaining weight losses show the decomposition of the framework depending on the linker fractions. The weight loss between 400 and 500 °C represents the decomposition of the FDC linkers, whereas the final loss from

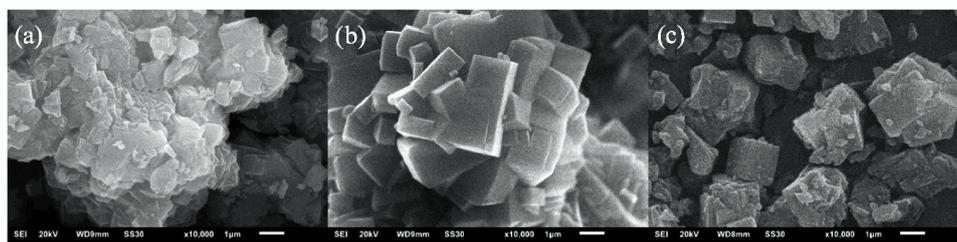
around 500–600 °C can be assigned to the decomposition of IPA linkers. Above 600 °C, the framework is decomposed and the residual mass is  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Section S9, SI, for the results of all executed TG measurements).

Selected scanning electron microscopy (SEM) images illustrate that the obtained materials have no characteristic microcrystal morphology and exhibit a tendency toward aggregation (Figure 5 and Section S8, SI). Mixed-linker MOFs show different particle and aggregate sizes. Microcrystallinity can be recognized by the faceted primary particles.

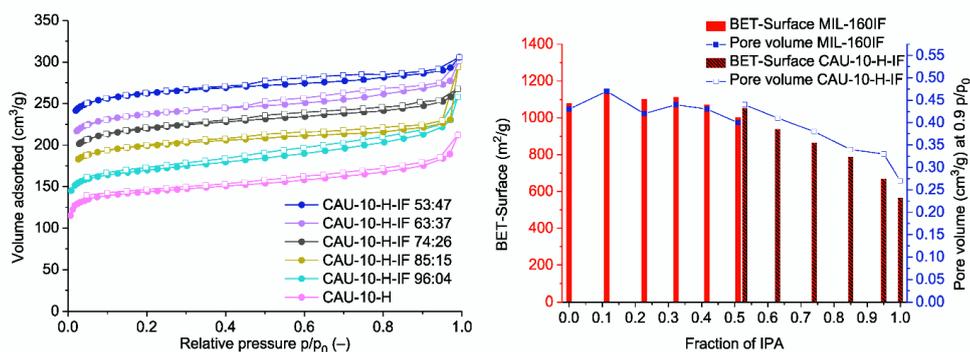
**Sorption Properties.** Apparent Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas were determined for all synthesized compounds from  $\text{N}_2$  sorption isotherms at 77 K (Figure 6). The expected BET surfaces between 1153 and 668  $\text{m}^2/\text{g}$  were achieved, in line with the literature BET values for MIL-160 (1150  $\text{m}^2/\text{g}$ ) and for CAU-10-H (635  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (Table 1).<sup>35,46</sup>

Remarkably, however, the surface areas for most mixed-linker MOFs were even higher than the values for the neat MOFs MIL-160 and CAU-10-H. In particular, the mixed-linker BET surface areas and also the pore volumes were consistently higher than the respective values that were calculated as the sum of the linker-fraction-weighted surface areas and pore volumes of the neat MOFs (see columns 3 and 4 for calc.  $S$  (BET); columns 6 and 7 for calc.  $V_{\text{pore}}$  in Table 1). For the MIL-160 series, for example, until a fraction of 0.5 IPA, the surface areas and pore volumes are higher than 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  and 0.40  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectively, corresponding to slightly more than 100% of the expected porosity. For the CAU-10-H-IF compounds, the total pore volumes are significantly higher than expected. This is explained by an increase in the lower mesopore region with pore diameters above 2.5 nm as evidenced by the cumulative pore plot for the CAU-10-H-IF series in Figure 7.

The generally increased nitrogen and water sorption of mixed-linker samples over the neat MOFs MIL-160 and CAU-10-H could be explained by the slight mismatch in the linker geometries of IPA and FDC. Both single-linker MOFs are isorecticular and consist of cis-corner-sharing  $\text{AlO}_6$ -octahedra (Figures S1 and S2 in SI), yet the length of the linkers and their bending between the carboxylate functions differ.  $\text{AlO}_6$ -octahedra in CAU-10-H are connected at a 120° angle, whereas the angle in MIL-160 is 129.4°. When both linkers are incorporated in the same network structure, this mismatch should lead to framework irregularities. When occurring periodically, these irregularities may lead even to missing linkers, leading in turn to an increase in porosity (see below). Yuan et al. synthesized a series of defective UiO-66 MOFs,



**Figure 5.** SEM images of MIL-160IF with different ratios of IPA and FDC. (a) CAU-10-H-IF 85:15, (b) MIL-160IF 51:49, and (c) MIL-160IF 22:78. Magnification in all images is 10 000; the scale bar is 1  $\mu\text{m}$ ; see Section S8 in the SI for additional SEM images.



**Figure 6.** Left:  $N_2$  sorption isotherms of CAU-10-H-IF mixed-linker MOFs at 77 K; see Section S6 in the SI for all  $N_2$  sorption measurements. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption. Right: BET surface and total pore volume vs. the IPA linker fraction.

where the growing number of defects was correlated to the increasing apparent BET surface areas.<sup>58–61</sup>

Furthermore,  $H_2O$  sorption isotherms were measured at 293 K to verify the hydrophilicity tuning through incorporation of two different linkers in one framework. All mixed-linker MIL-160IF and CAU-10-H-IF compounds show the favorable S-shaped or IUPAC-type V  $H_2O$  sorption isotherms<sup>53</sup> with a steep uptake in a narrow pressure range (Figure 8).<sup>37</sup> The steep part of the S-shaped isotherm is finished at about  $p/p_0 = 0.2$ , with all uptake values surpassing the technically desirable working capacity of 200 mg/g.<sup>50,62</sup> When the total water uptake is reached (at  $p/p_0 = 0.9$ ), the uptake values are all above 300 mg/g (Table 2). The beginning of water uptake depends on the fractions of more hydrophilic FDA and less hydrophilic IPA. Starting from neat MIL-160 (FDA only linker), a higher IPA content causes a shift to a higher relative pressure, indicating a less hydrophilic material. Starting from neat CAU-10-H (IPA only linker), a higher FDA content shifts the water uptake to lower  $p/p_0$  values, concomitant to a more hydrophilic MOF.

Water adsorption in MIL-160 starts at  $p/p_0 = 0.05$  and represents the higher hydrophilicity of MIL-160 compared to CAU-10-H with its onset at  $p/p_0 = 0.15$ . The water affinity of the MOF plays a crucial role for the necessary adsorption and desorption conditions for heat pump and cooling applications. Weak hydrophilic materials adsorb water at too high relative pressures (i.e., silica gel), whereas strong hydrophilic materials need a high desorption and regeneration temperature (i.e., zeolites).<sup>51,62</sup>

We also carried out a water vapor sorption experiment of a physical mixture of MIL-160 and CAU-10-H to verify whether we have indeed succeeded in the synthesis of a mixed-linker MOF. The resulting water vapor sorption isotherm of the physical mixture exhibits a two-step uptake at the relative pressures of the neat single-linker MOF samples (Figure S7 in SI), whereas the mixed-linker samples all exhibit a single uptake step whose relative pressure has been shifted with the hydrophilicity of the linker ratio.

The temperature boundaries in adsorption heat transformation devices are defined by the heating or cooling application, the low- and mid-temperature source, the desorption temperature, the setup of the device, and the specific application. A typical application is, for instance, a heat pump setup using an earth probe at 10 °C, a floor heating system working at 35 °C, and a water-based hydraulic circuit

delivering desorption temperatures at slightly below 100 °C. The condensation temperature is set to 40 °C. The vapor pressures at these temperatures  $[p_s(T)]$  can be used to calculate relative pressure for adsorption and desorption at which the adsorption and desorption process step takes place

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{\text{ads}} = \frac{p_s(T_{\text{evap}})}{p_s(T_{\text{ads}})}, \quad \left(\frac{p}{p_0}\right)_{\text{des}} = \frac{p_s(T_{\text{cond}})}{p_s(T_{\text{des}})}$$

For the described example, the relative pressure is 0.22 for adsorption and 0.07 for desorption. The use of ambient air instead of an earth probe as heat source results in evaporation temperatures between  $-10$  and  $15$  °C, and therefore, the requirements for the adsorbent material change drastically.

Comparing 10, 0, and  $-10$  °C for  $T_{\text{evap}}$ , the relative pressure of adsorption decreases from 0.22 over 0.11 to 0.05 (see Section S12, SI for details). Therefore, for lower evaporation temperatures, the usage of more hydrophilic, “tailored”, adsorbent materials is crucial for optimized working conditions.

In Figure 9, the water uptake values at  $p/p_0 = 0.2$  (directly after the steep rise of the S-shaped isotherm) are plotted versus the micropore volume and show a reasonable linear correlation. Depending on the literature source, water uptake may be correlated with the total pore volume (calculated at  $p/p_0 = 0.95$ ).<sup>63</sup> When plotting the water uptake at  $p/p_0 = 0.90$  versus the total pore volume at  $p/p_0 = 0.90$  (Figure S8, SI) it is evident that there is no suitable correlation between MIL-160IF and CAU-10-H-IF samples. However, from our experience, the micropore volume (Table 1) has a more decisive role in determining the water uptake. Also, the water uptake and total pore volume at  $p/p_0 = 0.90$  can already be influenced by interparticle voids, especially for strongly aggregated materials (cf. Figure 5).

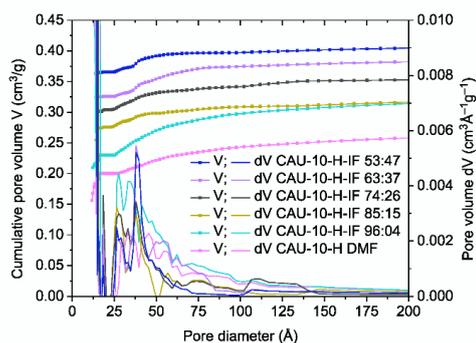
Hence, a plot of the water uptake at  $p/p_0 = 0.2$  versus the micropore volume indeed presents a more convincing trend and verifies that for chemically identical MOFs a higher micropore volume is followed by a higher water uptake (Figure 9).

The noteworthy significantly higher total water uptake at  $p/p_0 = 0.90$  versus  $p/p_0 = 0.2$  for the CAU-10-H-IF compounds (Figure 10) is explained by the increase of pore volume in the lower mesopore region with pore diameters above 2.5 nm as was already discussed above for the total pore volume and

Table 1. Results of N<sub>2</sub> Sorption of MIL-160IF and CAU-10-H-IF Compounds

compound	MIL-160IF <sup>a,b</sup>	S (BET) (m <sup>2</sup> /g)	S (BET) calc. <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	% of calc. S (BET) (%)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	calc. V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>	% of calc. V <sub>total</sub> (%)	V <sub>total</sub> (micro,NLDFT) (cm <sup>3</sup> /g) <sup>d</sup>	V <sub>total</sub> (micro) (cm <sup>3</sup> /g) <sup>e</sup>
MIL-160 Lit. <sup>44</sup>		1150			0.48 (na p/p <sub>0</sub> )				
MIL-160		1078			0.43			0.39	0.38
MIL-160IF 11:89		1153	1021	113	0.47	0.41	114	0.44	0.43
MIL-160IF 22:78		1100	965	114	0.42	0.39	106	0.40	0.38
MIL-160IF 32:68		1111	913	122	0.44	0.38	116	0.41	0.39
MIL-160IF 42:58		1069	862	124	0.43	0.36	119	0.39	0.37
MIL-160IF 51:49		1001	815	123	0.40	0.35	115	0.38	0.36
CAU-10-H-IF 53:47		1050	805	130	0.44	0.35	127	0.40	0.38
CAU-10-H-IF 63:37		938	754	124	0.41	0.33	125	0.36	0.33
CAU-10-H-IF 74:26		864	697	124	0.38	0.31	122	0.33	0.29
CAU-10-H-IF 85:15		786	640	123	0.34	0.29	116	0.30	0.28
CAU-10-H-IF 96:04		668	584	114	0.33	0.28	119	0.25	0.21
CAU-10-H		563			0.27			0.22	0.19
CAU-10-H Lit. <sup>35,46</sup>		635			0.25/				

<sup>a</sup>S (BET) calculated as the sum of the linker-fraction-weighted surface areas of the neat MOFs (MIL-160 = 1078 m<sup>2</sup>/g; CAU-10-H = 563 m<sup>2</sup>/g) from the following formula: S (BET) calc = fraction(FDC) × 1078 m<sup>2</sup>/g + fraction(IPA) × 563 m<sup>2</sup>/g. <sup>b</sup>Total pore volume at p/p<sub>0</sub> = 0.90 for pores ≤ 20 nm. <sup>c</sup>V<sub>total</sub> calculated as the sum of the linker-fraction-weighted pore volumes of the neat MOFs (MIL-160 = 0.43 cm<sup>3</sup>/g; CAU-10-H = 0.27 cm<sup>3</sup>/g) from the following formula: V<sub>total</sub> calc. = fraction(FDC) × 0.43 cm<sup>3</sup>/g + fraction(IPA) × 0.27 cm<sup>3</sup>/g. <sup>d</sup>Micro-pore volume (V<sub>total</sub>(micro,NLDFT)) calculated from the N<sub>2</sub> adsorption isotherm at p/p<sub>0</sub> = 0.1 for pores with d ≤ 2 nm (20 Å). <sup>e</sup>Micro-pore volume (V<sub>total</sub>(micro)) refers to the volume that originates only from micropores, obtained by the V-t method with thickness method "DeBoer" in the range of 0.15 < p/p<sub>0</sub> < 0.55. All correlation coefficients (r) within calculations were ≥ 0.998. <sup>f</sup>Micro-pore volume determined by single-point calculation at p/p<sub>0</sub> = 0.5.



**Figure 7.** Cumulative pore volume and pore size distribution for the CAU-10-H-IF series, illustrating the increased mesoporosity with pore sizes also above 25 Å (2.5 nm) (see Figure S6 for a comparison of CAU-10-H-IF and MIL-160IF series).

shown by the cumulative pore plot for the CAU-10-H-IF series in Figure 7.

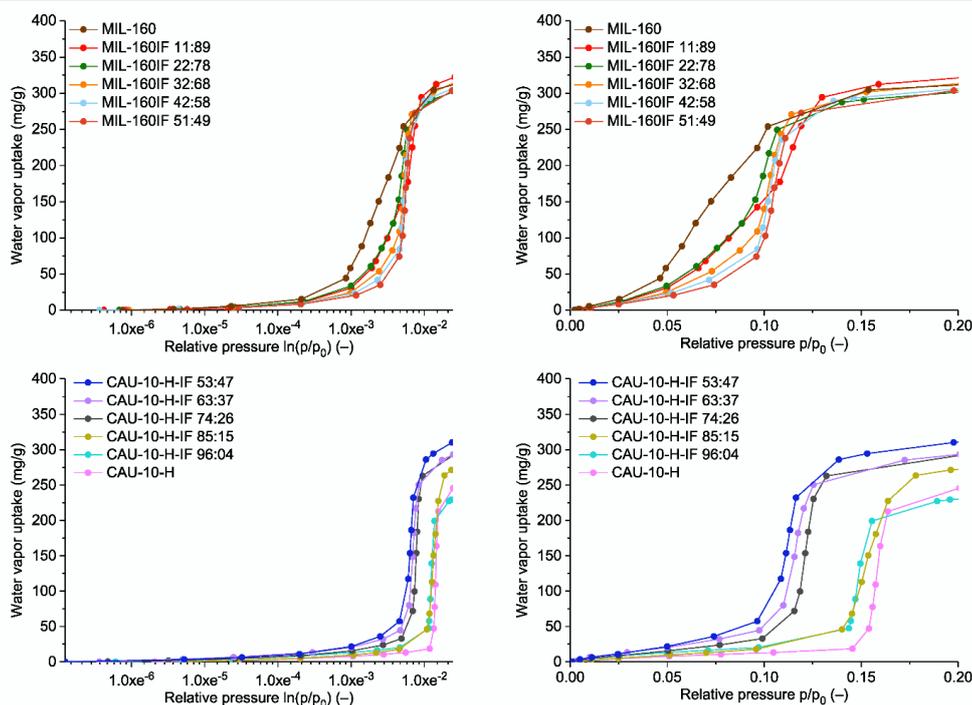
The isosteric heat of adsorption (Figure 11) was determined directly from the adsorption isotherms using the Clausius–Clapeyron equation (see Section S13 in the SI for further information) for four exemplary solid-solution mixed-linker samples. For the largest adsorbed amount, the heat of adsorption ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) remains constant at around 55 kJ/mol. These values are comparable to those reported for MIL-160 (54 kJ/mol) and CAU-10-H (49 kJ/mol).<sup>50,51</sup>

**Table 2.** Results of Mixed-Linker Synthesis of MIL-160IF with Different Ratios of IPA and FDC

compound MIL-160IF <i>a:b</i>	water vapor uptake (mg/g) at 293 K	
	uptake after steep rise	total uptake
MIL-160 Lit. <sup>44</sup>		360 ( $\sim 0.50p/p_0$ ) <sup>a†</sup>
MIL-160	305 (0.15 $p/p_0$ )	359 (0.90 $p/p_0$ )
MIL-160IF 11:89	312 (0.16 $p/p_0$ )	368 (0.90 $p/p_0$ )
MIL-160IF 22:78	302 (0.21 $p/p_0$ )	346 (0.89 $p/p_0$ )
MIL-160IF 32:68	316 (0.21 $p/p_0$ )	376 (0.91 $p/p_0$ )
MIL-160IF 42:58	308 (0.21 $p/p_0$ )	357 (0.89 $p/p_0$ )
MIL-160IF 51:49	303 (0.20 $p/p_0$ )	352 (0.89 $p/p_0$ )
CAU-10-H-IF 53:47	310 (0.20 $p/p_0$ )	395 (0.92 $p/p_0$ )
CAU-10-H-IF 63:37	293 (0.20 $p/p_0$ )	387 (0.91 $p/p_0$ )
CAU-10-H-IF 74:26	294 (0.21 $p/p_0$ )	375 (0.90 $p/p_0$ )
CAU-10-H-IF 85:15	271 (0.20 $p/p_0$ )	359 (0.90 $p/p_0$ )
CAU-10-H-IF 96:04	229 (0.20 $p/p_0$ )	322 (0.91 $p/p_0$ )
CAU-10-H	246 (0.20 $p/p_0$ )	334 (0.90 $p/p_0$ )
CAU-10-H Lit. <sup>35,46</sup>	307 (0.26 $p/p_0$ ) <sup>b</sup>	$\sim 340$ ( $>0.90p/p_0$ )

<sup>a</sup>Measured at 303 K. <sup>b</sup>Measured at 298 K.

Volumetric isotherms at three different temperatures of CAU-10-H-IF 74:26, CAU-10-H-IF 53:47, MIL-160IF 51:49, and MIL-160IF 32:68 were used to fit a thermodynamic model as described in the literature.<sup>47</sup> Using this model, uptake capacities were calculated for different boundary temperatures in the adsorption and desorption stage. Figure 12 shows the results in the form of a heat map. As can be seen, the variation of the linker shifts the area of high uptake capacities toward low relative pressures. During the desorption stage, as a low



**Figure 8.** Water vapor adsorption isotherms at 293 K of mixed-linker MIL-160IF (top) and CAU-10-H (bottom). For clarity of the mixed-linker effect, only the adsorption isotherm parts in the range of  $0 < p/p_0 < 0.20$ , corresponding to  $e^{-6} < \ln(p/p_0) < 2 \times e^{-2}$ , are depicted. See Figure S7, SI, for full water vapor sorption isotherms (including desorption branches).

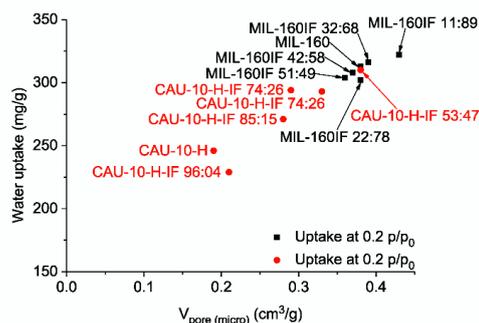


Figure 9. Water uptake vs micropore volume (by the  $V-t$  method with thickness method DeBoer) of all relevant samples.

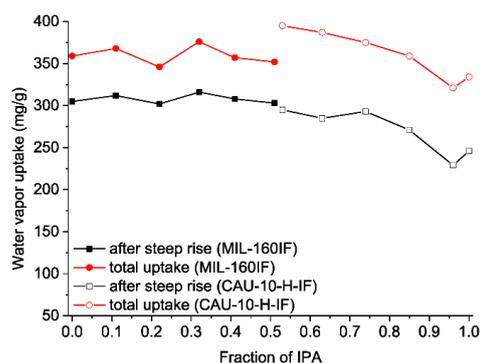


Figure 10. Water vapor uptake for MIL-160-IF and CAU-10-H-IF vs IPA (=I) fraction. Total uptake at  $p/p_0 = 0.9$  is shown in red and the uptake value after the steep S-shaped adsorption step (at  $p/p_0 = 0.2$ ) in black.

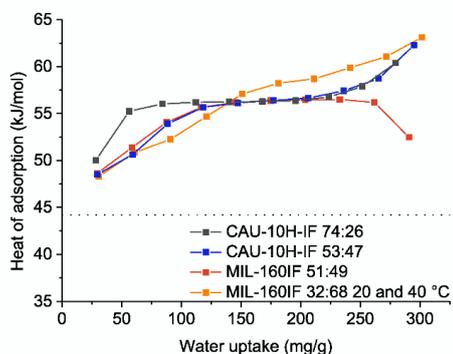


Figure 11. Isothermic heat of adsorption determined from three different temperatures (293, 313, and 333 K; MIL-160IF 32:68 only 293 and 313 K). The dotted line with  $\Delta H_{\text{evap}, \text{H}_2\text{O}} = 44.2 \text{ kJ/mol}$  marks the heat of vaporization of water at 293 K.

as possible desorption temperature is demanded in a broad range of condenser temperatures due to the fact that this lowers the effort for each cycle and therefore increases the efficiency of the process (see Section S14 in SI for calculation details).

The working capacity and coefficient of performance (COP) of the adsorbents depend strongly on the chosen working conditions, e.g., desorption temperature and adsorption and

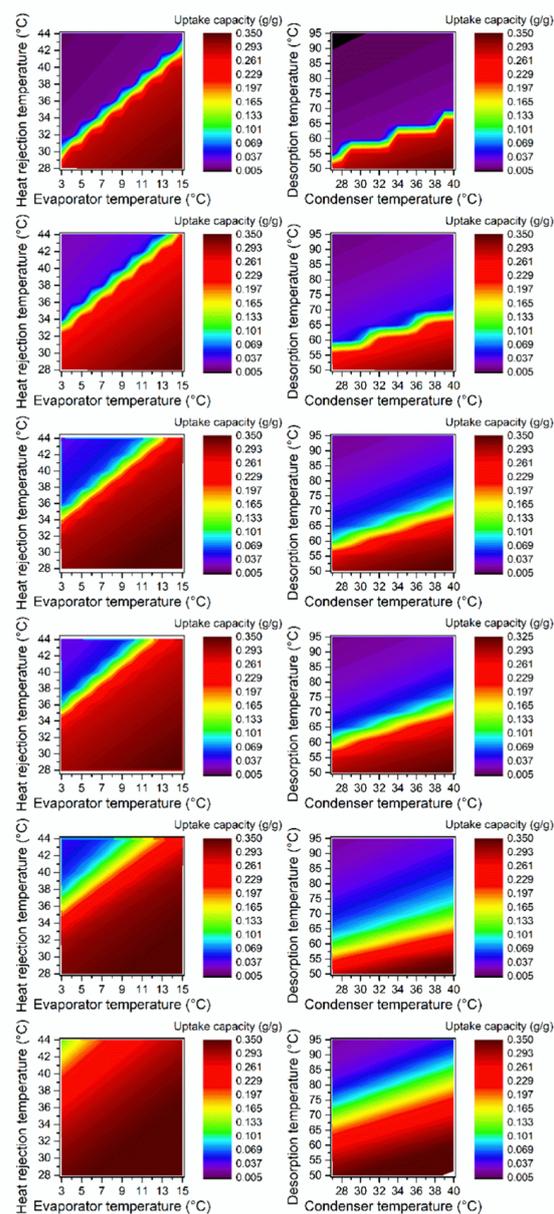
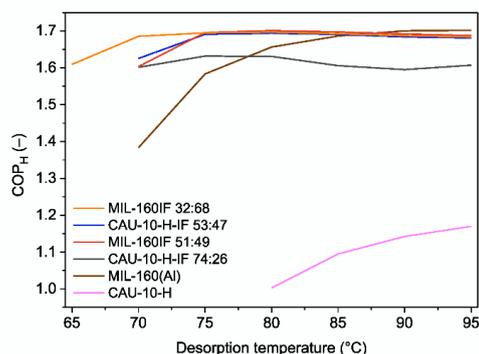


Figure 12. Heat maps with calculated uptakes in the adsorption stage (left) and the desorption stage (right side) for (from top to bottom) CAU-10-H, CAU-10-H-IF 74:26, CAU-10-H-IF 53:47, MIL-160IF 51:49, and MIL-160IF 32:68 and MIL-160.

desorption pressure. To assess the performance of a material, a COP for the material is often presented in the literature.<sup>64,65</sup>

Figure 12 depicts the exemplarily calculated values for four mixed-linker samples together with the single-linker MOFs CAU-10-H and MIL-160. As conditions for a heat pump cycle, an evaporator temperature of 10 °C, a middle temperature of 40 °C, and different driving temperatures below 95 °C were chosen (see Section S15 in SI for COP calculation details and  $\text{COP}_c$ ). As reported before, CAU-10-H is more suitable for

cooling applications than for a heat pump cycle,<sup>50</sup> whereas MIL-160(Al) shows an adsorption characteristic very similar, albeit with a slightly higher uptake, to that of SAPO-34. The latter is a material being used commercially in heat pumps.<sup>51</sup> The COP values show impressively that materials can be designed using the solid-solution mixed-linker approach described here in a way that higher COP values than for MIL-160 can be obtained even for comparably low driving temperatures of down to 70 °C. These higher COP values prove the perfectly well-balanced hydrophobicity/hydrophilicity of the mixed-linker materials by the exemplary calculations of MIL-160IF 32:68, CAU-10-H-IF 53:47, and MIL-160IF 51:49 and in part also CAU-10-H-IF 74:26 (Figure 13).



**Figure 13.** Coefficient of performance ( $COP_H$ ) calculated for a heat pump with 10 °C evaporator temperature, 40 °C middle temperature, and different desorption temperatures (see Section S15 in SI for COP calculation details and  $COP_C$ ).

The decrease in hydrophilicity from MIL-160 to CAU-10-H was tried to reproduce and quantify with exemplary contact angle (CA) measurements of four mixed-linker and the two neat MOFs. The CA measurements of slightly compacted powdered mixed-linker MOFs failed due to the capillary effect of the macroporous powder sample. The water droplet was directly soaked into the compacted powder. The MOF probes were also suspended in water and drop-coated on a heated aluminum foil. The water evaporated, leaving a thin layer of MOF particles on the surface of the aluminum foil. Again, a water drop was immediately dispersed over the whole sample area. Furthermore, we also used a hydraulic IR-KBr press at 5 bar to try to obtain homogeneous and thin MOF pellets with as smooth as possible surfaces. Here, the water droplet was also soaked into the sample for a few seconds. See Figures S41 and S42 in SI for a sequence of images showing the drop dispersion on the surfaces of MIL-160 and CAU-10-H pellets, respectively. Therefore, the sample preparation is still far from optimal. The higher hydrophilicity of MIL-160 ( $CA \approx 57^\circ$ ) over CAU-10-H ( $CA \approx 75^\circ$ ) is clearly visible comparing Figures S41 and S42 in SI with the images at  $t = 0$  s. Still, we note that the determination of the water contact angle depends strongly on the timing and rapid imaging. Hence, for the measured mixed-linker MOFs (see Table S10), we mostly measured larger CAs than for MIL-160, but the high uncertainty of the measurement does not allow much further quantitative interpretation.

To the best of our knowledge, mostly, all reported water contact angles (CA) for MOFs are measured on MOF-

polymer composites. Especially, MOF@polymer mixed-matrix membranes with smooth cast polymer surfaces have been reported so far.<sup>66–68</sup>

The multicycle water stability was exemplarily tested for four mixed-linker samples with three consecutive executed water vapor sorption experiments at 293 K (see Section S17 in the SI for details). No change in water uptake capacity was observed within the experimental error. Thus, the results are indicating a good cyclability of the used mixed-linker MOFs, in agreement with the already proven water stability for MIL-160 and CAU-10-H.<sup>44,50</sup> For the latter in particular, 10 000 water-sorption cycles without a loss in uptake capacity had been reported.<sup>50</sup>

## CONCLUSIONS

We have presented the easy in situ synthesis of mixed-linker MOFs under retention of the isorecticular MIL-160 and CAU-10-H structure. The mixed-linker approach was used to introduce two linkers of different hydrophilicities/hydrophobicities in one framework by systematically varying the ratios in the performed syntheses. Thereby, we were able to fine-tune the hydrophilicity of the limiting MOFs MIL-160 and CAU-10-H. The water uptake region was easily shifted in between the limits set by these two MOFs.

The solid-solution mixed-linker approach, defined by Burrows as a variation of two linker proportions,<sup>24</sup> is an easy and inexpensive way to fine-tune the properties of isorecticular MOFs. This approach, when based on inexpensive commercially available ligands, should be highly attractive and easier to implement in larger-scale technical MOF syntheses than the use of especially substituted ligands or postsynthetic modifications. We note that this solid-solution mixed-linker approach seems to have been applied only twice so far in CAU-10-H single-MOF modulations with differently substituted IPA ligands.<sup>35</sup> To the best of our knowledge, this approach has been applied here for the first time to modulate the hydrophilicity between two water-stable MOFs geared toward heat transformations in water-based adsorption heat pumps under retention of a steep single-step water uptake and the high capacities of the neat starting MOFs. COP values show impressively that solid-solution mixed-linker materials can be designed to have higher COP values than MIL-160 and for advantageous low driving temperatures of down to 70 °C.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials and Instrumentation.** All chemicals were used as received by suppliers. For further information about used materials, see Section S1 in the SI.

Powder X-ray diffractograms (PXRD) were obtained at an ambient temperature on a Bruker D2 Phaser (300 W, 30 kV, 10 mA; Bruker, Billerica) using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$ ) between  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$  with a scanning rate of  $0.135^\circ \text{ s}^{-1}$ . The diffractograms were obtained on a flat “low-background sample holder”, in which at low angle the beam spot is strongly broadened so that only a fraction of the reflected radiation reaches the detector; hence, the low relative intensities measured at  $2\theta < 7^\circ$ . The analyses of the diffractograms were carried out with the “Match! 3.5.3.109” software.

Nitrogen (purity 99.9990%) physisorption isotherms were measured on a Nova 4000e or Autosorb-6 from Quantachrome at 77 K. Water vapor sorption isotherms were measured gravimetrically on a Quantachrome VSTAR vapor sorption analyzer (model number Vstar4-0000-1000-XS) at 293 K. Before each sorption measurement, the samples were activated under vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) at 423 K for 2 h or until a pressure of  $5 \times 10^{-2}$  mbar was achieved.

Apparent Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas were calculated from the nitrogen physisorption isotherms. We note that

the microporous MOF surface areas from type I isotherms should be regarded as “apparent  $S$  (BET) values” based on ref 53 where it is noted that “the BET-area derived from a type I isotherm must not be treated as a realistic probe accessible surface area” but “represents an apparent surface area, which may be regarded as a useful adsorbent fingerprint”. Density functional theory (DFT) calculations for the pore size distribution curves were done with the native NovaWin 11.03 software using the “N<sub>2</sub> at 77 K on carbon, slit pore, non-local density functional theory (NLDFE) equilibrium” model for nitrogen. Again, none of the present DFT kernels for “N<sub>2</sub> on carbon” does reflect the surface properties of an MOF material. Hence, the numbers can be used for comparison of similar materials but must not be taken as exact values for pore sizes or surface areas of MOFs. We just note that in the absence of MOF-specific kernels the N<sub>2</sub> on carbon kernels with different pore types are frequently used to study the surface properties of MOFs.<sup>69</sup>

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken by a Jeol JSM-6510LV QSEM advanced electron microscope (Jeol, Akishima, Japan) with a LaB<sub>6</sub> cathode at 5–20 keV. The microscope was equipped with a Bruker Xflash 410 silicon drift detector for energy-dispersive X-ray spectrometric determinations.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Netzsch TG 209 F3 Tarsus (Netzsch, Selb, Germany) under a synthetic air atmosphere, ramping at 5 K/min to 700 °C.

Fourier transform infrared spectra were recorded in ATR mode (Platinum ATR-QL, Diamond) on a Bruker TENSOR 37 IR spectrometer in the range of 4000–550 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on Bruker Avance III-300 and -600 instruments. Mixed-linker compounds were dissolved in 5% NaOD solution in D<sub>2</sub>O.

**Synthesis of Mixed-Linker MIL-160IF.** Mixed-linker MIL-160IF samples were prepared by an optimized synthesis route for MIL-160 reported by Permyakova et al.<sup>44</sup>

Al(OH)(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub> (1.6 mmol, 0.29 g), different selected amounts of 2,5-furandicarboxylic acid and isophthalic acid (combined amount: 1.6 mmol) (see Table S1 for details), and distilled water (10 mL) were added to a round-bottomed flask (25–50 mL). The mixture was then stirred under reflux for 24 h.

The cooled-down suspension was centrifuged to recover a white product. The precipitate was dispersed three times in 45 mL of distilled water and centrifuged afterward. In the final step, the product was dispersed in 45 mL of distilled water and stirred for at least 16 h before being centrifuged again. The resulting white solid was dried in a vacuum oven at 60 °C (ca. 10 mbar) for not less than 24 h. Obtained yields were between 200 and 285 mg.

**Synthesis of Mixed-Linker CAU-10-H-IF.** Mixed-linker CAU-10-H-IF samples were prepared by an optimized synthesis route for MIL-160 reported by Permyakova et al.<sup>44</sup> The synthesis route was adjusted to compounds with a higher IPA ratio by the addition of proportionate amounts of DMF.

Al(OH)(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub> (1.6 mmol, 0.29 g), different selected amounts of 2,5-furandicarboxylic acid and isophthalic acid (combined amount: 1.6 mmol), and varying ratios of distilled water and DMF (combined volume: 10 mL) (see Table S2 in SI for details), depending on the amount of isophthalic acid, were added to a round-bottomed flask (25–50 mL). The mixture was then stirred under reflux for 24 h. The cooled-down suspension was centrifuged to recover a white product. The precipitate was dispersed three times in 45 mL of distilled water and centrifuged afterward. In the final step, the product was dispersed in 45 mL of distilled water and stirred for at least 16 h before being centrifuged again. The resulting white solid was dried in a vacuum oven at 60 °C (ca. 10 mbar) for not less than 24 h. Obtained yields were between 263 and 313 mg.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00617.

Materials and equipment; MOF description; syntheses information; PXRD; spectral, thermal, and sorption data; SEM images; COP; heat of adsorption; calculations of water-sorption properties for heat maps (ADC applications) (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: Janiak@hhu.de.

### ORCID

Sebastian-Johannes Ernst: 0000-0002-4250-6291

Christoph Janiak: 0000-0002-6288-9605

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Federal German Ministry of Education and Research (BMBF) in the project Optimat under grant no. 03SF0492A/C.

## ■ REFERENCES

- (1) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674.
- (2) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, No. 1230444.
- (3) Maurin, G.; Serre, C.; Cooper, A.; Férey, G. The New Age of MOFs and of their Porous-Related Solids. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3104–3107.
- (4) Huang, Y.-B.; Liang, J.; Wang, X.-S.; Cao, R. Multifunctional Metal-Organic Framework Catalysts: Synergistic Catalysis and Tandem Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 126–157.
- (5) Herbst, A.; Janiak, C. MOF Catalysts in Biomass Upgrading towards value-added Fine Chemicals. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4092–4117.
- (6) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. Metal-Organic Frameworks: Functional Luminescent and Photonic Materials for Sensing Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242–3285.
- (7) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- (8) Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C. J.; Janiak, C.; Sumbly, C. J. Mixed-Matrix Membranes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 9292–9310.
- (9) Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Pillai, R. S.; Cadiau, A.; Bhatt, P. M.; Assen, A. H.; Maurin, G.; Eddaoudi, M. Gas/Vapour Separation using Ultra-Microporous Metal-Organic Frameworks: Insights into the Structure/Separation Relationship. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3402–3430.
- (10) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal-Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- (11) Jeremias, F.; Fröhlich, D.; Janiak, C.; Henninger, S. K. Water and Methanol Adsorption on MOFs for Cycling Heat Transformation Processes. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1846–1852.
- (12) Hastürk, E.; Ernst, S.-J.; Janiak, C. Recent advances in adsorption heat transformation focusing on the development of adsorbent materials. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 26–36.
- (13) Trapani, F.; Polyzoidis, A.; Loebbecke, S.; Piscopo, C. G. On the General Water Harvesting Capability of Metal-Organic Frameworks under Well-Defined Climatic Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *230*, 20–24.
- (14) Kim, S.-I.; Yoon, T.-U.; Kim, M.-B.; Lee, S.-J.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Kim, H.-J.; Lee, H.-N.; Lee, U.-H.; Bae, Y.-S. Metal-Organic Frameworks with High Working Capacities and Cyclic

- Hydrothermal Stabilities for Fresh Water Production. *Chem. Eng. J.* **2016**, *286*, 467–475.
- (15) Rieth, A. J.; Yang, S.; Wang, E. N.; Dincă, M. Record Atmospheric Fresh Water Capture and Heat Transfer with a Material Operating at the Water Uptake Reversibility Limit. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 668–672.
- (16) Kim, H.; Yang, S.; Rao, S. R.; Narayanan, S.; Kapustin, E. A.; Furukawa, H.; Umans, A. S.; Yaghi, O. M.; Wang, E. N. Water Harvesting from Air with Metal-Organic Frameworks Powered by Natural Sunlight. *Science* **2017**, *356*, 430–434.
- (17) Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, No. 1704304.
- (18) Zhou, J.; Li, H.; Zhang, H.; Li, H.; Shi, W.; Cheng, P. A Bimetallic Lanthanide Metal-Organic Material as a Self-Calibrating Color-Gradient Luminescent Sensor. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7072–7077.
- (19) Paz, F. A. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J. Ligand Design for Functional Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1088–1110.
- (20) Haldar, R.; Maji, T. K. Metal-Organic Frameworks (MOFs) based on Mixed Linker Systems: Structural Diversities towards Functional Materials. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9276–9295.
- (21) Wade, C. R.; Corrales-Sanchez, T.; Narayan, T. C.; Dincă, M. Postsynthetic Tuning of Hydrophilicity in Pyrazolate MOFs to modulate Water Adsorption Properties. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2172–2177.
- (22) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. Mixed-Metal or Mixed-Linker Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5238–5261.
- (23) Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. *Science* **2010**, *327*, 846–850.
- (24) Burrows, A. D. Mixed-Component Metal-Organic Frameworks (MC-MOFs): Enhancing Functionality through Solid Solution Formation and Surface Modifications. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3623–3642.
- (25) Burrows, A. D.; Fisher, L. C.; Richardson, C.; Rigby, S. P. Selective Incorporation of Functional Dicarboxylates into Zinc Metal-Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3380–3382.
- (26) Zhang, Y.-B.; Furukawa, H.; Ko, N.; Nie, W.; Park, H. J.; Okajima, S.; Cordova, K. E.; Deng, H.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Introduction of Functionality, Selection of Topology, and Enhancement of Gas Adsorption in Multivariate Metal-Organic Framework-177. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2641–2650.
- (27) Bryant, M. R.; Burrows, A. D.; Kepert, C. J.; Southon, P. D.; Qazvini, O. T.; Telfer, S. G.; Richardson, C. Mixed-Component Sulfone–Sulfoxide Tagged Zinc IRMOFs: In Situ Ligand Oxidation, Carbon Dioxide, and Water Sorption Studies. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2016–2023.
- (28) Marx, S.; Kleist, W.; Huang, J.; Maciejewski, M.; Baiker, A. Tuning Functional Sites and Thermal Stability of Mixed-Linker MOFs based on MIL-53(Al). *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3795–3798.
- (29) Foo, M. L.; Horike, S.; Fukushima, T.; Hijikata, Y.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. Ligand-Based Solid Solution Approach to Stabilisation of Sulphonic Acid Groups in Porous Coordination Polymer  $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6(UiO-66)$ . *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13791–13794.
- (30) Chun, H.; Dybtsev, D. N.; Kim, H.; Kim, K. Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials. *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529.
- (31) Horike, S.; Inubushi, Y.; Hori, T.; Fukushima, T.; Kitagawa, S. A Solid Solution Approach to 2D Coordination Polymers for  $CH_4/CO_2$  and  $CH_4/C_2H_6$  Gas Separation: Equilibrium and Kinetic Studies. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 116–120.
- (32) Yin, Z.; Zhou, Y.-L.; Zeng, M.-H.; Kurmoo, M. The Concept of Mixed Organic Ligands in Metal-Organic Frameworks: Design, Tuning and Functions. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5258–5275.
- (33) Qin, J.-S.; Yuan, S.; Wang, Q.; Alsalmeh, A.; Zhou, H.-C. Mixed-Linker Strategy for the Construction of Multifunctional Metal–Organic Frameworks. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4280–4291.
- (34) Burrows, A. D.; Frost, C. G.; Mahon, M. F.; Richardson, C. Sulfur-Tagged Metal-Organic Frameworks and their Post-Synthetic Oxidation. *Chem. Commun.* **2009**, 4218–4220.
- (35) (a) Reinsch, H.; van der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; de Vos, D.; Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26. (b) Reimer, N.; Bueken, B.; Leubner, S.; Seidler, C.; Wark, M.; de Vos, D.; Stock, N. Three Series of Sulfo-Functionalized Mixed-Linker CAU-10 Analogues: Sorption Properties, Proton Conductivity, and Catalytic Activity. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 12517–12524.
- (36) Zhang, J.-P.; Zhu, A.-X.; Lin, R.-B.; Qi, X.-L.; Chen, X.-M. Pore Surface Tailored SOD-Type Metal-Organic Zeolites. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1268–1271.
- (37) Henninger, S. K.; Jeremias, F.; Kummer, H.; Janiak, C. MOFs for Use in Adsorption Heat Pump Processes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2625–2634.
- (38) Janiak, C.; Henninger, S. K. Cooling with Sunlight. *Nachr. Chem.* **2013**, *61*, 520–523.
- (39) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water Adsorption in MOFs: Fundamentals and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594–5617.
- (40) Jeremias, F.; Khutia, A.; Henninger, S. K.; Janiak, C. MIL-100(Al, Fe) as Water Adsorbents for Heat Transformation Purposes—a Promising Application. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10148–10151.
- (41) Jeremias, F.; Lozan, V.; Henninger, S. K.; Janiak, C. Programming MOFs for Water Sorption: Amino-Functionalized MIL-125 and UiO-66 for Heat Transformation and Heat Storage Applications. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15967–15973.
- (42) De Lange, M. F.; Ottevanger, C. P.; Wiegman, M.; Vlucht, T. J. H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Crystals for Sustainability – Structuring Al-based MOFs for the Allocation of Heat and Cold. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 281–285.
- (43) Lenzen, D.; Bendix, P.; Reinsch, H.; Fröhlich, D.; Kummer, H.; Möllers, M.; Hügenell, P. P. C.; Gläser, R.; Henninger, S.; Stock, N. Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers. *Adv. Mater.* **2017**, *6*, No. 1705869.
- (44) Permyakova, A.; Skrylnyk, O.; Courbon, E.; Affram, M.; Wang, S.; Lee, U.-H.; Valekar, A. H.; Nouar, F.; Mouchaham, G.; Devic, T.; de Weireld, G.; Chang, J.-S.; Steunou, N.; Frère, M.; Serre, C. Synthesis Optimization, Shaping, and Heat Reallocation Evaluation of the Hydrophilic Metal-Organic Framework MIL-160(Al). *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1419–1426.
- (45) Ko, N.; Choi, P. G.; Hong, J.; Yeo, M.; Sung, S.; Cordova, K. E.; Park, H. J.; Yang, J. K.; Kim, J. Tailoring the Water Adsorption Properties of MIL-101 Metal–Organic Frameworks by Partial Functionalization. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2057–2064.
- (46) Henninger, S. K.; Ernst, S.-J.; Gordeeva, L.; Bendix, P.; Fröhlich, D.; Grekova, A. D.; Bonaccorsi, L.; Aristov, Y.; Jaenchen, J. New Materials for Adsorption Heat Transformation and Storage. *Renewable Energy* **2017**, *110*, 59–68.
- (47) Tannert, N.; Ernst, S.-J.; Jansen, C.; Bart, H.-J.; Henninger, S. K.; Janiak, C. Evaluation of the Highly Stable Metal–Organic Framework MIL-53(Al)-TDC (TDC = 2,5-Thiophenedicarboxylate) as a New and Promising Adsorbent for Heat Transformation Applications. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17706–17712.
- (48) Reinsch, H.; Waitschat, S.; Stock, N. Mixed-Linker MOFs with CAU-10 Structure: Synthesis and Gas Sorption Characteristics. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4840–4847.
- (49) Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. The Progression of Al-Based Metal-Organic Frameworks – From

Academic Research to Industrial Production and Applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131–136.

(50) Fröhlich, D.; Pantatosaki, E.; Kolokathis, P. D.; Markey, K.; Reinsch, H.; Baumgartner, M.; van der Veen, M. A.; Vos, D. E. de; Stock, N.; Papadopoulos, G. K.; Henninger, S. K.; Janiak, C. Water Adsorption Behaviour of CAU-10-H: A Thorough Investigation of Its Structure–Property Relationships. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11859–11869.

(51) Cadiau, A.; Lee, J. S.; Damasceno Borges, D.; Fabry, P.; Devic, T.; Wharmby, M. T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Jun, C.-H.; Hwang, Y. K.; Stock, N.; de Lange, M. F.; Kapteijn, F.; Gascon, J.; Maurin, G.; Chang, J.-S.; Serre, C. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4775–4780.

(52) Jeremias, F.; Fröhlich, D.; Janiak, C.; Henninger, S. K. Advancement of Sorption-Based Heat Transformation by a Metal Coating of Highly-Stable, Hydrophilic Aluminium Fumarate MOF. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24073–24082.

(53) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.

(54) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum terephthalate (MIL-53) upon Hydration. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.

(55) Tannert, N.; Jansen, C.; Niesing, S.; Janiak, C. Robust Synthesis Routes and Porosity of the Al-based Metal–Organic Frameworks Al-Fumarate, CAU-10-H and MIL-160. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2967–2976.

(56) De Lange, M. F.; Zeng, T.; Vlucht, T. J. H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Manufacture of Dense CAU-10-H Coatings for Application in Adsorption Driven Heat Pumps: Optimization and Characterization. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5911–5920.

(57) Wahiduzzaman, M.; Lenzen, D.; Maurin, G.; Stock, N.; Wharmby, M. T. Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility upon H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> Adsorption. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3626–3632.

(58) Tschense, C. B. L.; Reimer, N.; Hsu, C.-W.; Reinsch, H.; Siegel, R.; Chen, W.-J.; Lin, C.-H.; Cadiau, A.; Serre, C.; Senker, J.; Stock, N. New Group 13 MIL-53 Derivates Based on 2,5-thiophenedicarboxylic acid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1600–1608.

(59) Kabasci, S. *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*, Wiley Series in Renewable Resources; Wiley: Chichester, 2014.

(60) Wu, J.; Eduard, P.; Thiyagarajan, S.; van Haveren, J.; van Es, D. S.; Koning, C. E.; Lutz, M.; Guerra, C. F. Isohexide Derivatives from Renewable Resources as Chiral Building Blocks. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 599–603.

(61) Yuan, L.; Tian, M.; Lan, J.; Cao, X.; Wang, X.; Chai, Z.; Gibson, J. K.; Shi, W. Defect Engineering in Metal–Organic Frameworks: A new Strategy to Develop Applicable Actinide Sorbents. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 370–373.

(62) Hastürk, E.; Ernst, S.-J.; Janiak, C. Recent Advances in Adsorption Heat Transformation Focusing on the Development of Adsorbent Materials. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 26–36.

(63) Abtab, S. M. T.; Alezi, D.; Bhatt, P. M.; Shkurenko, A.; Belmabkhout, Y.; Aggarwal, H.; Weseliński, Ł. J.; Alsadun, N.; Samin, U.; Hedhili, M. N.; Eddaoudi, M. Reticular Chemistry in Action: A Hydrolytically Stable MOF Capturing Twice Its Weight in Adsorbed Water. *Chem* **2018**, *4*, 94–105.

(64) De Lange, M. F.; Verouden, K. J. F. M.; Vlucht, T. J. H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12205–12250.

(65) Ernst, S.-J.; Jeremias, F.; Bart, H.-J.; Henninger, S. K. Methanol Adsorption on HKUST-1 Coatings Obtained by Thermal Gradient Deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 13094–13101.

(66) Arjmandi, M.; Peyravi, M.; Pourafshari Chenar, M.; Jahanshahi, M. A new Concept of MOF-Based PMM by Modification of

Conventional Dense Film Casting Method: Significant Impact on the Performance of FO Process. *J. Membr. Sci.* **2019**, *579*, 253–265.

(67) Liu, S.; Liu, G.; Zhao, X.; Jin, W. Hydrophobic-ZIF-71 Filled PEBA Mixed Matrix Membranes for Recovery of Biobutanol via Pervaporation. *J. Membr. Sci.* **2013**, *446*, 181–188.

(68) DeCoste, J. B.; Denny, M. S.; Peterson, G. W.; Mahle, J. J.; Cohen, S. M. Enhanced Aging Properties of HKUST-1 in Hydrophobic Mixed-Matrix Membranes for Ammonia Adsorption. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2711–2716.

(69) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Colloids Surf., A* **2013**, *437*, 3–32.

**Solid-Solution Mixed-Linker-Synthesis of Isoreticular Al-based MOFs for an easy Hydrophilicity Tuning in Water-Sorption Heat Transformations**

Carsten Schlüsener,<sup>†</sup> Mergime Xhinovci,<sup>†</sup> Sebastian-Johannes Ernst,<sup>‡</sup> Alexa Schmitz,<sup>†</sup> Niels Tannert,<sup>†</sup> Christoph Janiak<sup>†,§\*</sup>

<sup>†</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany.

<sup>‡</sup> Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE), Heidenhofstr. 2, 79110, Freiburg, Germany.

<sup>§</sup> Hoffmann Institute of Advanced Materials, Shenzhen Polytechnic, 7098 Liuxian Blvd, Nanshan District, Shenzhen, China

E-Mails: [carsten.schluesener@hhu.de](mailto:carsten.schluesener@hhu.de); [mergime.xhinovci@hhu.de](mailto:mergime.xhinovci@hhu.de); [sebastian-johannes.ernst@ise.fraunhofer.de](mailto:sebastian-johannes.ernst@ise.fraunhofer.de); [alexa.schmitz@hhu.de](mailto:alexa.schmitz@hhu.de); [niels.tannert@hhu.de](mailto:niels.tannert@hhu.de); [janiak@hhu.de](mailto:janiak@hhu.de)

## Table of Contents

S1.	Materials and equipment.....	3
S2.	Brief description of synthesized metal-organic frameworks.....	3
S3.	Syntheses of mixed-linker MIL-160IF and CAU-10-H-IF .....	4
S4.	PXRD-measurements .....	6
S5.	IR spectroscopy .....	7
S6.	Nitrogen sorption experiments (T = 77 K).....	8
S7.	Water vapor sorption experiments (T = 293 K).....	9
S8.	Scanning electron microscopy (SEM).....	10
S9.	Thermogravimetric analysis (TGA) .....	11
S10.	Aqueous synthesis of CAU-10-H and mixed-linker MOFs with higher IPA fraction .	12
S11.	<sup>1</sup> H-NMR-spectra of dissolved compounds .....	18
S12.	Temperature boundaries in adsorption heat transformation applications .....	27
S13.	Water sorption and isosteric heat of adsorption.....	28
S14.	Calculations of water sorption properties for ADC applications .....	30
S15.	COP calculation.....	31
S16.	Contact angle (CA) measurements .....	33
S17.	Multicycle stability tests .....	35

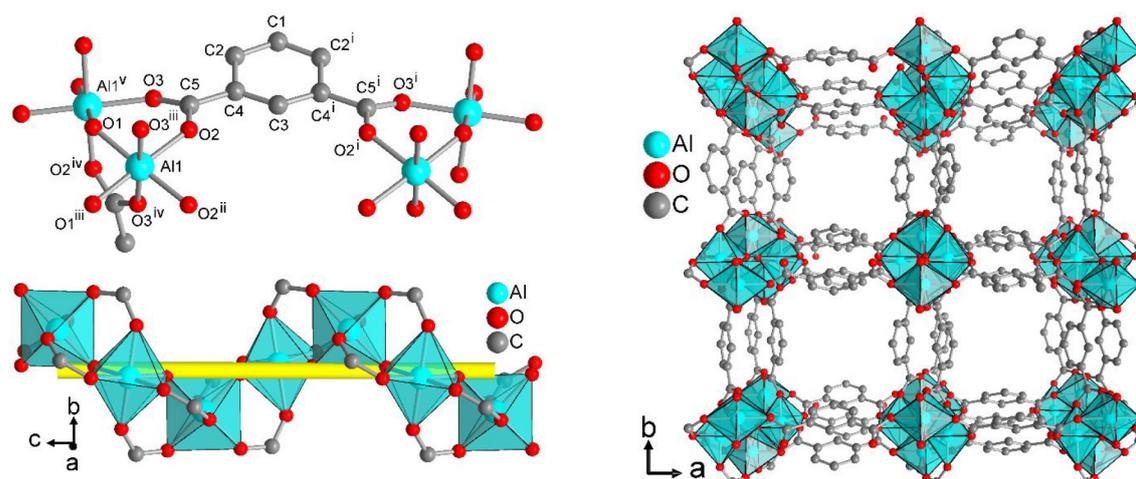
## S1. Materials and equipment

Chemicals were commercially obtained from various sources and used without further purification: 2,5-Furandicarboxylic acid (H<sub>2</sub>-FDC; Ox Chem: 98 %, 95 %; Apollo Scientific: 97 %, Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Alfa Aesar: not specified), isophthalic acid (H<sub>2</sub>-IPA; Alfa Aesar, Sigma Aldrich: 99 %) and *N,N*-dimethylformamide (DMF; Sigma Aldrich: 99.8 %).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas were calculated from four or five adsorption points in the pressure range  $p/p_0 = 0.006 - 0.08$  by applying Roquerol plots ( $r > 0.998$ ). Total pore volumes were calculated from the N<sub>2</sub> sorption isotherms at  $p/p_0 = 0.90$ . Density functional theory (DFT) calculations for the pore size distribution curves were done with the native NovaWin 11.03 software using the 'N<sub>2</sub> at 77 K on carbon, slit pore, non-local density functional theory (NLDF) equilibrium' model for nitrogen.

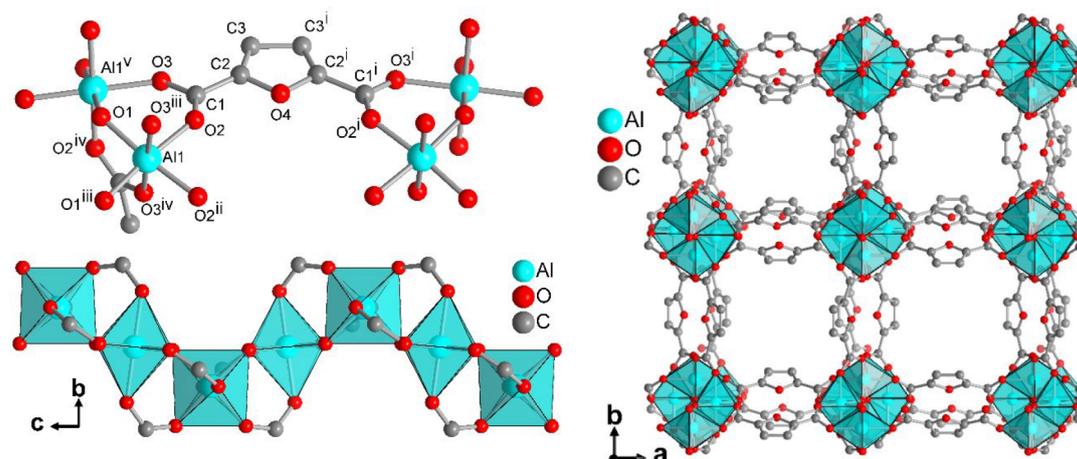
## S2. Brief description of synthesized metal-organic frameworks

### CAU-10-H



**Fig. S1** Structural elements in CAU-10-H with extended asymmetric unit, the fourfold helical chain of cis vertex-bridged {AlO<sub>6</sub>}-polyhedra as the inorganic building unit, and the 3D framework structure of square shaped one-dimensional channels. Symmetry transformations  $i = 1-x, y, z$ ;  $ii = x, -y, -z$ ;  $iii = 0.25+y, 0.25-x, -0.25+z$ ;  $iv = 0.25+y, -0.25+x, 0.25-z$ ;  $v = 0.25-y, -0.25+x, 0.25+z$ . Graphics produced from cif-file for CAU-10-H (CSD-Refcode OQOBUT).<sup>1</sup>

## MIL-160



**Fig. S2** Structural elements in MIL-160 with extended asymmetric unit, the fourfold helical chain of cis vertex-bridged  $\{AlO_6\}$ -polyhedra as the inorganic building unit, and the 3D framework structure of square shaped one-dimensional channels. Symmetry transformations  $i = 1-x, y, z$ ;  $ii = x, -y, -z$ ;  $iii = 0.25+y, 0.25-x, -0.25+z$ ;  $iv = 0.25+y, -0.25+x, 0.25-z$ ;  $v = 0.25-y, -0.25+x, 0.25+z$ . Graphics produced from cif-file for MIL-160 (CSD-Refcode PIBZOS).<sup>2</sup>

### S3. Syntheses of mixed-linker MIL-160IF and CAU-10-H-IF

Mixed-linker MIL-160IF samples were prepared by an optimized synthesis route for MIL-160 reported by Permyakova *et al.*<sup>3</sup>

$Al(OH)(CH_3COO)_2$  (1.6 mmol, 0.29 g), various amounts of 2,5-furandicarboxylic acid and isophthalic acid (combined amount: 1.6 mmol) and distilled water (10 mL) were added to a round-bottomed flask (25 – 50 mL). The mixture was then stirred under reflux for 24 h.

The cooled down suspension was centrifuged to recover a white product. The precipitate was dispersed three times in 45 mL distilled water and afterwards centrifuged. In a final step the product was dispersed in 45 mL distilled water and stirred for at least 16 h before being centrifuged again. The resulting white solid was dried in a vacuum oven at 60 °C (ca. 10 mbar) for not less than 24 h.

**Table S1** Results of mixed-linker synthesis of MIL-160IF with different ratios of IPA and FDC.

Compound MIL-160IF a:b	Ratio Synthesis (a : b)	Ratio ( <sup>1</sup> H-NMR) IPA : FDC	n <sub>Al</sub> (Al(OH)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ) [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>IPA</sub> [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>FDC</sub> [mmol]
MIL-160	0 : 1	0 : 1	1.60	0	1.60
MIL-160IF 11:89	0.1 : 0.9	0.11 : 0.89	1.60	0.16	1.44
MIL-160IF 22:78	0.2 : 0.8	0.22 : 0.78	1.57	0.32	1.25
MIL-160IF 32:68	0.3 : 0.7	0.32 : 0.68	1.60	0.48	1.12
MIL-160IF 41:59	0.4 : 0.6	0.41 : 0.59	1.60	0.64	0.96
MIL-160IF 51:49	0.5 : 0.5	0.51 : 0.49	1.60	0.80	0.80

Mixed-linker CAU-10-H-IF samples were prepared by an optimized synthesis route for MIL-160 reported by Permyakova *et al.*<sup>3</sup> The synthesis route was adjusted to compounds with higher IPA ratio by the addition of proportionate amounts of DMF.<sup>1</sup>

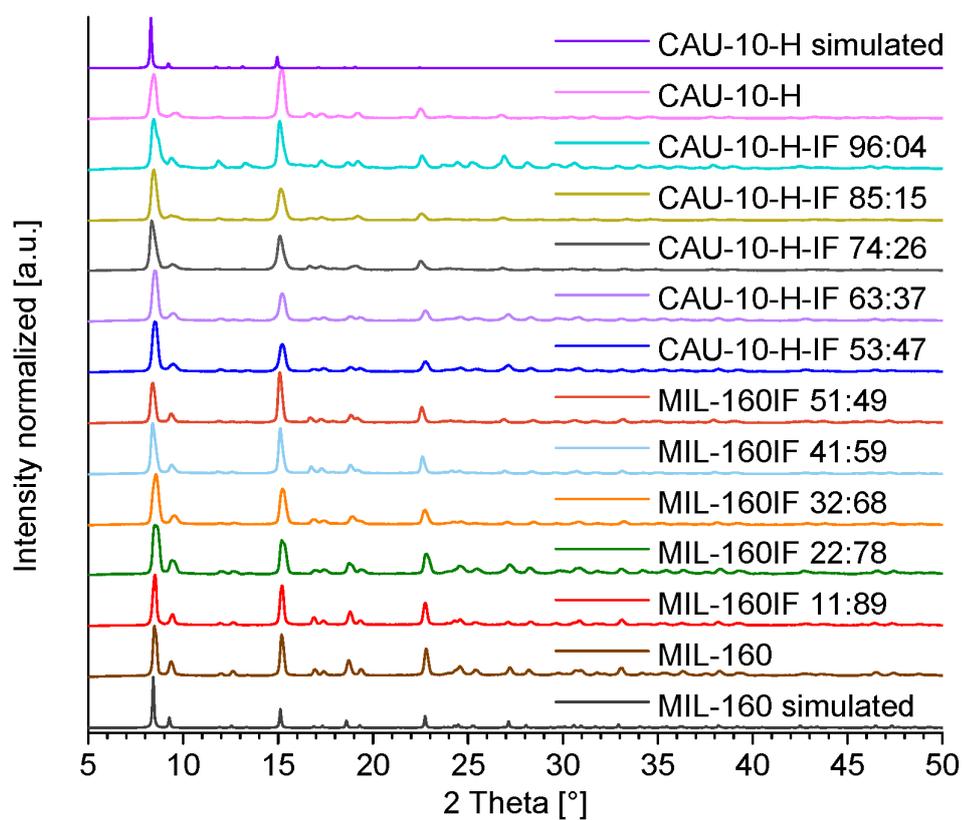
Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (1.6 mmol, 0.29 g), various amounts of 2,5-furandicarboxylic acid and isophthalic acid (combined amount: 1.6 mmol), varying ratios of distilled water and DMF (combined volume: 10 mL), depending on the amount of isophthalic acid, were added to a round-bottomed flask (25 – 50 mL). The mixture was then stirred under reflux for 24 h.

The cooled down suspension was centrifuged to recover a white product. The precipitate was dispersed three times in 45 mL distilled water and afterwards centrifuged. In a final step the product was dispersed in 45 mL distilled water and stirred for at least 16 h before being centrifuged again. The resulting white solid was dried in a vacuum oven at 60 °C (ca. 10 mbar) for not less than 24 h.

**Table S2** Results of mixed-linker synthesis of MIL-160IF DMF with different ratios of IPA, FDC and DMF addition.

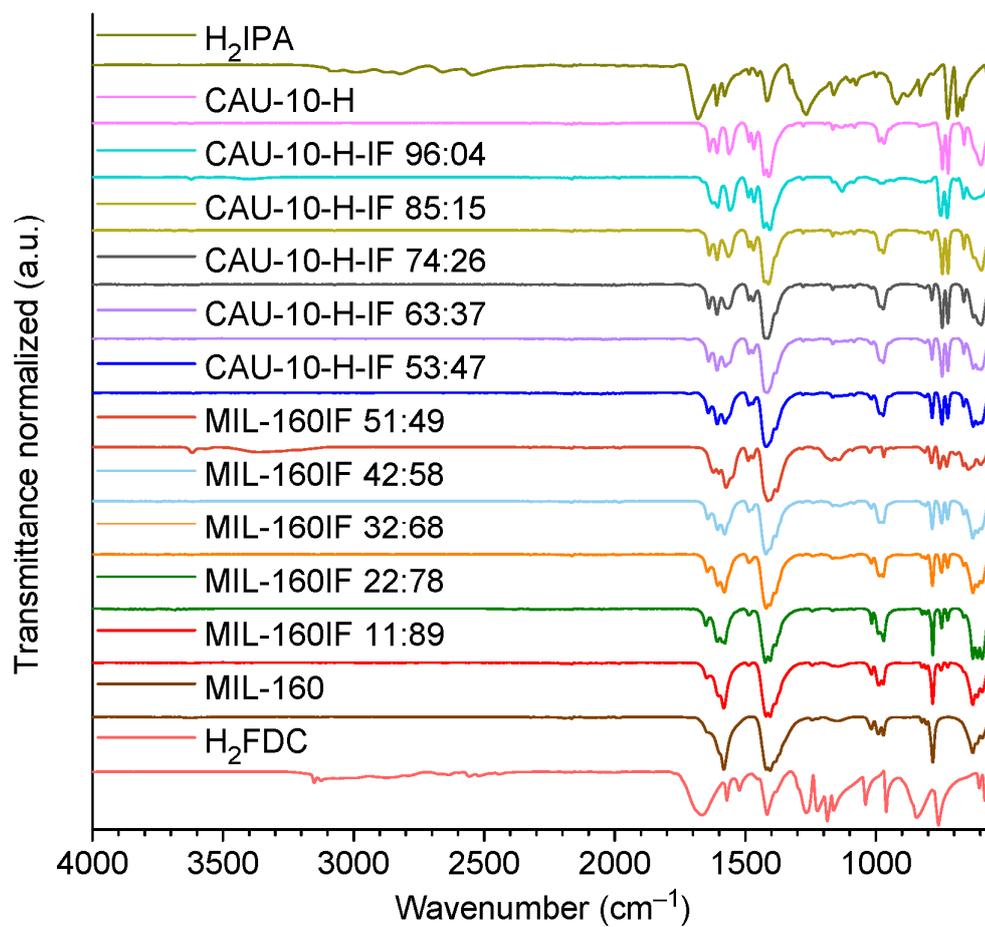
Compound CAU-10-H-IF a:b	Ratio Synthesis (a : b)	Ratio ( <sup>1</sup> H-NMR) IPA : FDC	n <sub>Al</sub> (Al(OH)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ) [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>IPA</sub> [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>FDC</sub> [mmol]	DMF [mL]
CAU-10-H-IF 53:47	0.5 : 0.5	0.53 : 0.47	1.60	0.80	0.80	1.0
CAU-10-H-IF 63:37	0.6 : 0.4	0.63 : 0.37	1.60	0.96	0.64	1.2
CAU-10-H-IF 74:26	0.7 : 0.3	0.74 : 0.26	1.60	1.12	0.48	1.4
CAU-10-H-IF 85:15	0.8 : 0.2	0.85 : 0.15	1.60	1.28	0.32	1.6
CAU-10-H-IF 96:04	0.9 : 0.1	0.96 : 0.04	1.60	1.44	0.16	1.8
CAU-10-H	1 : 0	1 : 0	1.60	1.60	0	2.0

#### S4. PXRD-measurements



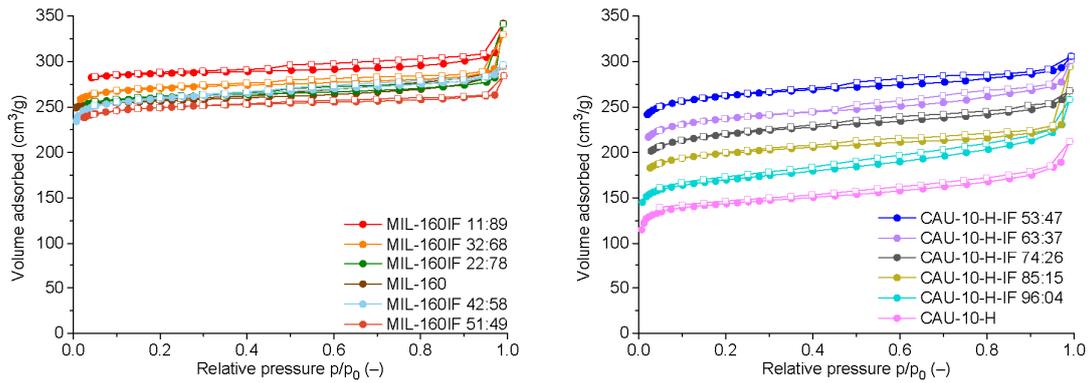
**Fig. S3** PXRD patterns of mixed-linker MOFs with different ratios of IPA (isophthalate) and FDC (2,5-furandicarboxylate) and simulated references of MIL-160 and CAU-10-H, calculated from cif-files CSD-Refcode PIBZOS<sup>2</sup> (MIL-160) and from CSD-Refcode OQOBUT<sup>1</sup> (CAU-10-H), respectively.

## S5. IR spectroscopy

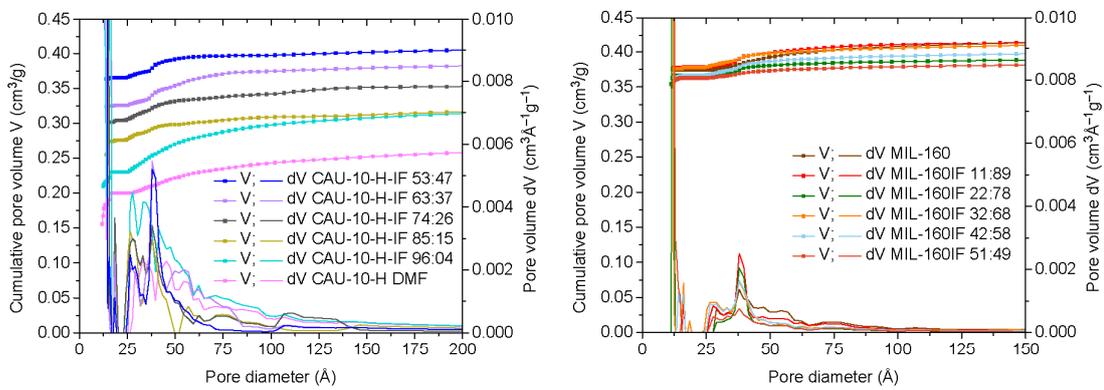


**Fig. S4** Full IR spectra (ATR) of mixed-linker compounds in the range from 4000 to 550 cm<sup>-1</sup>

## S6. Nitrogen sorption experiments (T = 77 K)

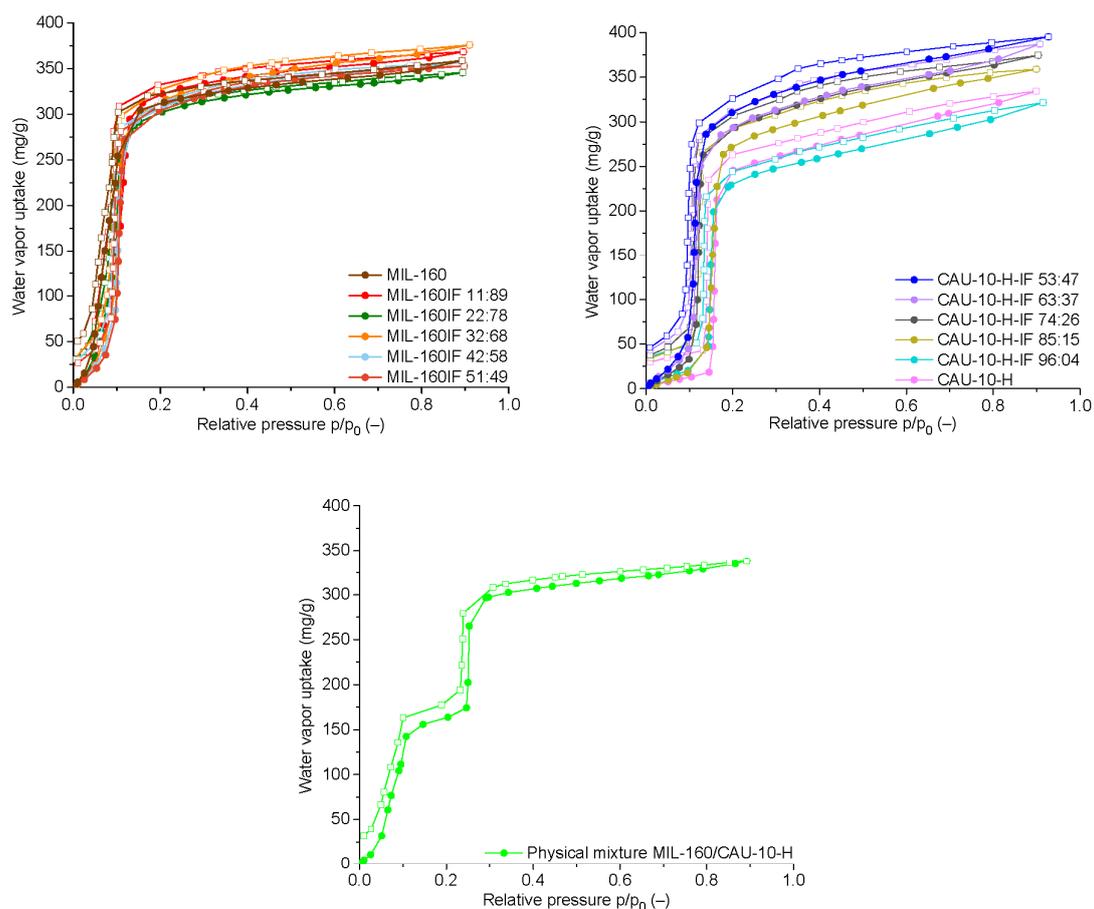


**Fig. S5** N<sub>2</sub> sorption isotherms of MIL-160IF (left) and CAU-10-H-IF (right) mixed-linker MOFs at 77 K. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

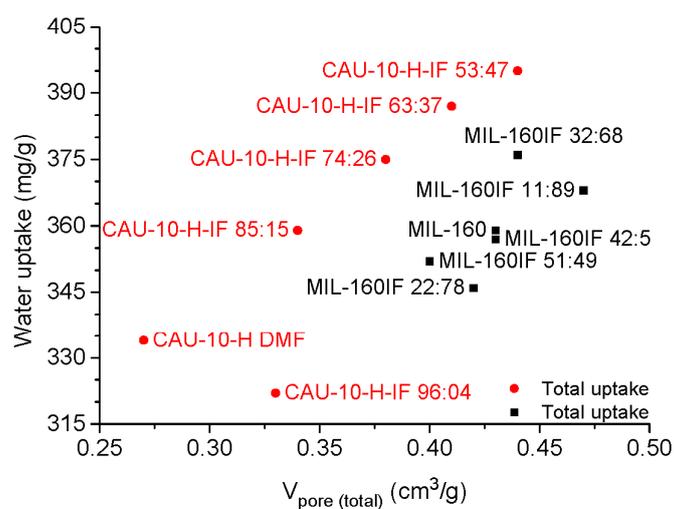


**Fig. S6** Cumulative pore volume and pore size distribution for the CAU-10-H-IF (left) and MIL-160IF (right) series.

## S7. Water vapor sorption experiments (T = 293 K)

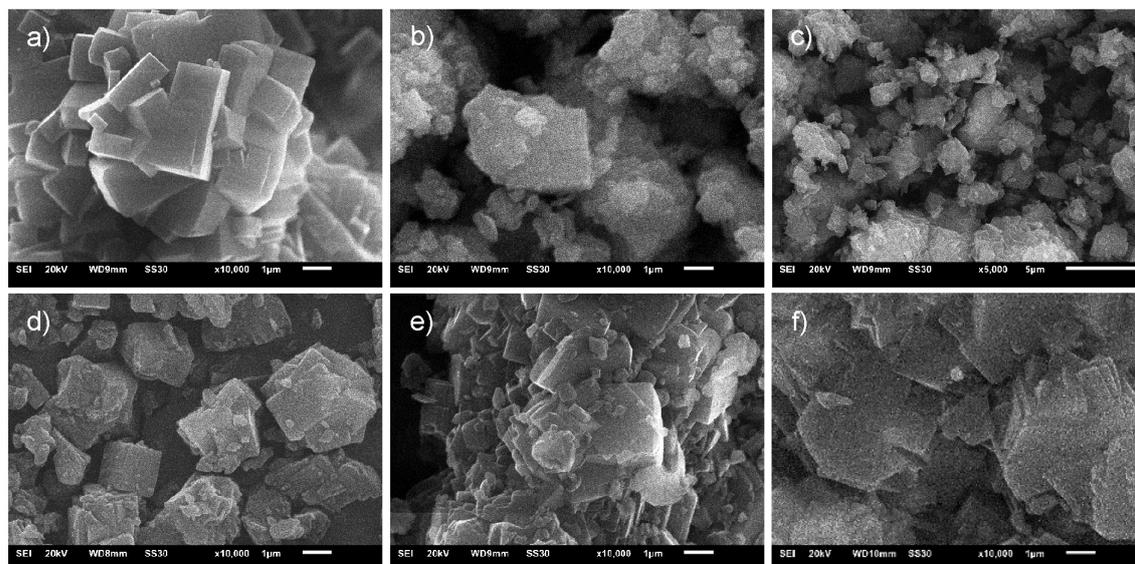


**Fig. S7** Water vapor sorption isotherms at 293 K for mixed-linker MIL-160IF- (top left) and CAU-10-H-IF-samples (top right). Bottom: Water vapor sorption isotherm at 293 K for a physical mixture of MIL-160 and CAU-10-H. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

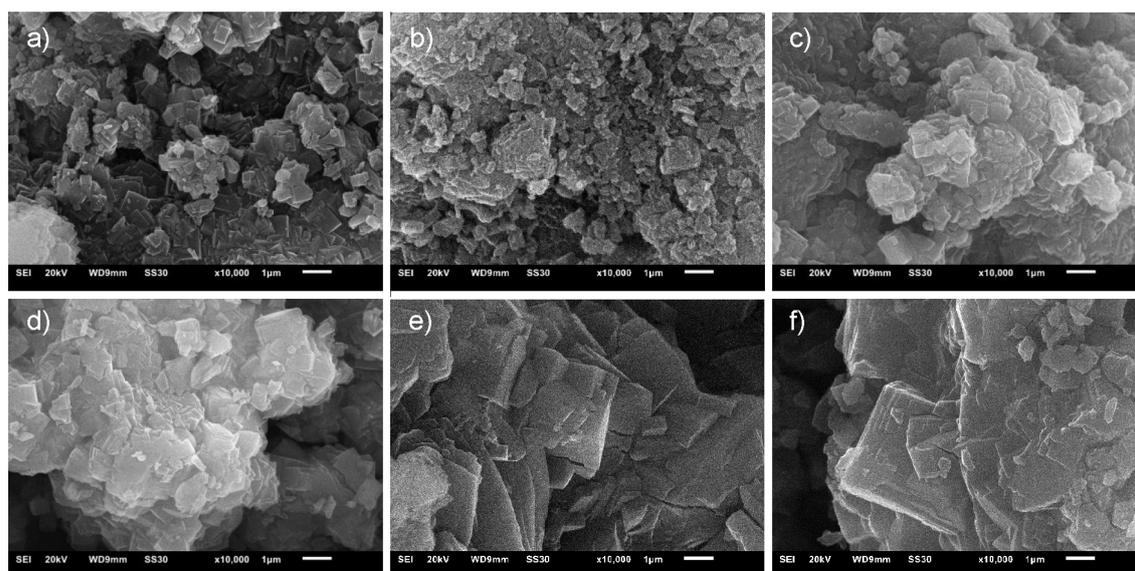


**Fig. S8** Total water uptake at  $p/p_0 = 0.9$  versus total pore volume at  $p/p_0 = 0.9$ .

## S8. Scanning electron microscopy (SEM)

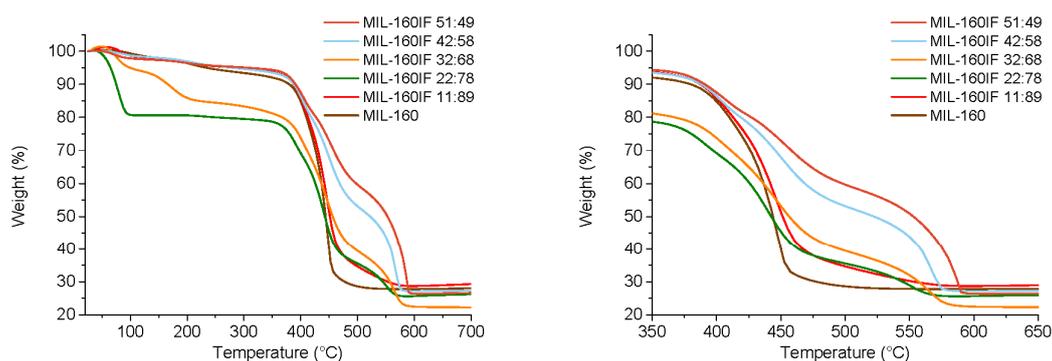


**Fig. S9** SEM images of MIL-160IF with different ratios of IPA and FDC. a) MIL-160IF 51:49, b) MIL-160IF 42:58, c) MIL-160IF 32:68, d) MIL-160IF 22:78, e) MIL-160IF 11:89, f) MIL-160. Magnification in all images is 10 000; the scale bar is 1 µm.



**Fig. S10** SEM images of MIL-160IF DMF with different ratios of IPA and FDC. a) CAU-10-H-IF 53:47, b) CAU-10-H-IF 63:37, c) CAU-10-H-IF 74:26, d) CAU-10-H-IF 85:15, e) CAU-10-H-IF 96:04, f) CAU-10-H. Magnification in all images is 10 000; the scale bar is 1 µm.

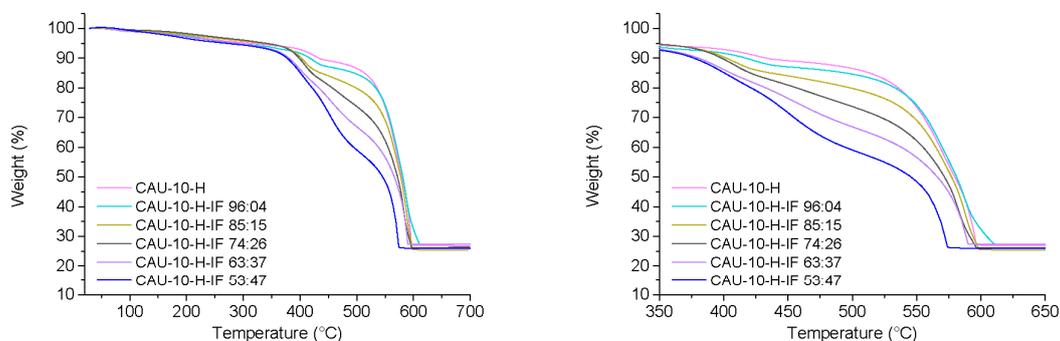
## S9. Thermogravimetric analysis (TGA)



**Fig. S11** TGA results of MIL-160IF with different ratios of IPA and FDC under synthetic air atmosphere. Left full range; right expanded region between 350 to 650 °C.

**Table S3** Results of TGA-measurements of mixed-linker MIL-160IF samples.

Compound	Solvent weight loss (%)	Second weight loss (%)	Third weight loss (%)	Residue mass (%)
MIL-160	6.3	65.9	–	27.8
MIL-160IF 11:89	5.2	66.1	–	28.7
MIL-160IF 22:78	19.4	45.0	10.0	25.6
MIL-160IF 32:68	15.4	46.0	17.8	20.8
MIL-160IF 42:58	5.3	42.7	24.9	27.1
MIL-160IF 51:49	4.9	36.8	32.0	26.3



**Fig. S12** TGA results of CAU-10-H-IF with different ratios of IPA and FDC under synthetic air atmosphere. Left full range; right expanded region between 350 to 650 °C.

**Table S4** Results of TGA-measurements of mixed-linker CAU-10-H-IF samples.

Compound	Solvent weight loss (%)	Second weight loss (%)	Third weight loss (%)	Residue mass (%)
CAU-10-H	1.5	10.5	61.2	26.8
CAU-10-H-IF 96:04	2.4	11.8	58.5	27.3
CAU-10-H-IF 85:15	1.5	16.4	56.7	25.4
CAU-10-H-IF 74:26	1.6	20.9	51.2	26.3
CAU-10-H-IF 63:37	3.6	30.8	39.8	25.7
CAU-10-H-IF 53:47	5.5	37.5	31.7	25.3

## S10. Aqueous synthesis of CAU-10-H and mixed-linker MOFs with higher IPA fraction

In this section we describe the results from mixed-linkers syntheses of MIL-160IF under aqueous conditions for materials with an I:F ratio over 60:40 up to the attempted aqueous synthesis of CAU-10-H.

We note that up to an I:F ratio of 80:20 the crystallinity (judged by PXRD in Fig. S13) and porosity characteristics (from N<sub>2</sub> and water sorption, Fig. S14-17) are in the expected range. At the higher I:F ratio of 88:12 and for CAU-10-H from aqueous synthesis, the crystallinity and porosity properties then shows that the obtained materials deviate from the MIL-160 or CAU-10-H structure and characteristics. Therefore, the products "MIL-160IF 88:12" and "CAU-10-H" were placed in quotation marks in the following Tables and Figures.

### S10.1 Synthesis details:

**Table S5** Results of mixed-linker synthesis of MIL-160IF with ratios of IPA and FDC above 60:40.

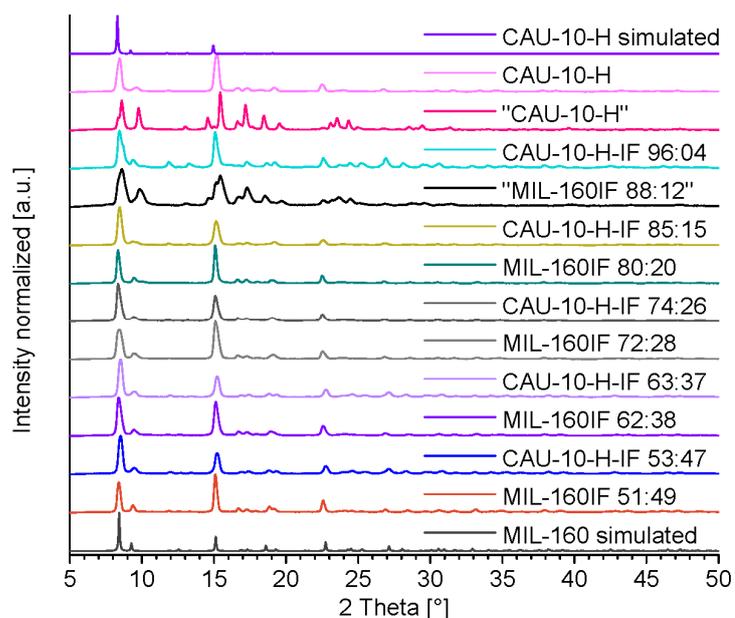
Compound MIL-160IF a:b	Ratio Synthesis (a : b)	Ratio ('H-NMR) IPA : FDC	n <sub>Al</sub> (Al(OH)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ) [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>IPA</sub> [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>FDC</sub> [mmol]
MIL-160IF 62:38	0.6 : 0.4	0.62 : 0.38	1.60	0.96	0.64
MIL-160IF 72:28	0.7 : 0.3	0.72 : 0.28	1.60	1.12	0.48
MIL-160IF 80:20	0.8 : 0.2	0.80 : 0.20	1.57	1.25	0.31
"MIL-160IF 88:12"	0.9 : 0.1	0.88 : 0.12	1.60	1.44	0.16
"CAU-10-H"	1 : 0	1 : 0	1.60	1.60	0

### S10.2 Analysis details:

**PXRD-measurements:** The crystallinity of "MIL-160IF 88:12" and "CAU-10-H" is relatively low compared to the rest, which could be explained by the chosen aqueous synthesis route. A fully aqueous synthesis of CAU-10-H with Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> as metal source has not been reported yet. Typical syntheses for CAU-10-H or derivatives of CAU-10 use mixtures of H<sub>2</sub>O and DMF (4 : 1) as solvent.<sup>1</sup> The addition of DMF causes a better solubility of H<sub>2</sub>IPA.

PXRD patterns of purely aqueous and related with addition of DMF synthesized compounds (which are also reported in the main manuscript) are shown in comparison in Fig. S13. In contrast to the purely aqueous synthesis route, the addition of DMF leads to crystalline and porous CAU-10-H-IF 96:04 and CAU-10-H.

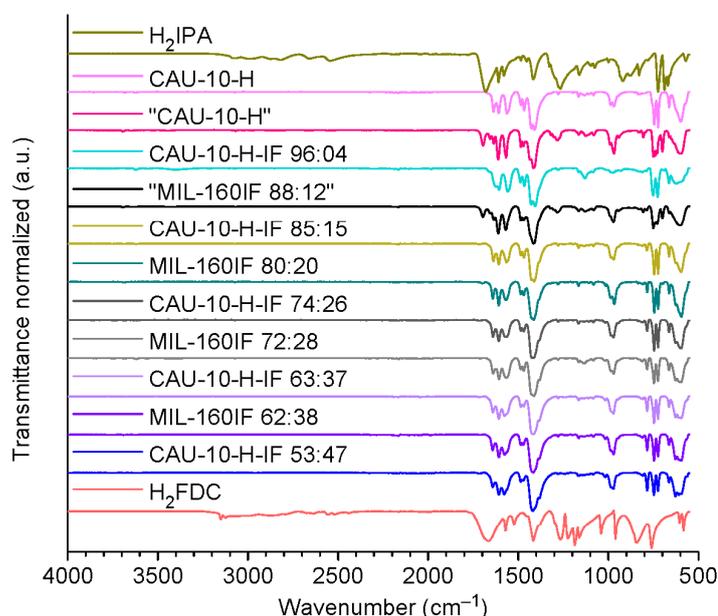
Until an IPA fraction of 0.72, the aqueous synthesis route produces comparable uptake values to the DMF synthesized compounds. Higher IPA fractions in the aqueous synthesis route lead to lower crystallinity and lower porosity than the related DMF-synthesized CAU-10-H-IF samples.



**Fig. S13** Comparison of PXRD patterns of mixed-linker MOFs with different ratios of IPA (isophthalate) and FDC (2,5-furandicarboxylate) aqueous and DMF based synthesis and simulated references of MIL-160 and CAU-10-H, calculated from cif-files CSD-Refcode PIBZOS<sup>2</sup> (MIL-160) and from CSD-Refcode QQOBUT<sup>1</sup> (CAU-10-H), respectively.

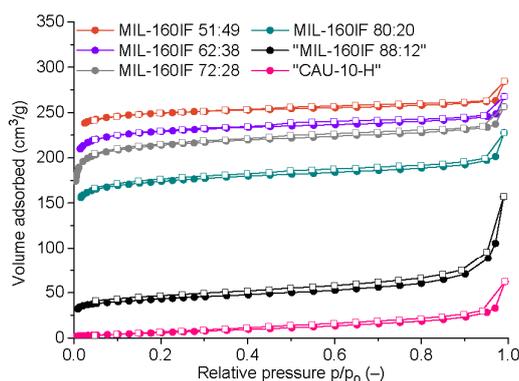
The synthesis of “aqueous” “CAU-10-H” was tested several times with different reaction conditions, e.g. extension of time. Nevertheless, no crystalline and porous CAU-10-H-phase was achieved from using only water as reaction solvent.

### S10.3 IR spectroscopy:

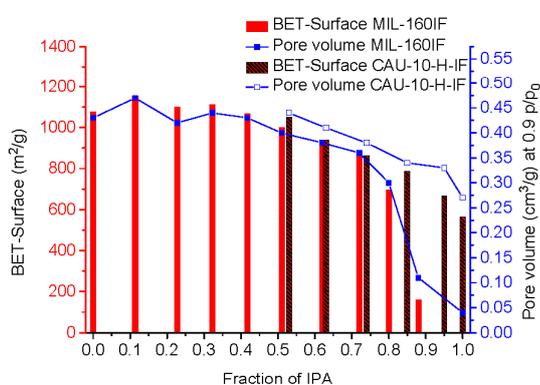


**Fig. S14** Full IR spectra (ATR) of mixed-linker compounds in the range from 4000 to 550  $\text{cm}^{-1}$

## S10.4 Nitrogen sorption experiments:



**Fig. S15** N<sub>2</sub> sorption isotherms at 77 K of MIL-160IF and "CAU-10-H" from purely aqueous synthesis. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.



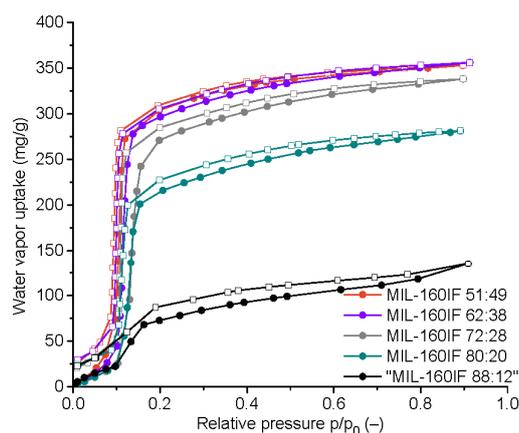
**Fig. S16** Results of mixed-linker MOFs for BET-surface and pore volume. All MIL-160IF entries, including the ones with the fraction of IPA above 0.6 are from purely aqueous synthesis, while the hatched CAU-10-H-IF entries were synthesized in water:DMF = 4:1 (v:v).

**Table S6** Results of N<sub>2</sub> sorption of MIL-160IF and CAU-10-H-IF compounds.

Compound MIL-160IF a:b	S(BET) (m <sup>2</sup> /g)	S(BET) <sub>calc.</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	% of calc. S(BET) (%)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g) at 0.90 p/p <sub>0</sub>
MIL-160 Lit <sup>3</sup>	1150	–	–	0.48 (n.a. p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 51:49	1001	887	113	0.40
CAU-10-H-IF 53:47	1050	877	120	0.44
MIL-160IF 62:38	925	831	111	0.38
CAU-10-H-IF 63:37	938	826	114	0.41
MIL-160IF 72:28	859	779	110	0.36
CAU-10-H-IF 74:26	864	769	112	0.38
MIL-160IF 80:20	695	738	94	0.30
CAU-10-H-IF 85:15	786	712	110	0.34
"MIL-160IF 88:12"	160	697	23	0.11
CAU-10-H-IF 96:04	668	656	102	0.33
"CAU-10-H"	27	635	4	0.04
CAU-10-H	563	635	89	0.27
CAU-10-H Lit. <sup>4,5</sup>	635			0.25 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> S(BET) calculated as the sum of the fraction weighted surface areas of the mixed-linker MOFs (MIL-160 = 1150 m<sup>2</sup>/g; CAU-10-H = 635 m<sup>2</sup>/g) from the following formula  
 $S(\text{BET})_{\text{calc}} = \text{Fraction}(\text{FDC}) \cdot 1150 \text{ m}^2/\text{g} + \text{Fraction}(\text{IPA}) \cdot 635 \text{ m}^2/\text{g}$ . <sup>b</sup> Micropore volume.

## S10.5 Water vapor sorption experiments:

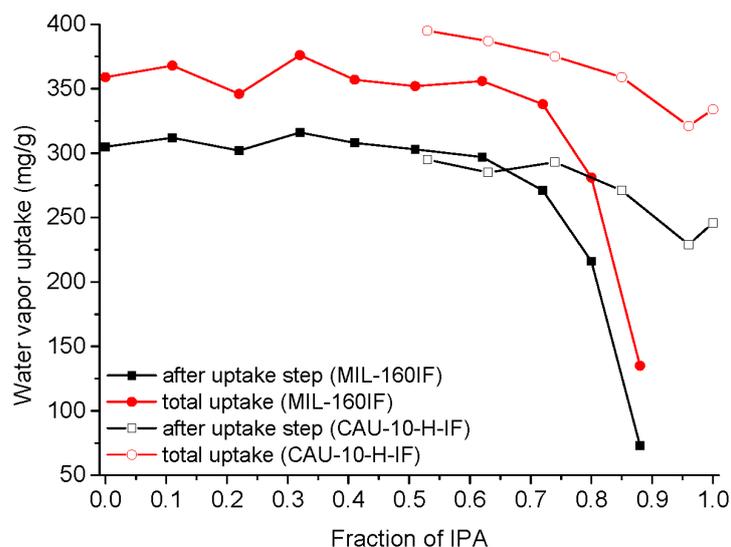


**Fig. S17** Water vapor sorption isotherms at 293 K for mixed-linker MIL-160IF samples (right). All MIL-160IF entries, including the ones with the fraction of IPA above 0.6 are from purely aqueous synthesis. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

**Table S7** Water sorption of mixed-linker synthesis of MIL-160IF with different ratios of IPA and FDC.

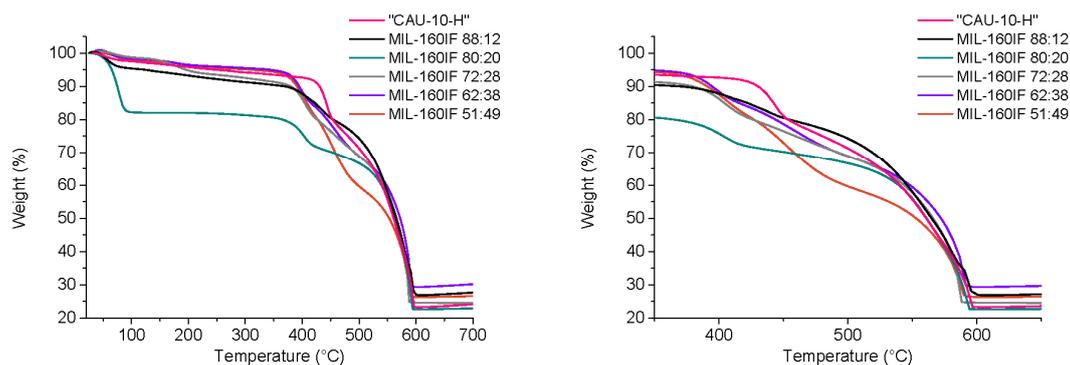
Compound MIL-160IF a:b	Water vapor uptake (mg/g) at 293 K	
	After uptake	Total uptake
MIL-160 Lit. <sup>3</sup>		360 (~0.50 p/p <sub>0</sub> ) <sup>a</sup>
MIL-160	305 (0.15 p/p <sub>0</sub> )	359 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 11:89	312 (0.16 p/p <sub>0</sub> )	368 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 22:78	302 (0.21 p/p <sub>0</sub> )	346 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 32:68	316 (0.21 p/p <sub>0</sub> )	376 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 42:58	308 (0.21 p/p <sub>0</sub> )	357 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 51:49	303 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	352 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
CAU-10-H-IF 53:47	310 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	395 (0.92 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 62:38	297 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	356 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
CAU-10-H-IF 63:37	293 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	387 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 72:28	271 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	338 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
CAU-10-H-IF 74:26	294 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	375 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 80:20	216 (0.21 p/p <sub>0</sub> )	281 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
CAU-10-H-IF 85:15	271 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	359 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160IF 88:12	73 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	135 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
CAU-10-H-IF 96:04	229 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	322 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
"CAU-10-H"	—	—
CAU-10-H	246 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	334 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
CAU-10-H Lit. 4 <sup>6</sup>	307 (0.26 p/p <sub>0</sub> ) <sup>b</sup>	~340 (>0.90 p/p <sub>0</sub> )

<sup>a</sup> Measured at 303 K. <sup>b</sup> Measured at 298 K. All MIL-160IF entries, including the ones with the fraction of IPA above 0.6 and "CAU-10-H" are from purely aqueous synthesis, while the CAU-10-H-IF entries were synthesized in water:DMF = 4:1 (v:v).



**Fig. S18** Water vapor uptake for different mixed-linker MOFs with varying amounts of IPA. Total uptake in red, uptake value after step S-shaped adsorption step in black. All MIL-160IF entries, including the ones with the fraction of IPA above 0.6 are from purely aqueous synthesis, while the CAU-10-H-IF entries were synthesized in water:DMF = 4:1 (v:v).

**S10.6 Thermogravimetric analysis (TGA):**

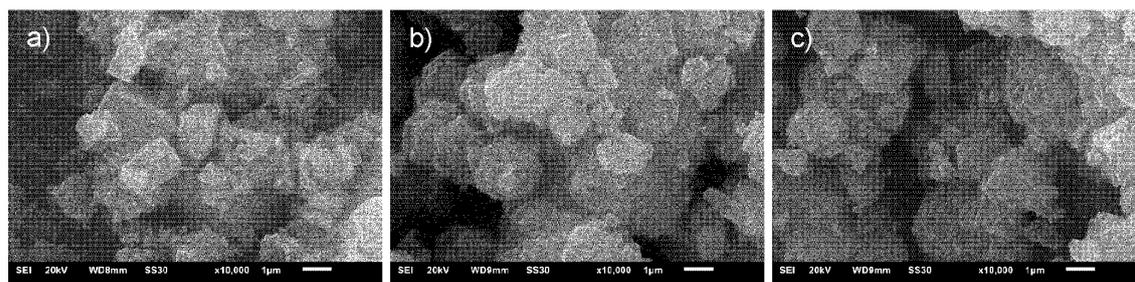


**Fig. S19** TGA results of MIL-160IF with different ratios of IPA and FDC under synthetic air atmosphere.

**Table S8** Results of TGA-measurements of mixed-linker MIL-160IF samples.

Compound	Solvent weight loss (%)	Second weight loss (%)	Third weight loss (%)	Residue mass (%)
MIL-160IF 51:49	4.9	36.8	32.0	26.3
MIL-160IF 62:38	4.3	28.3	38.0	29.4
MIL-160IF 72:28	7.1	23.5	45.7	23.7
MIL-160IF 80:20	16.1	9.5	50.3	24.0
MIL-160IF 88:12	7.1	14.2	51.9	26.8
„CAU-10-H“	5.8	18.8	52.0	23.4

### S10.7 Scanning electron microscopy (SEM):



**Fig. S20** SEM images of aqueous synthesized MIL-160IF with higher ratios of IPA. a) MIL-160IF 80:20, b) MIL-160IF 72:28, c) MIL-160IF 62:38. Magnification in all images is 10 000; the scale bar is 1 µm.

### S11. <sup>1</sup>H-NMR-spectra of dissolved compounds

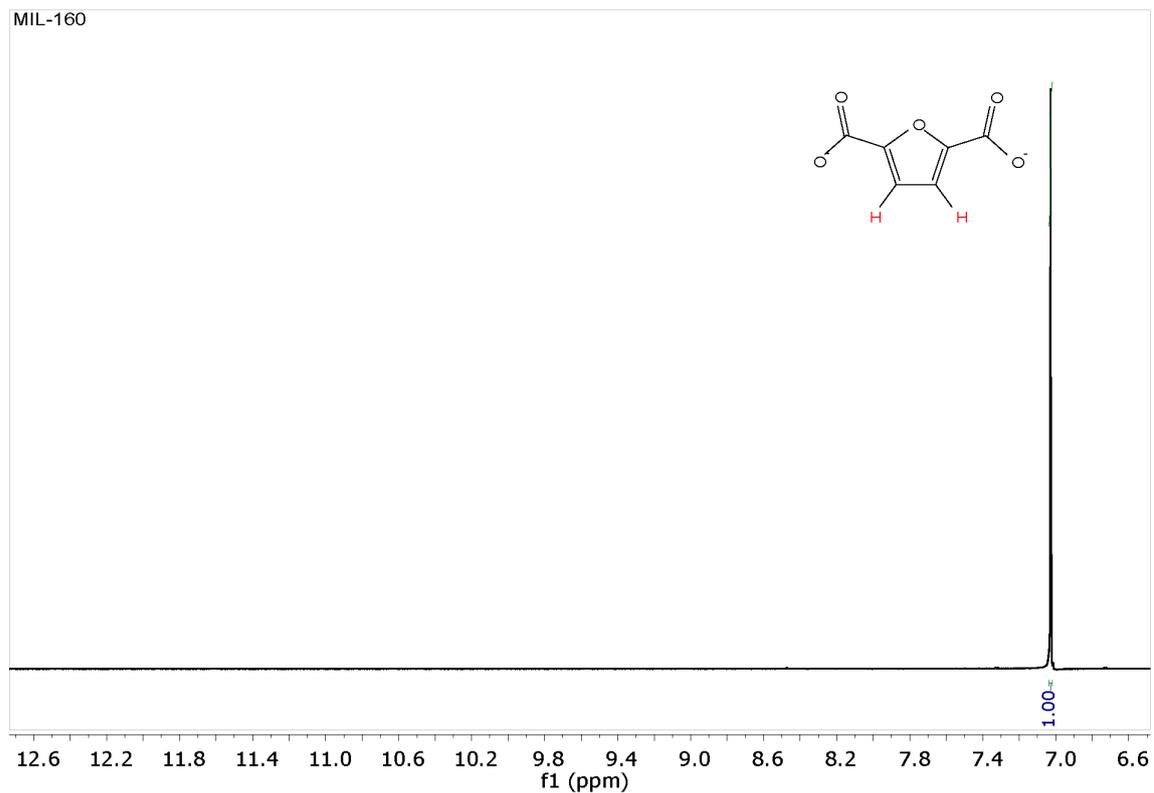


Fig. S21 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of MIL-160 after dissolution in 5 % NaOD in D<sub>2</sub>O.

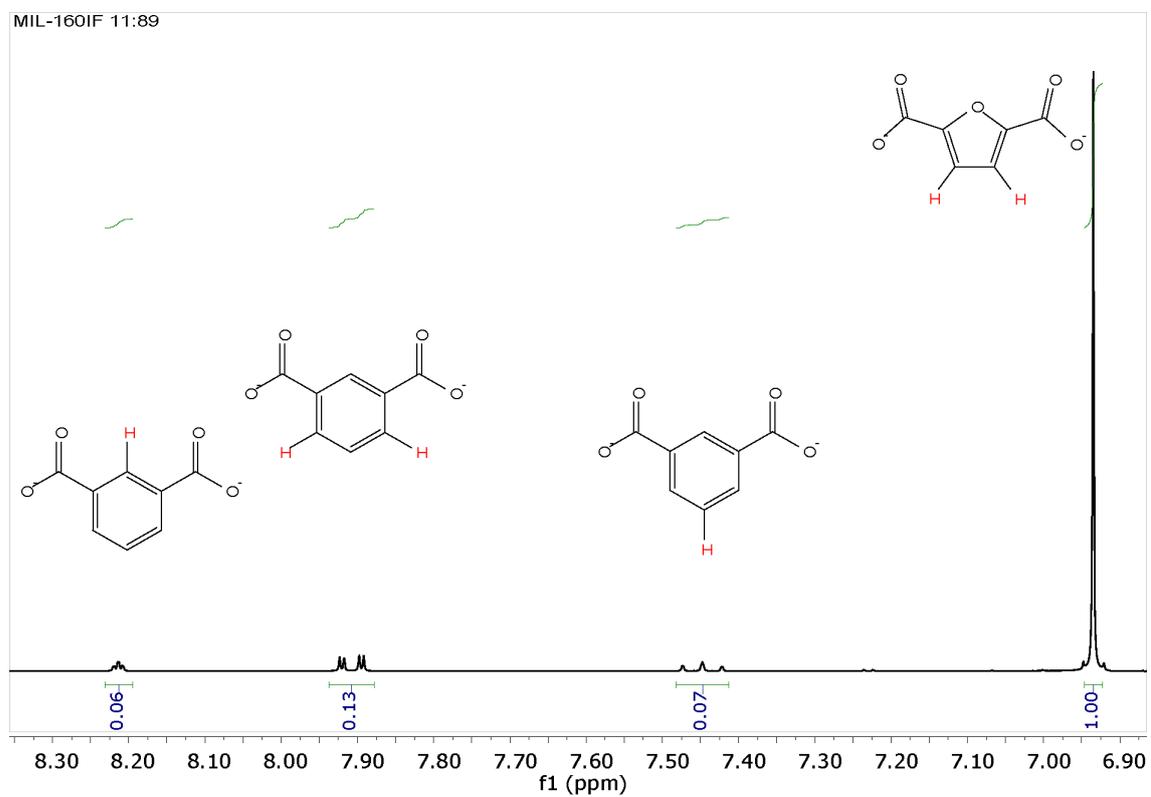
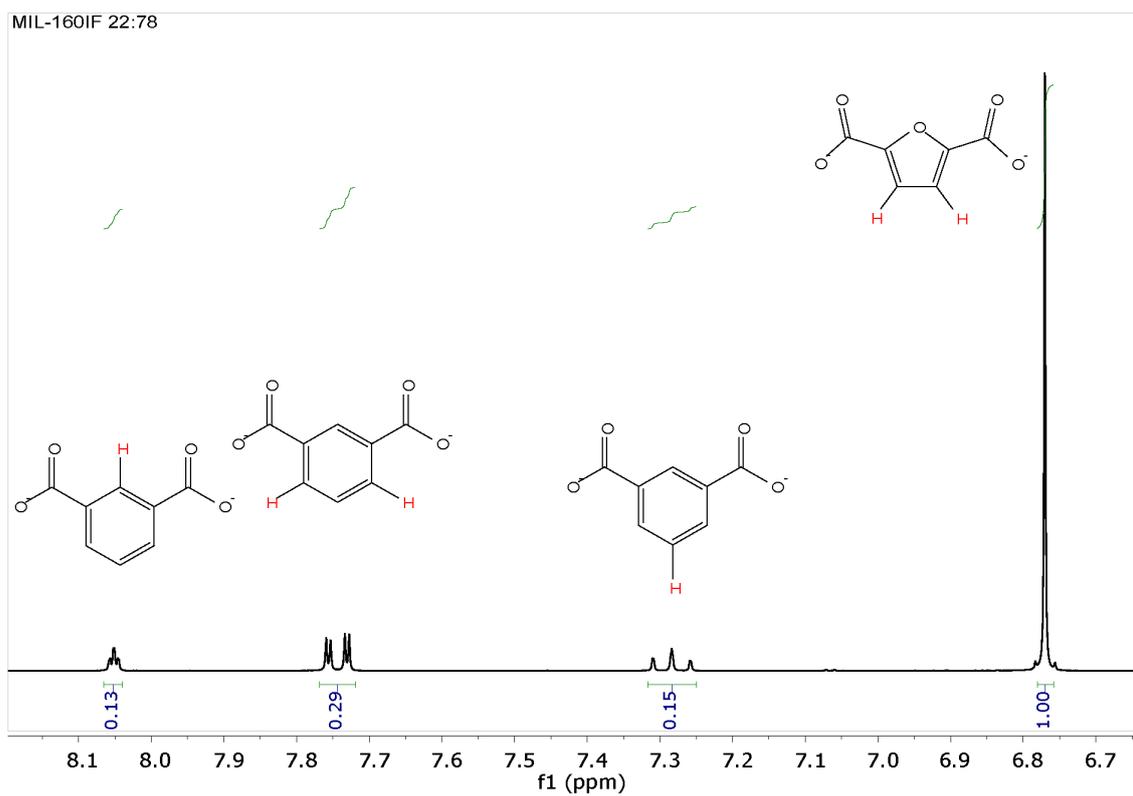
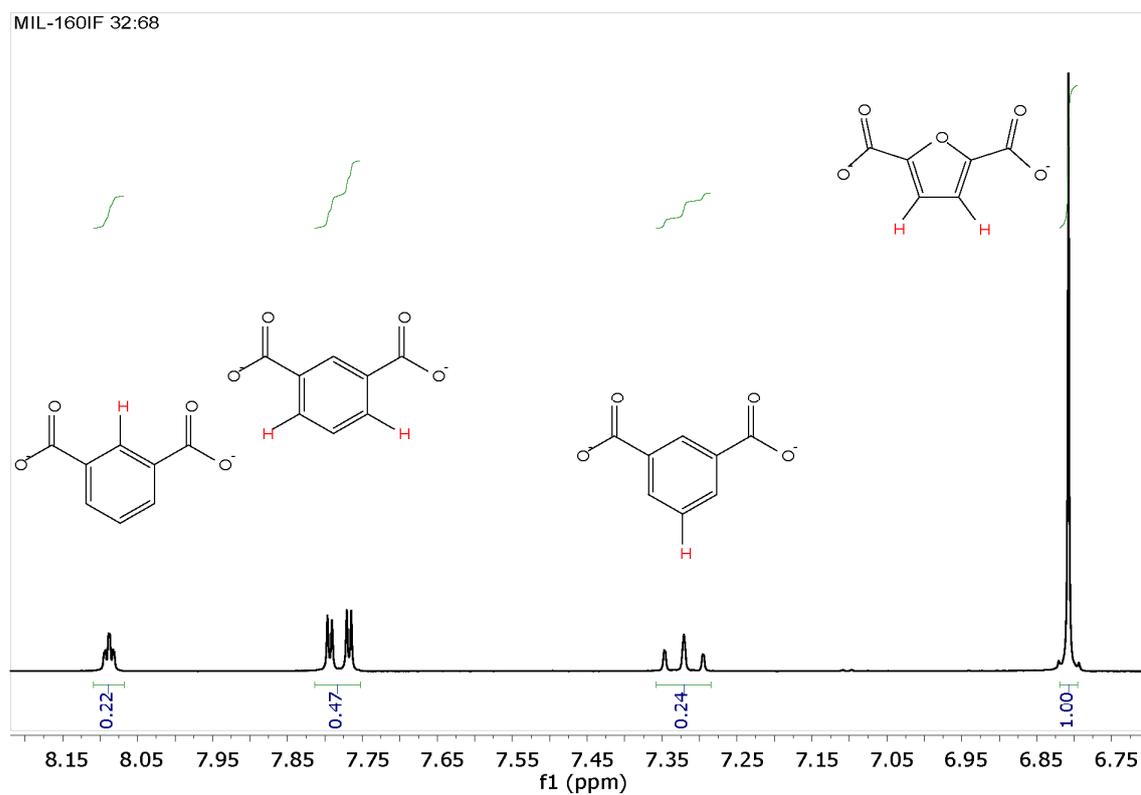


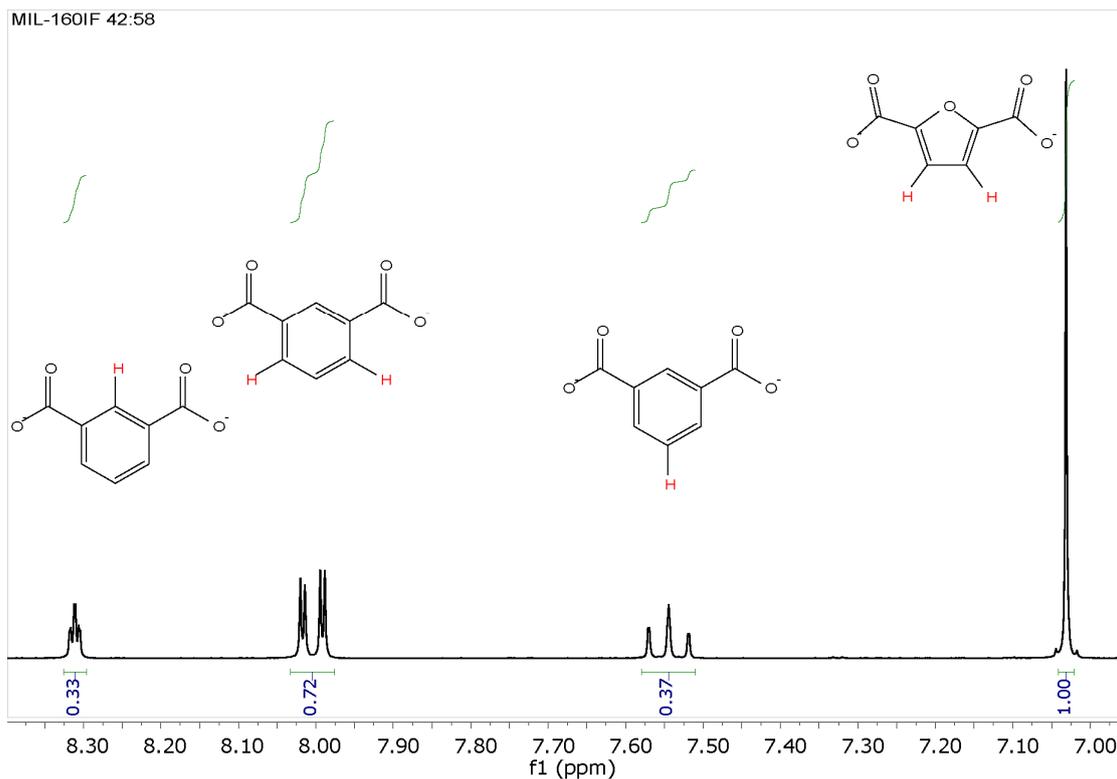
Fig. S22 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of MIL-160IF 11:89 after dissolution in 5 % NaOD in D<sub>2</sub>O.



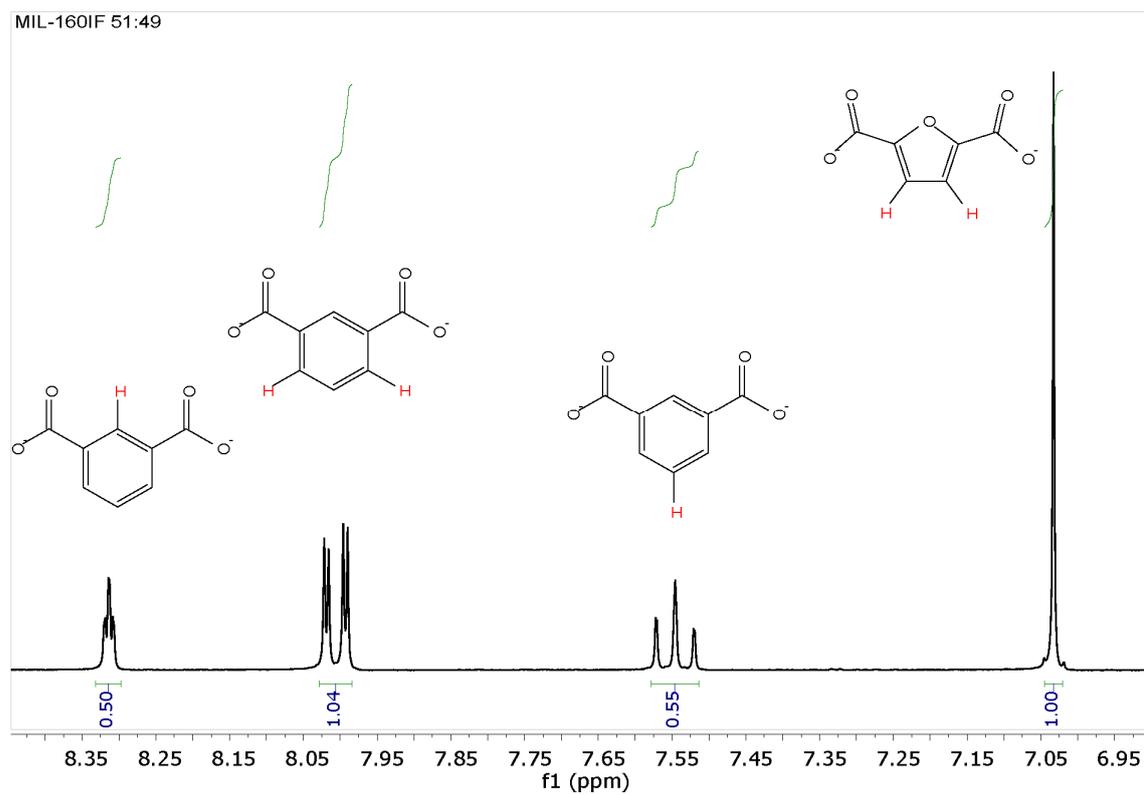
**Fig. S23**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 22:78 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



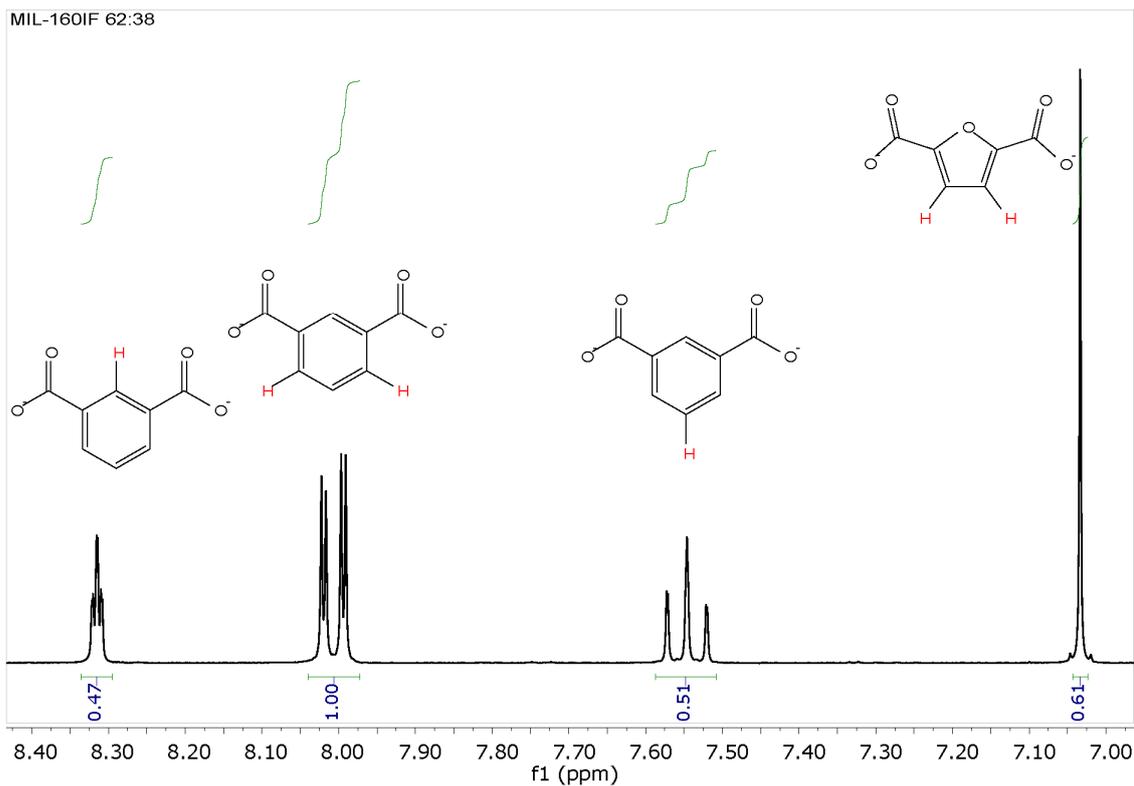
**Fig. S24**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 32:68 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



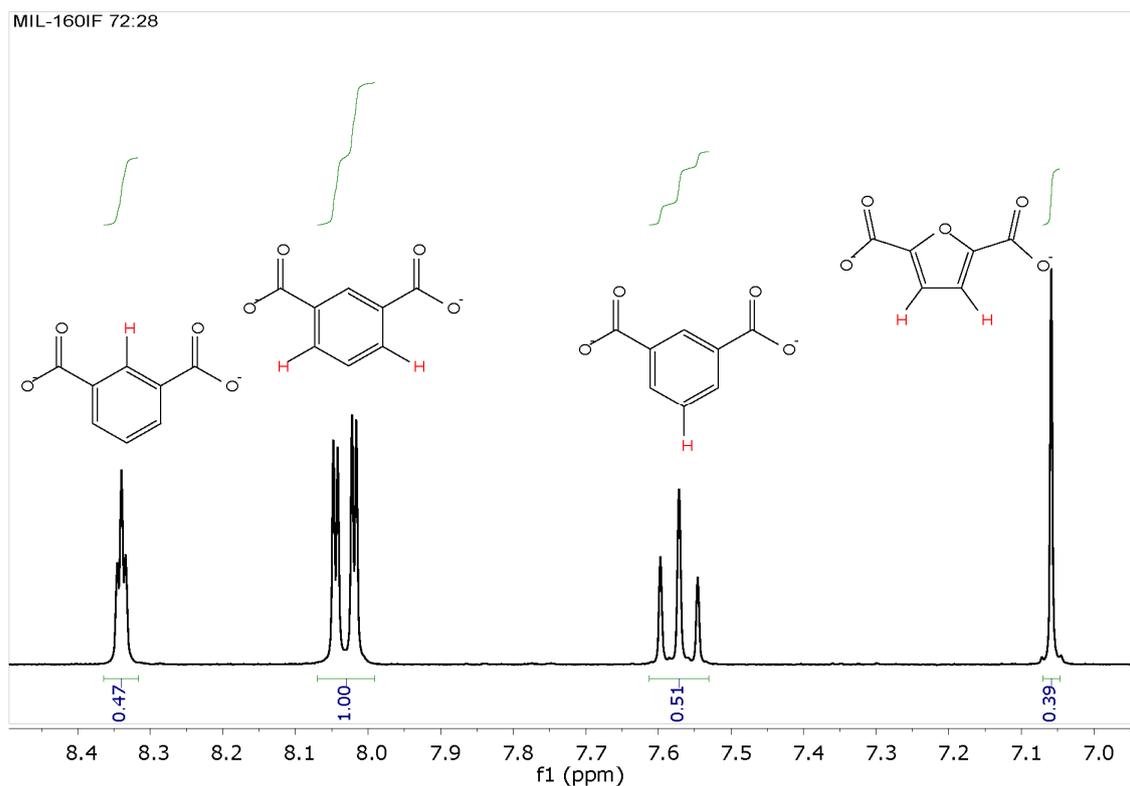
**Fig. S25**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 42:58 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



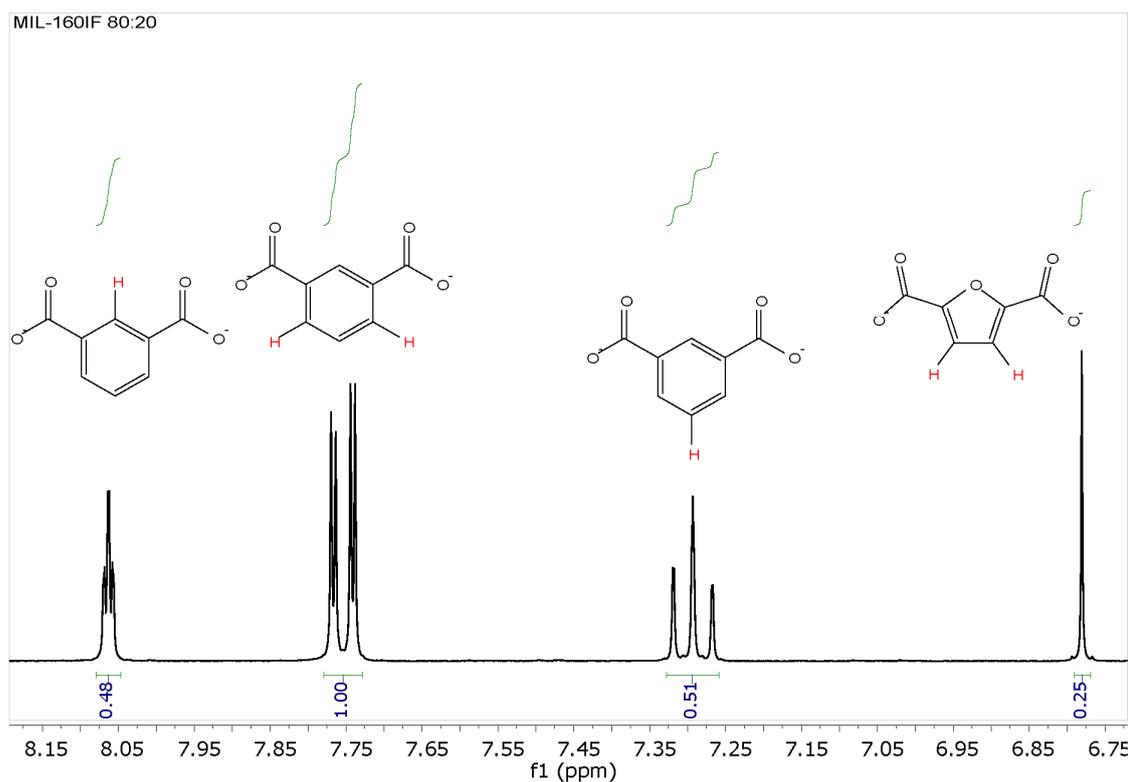
**Fig. S26**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 51:49 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



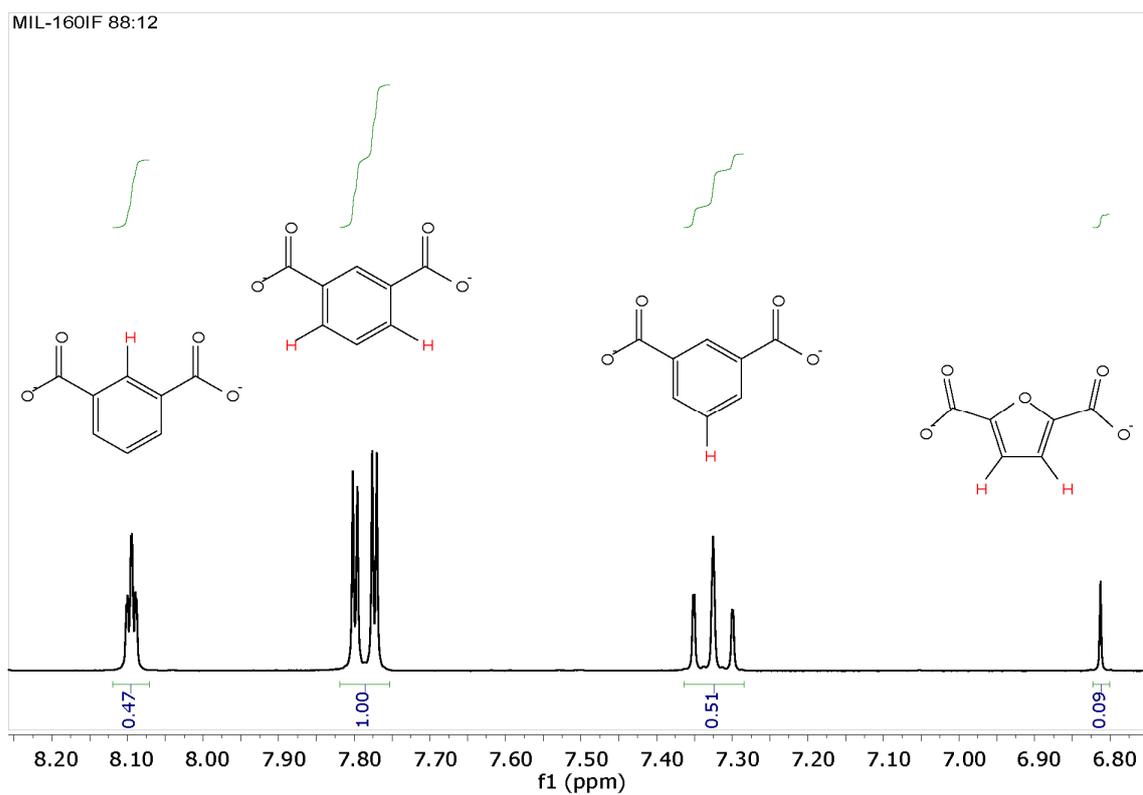
**Fig. S27**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 62:38 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



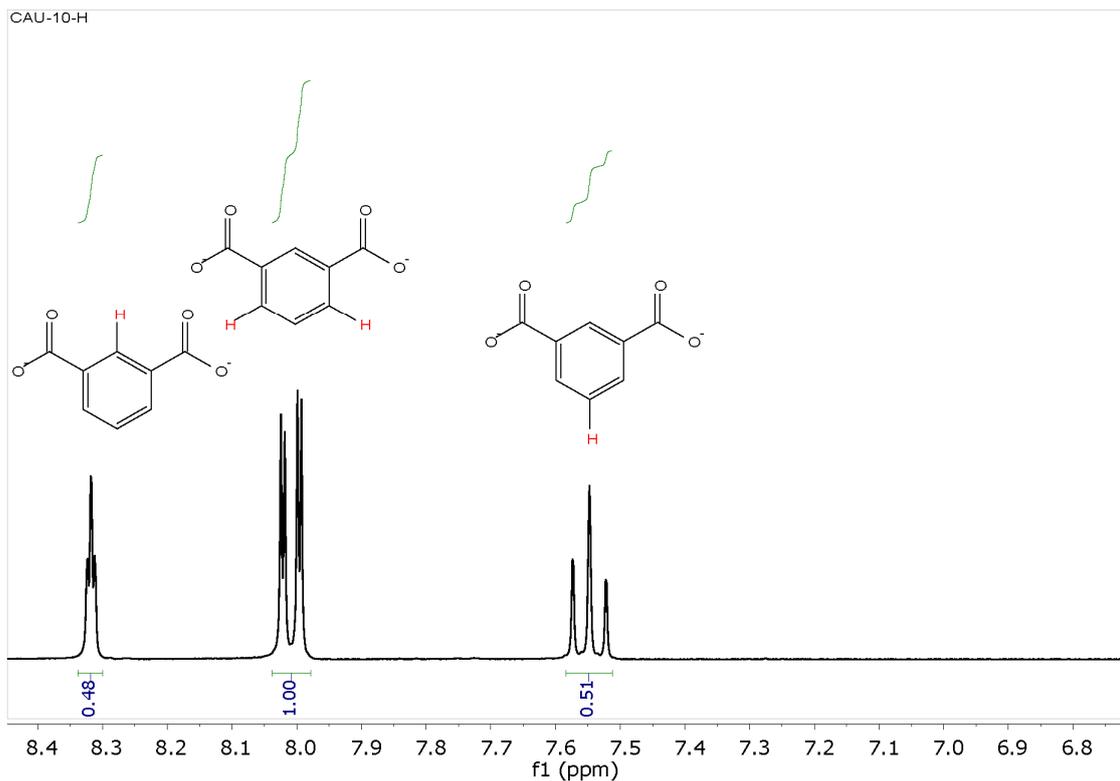
**Fig. S28**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 72:28 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



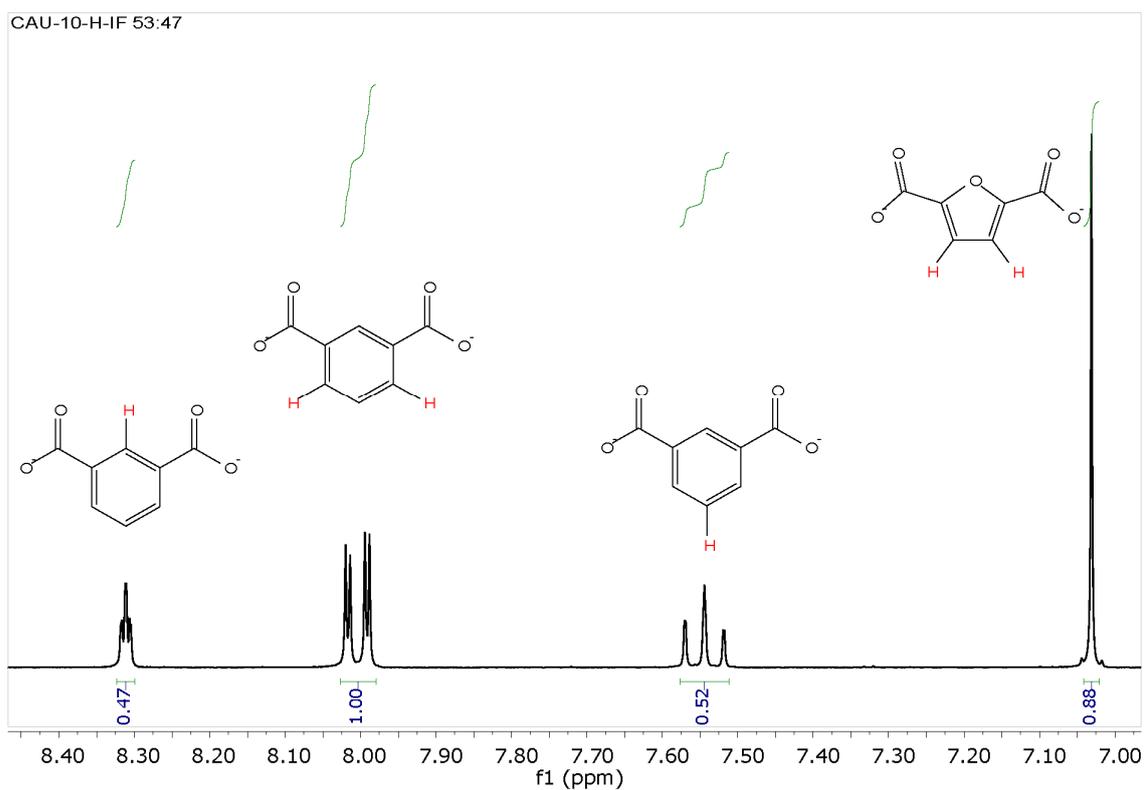
**Fig. S29**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 80:20 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



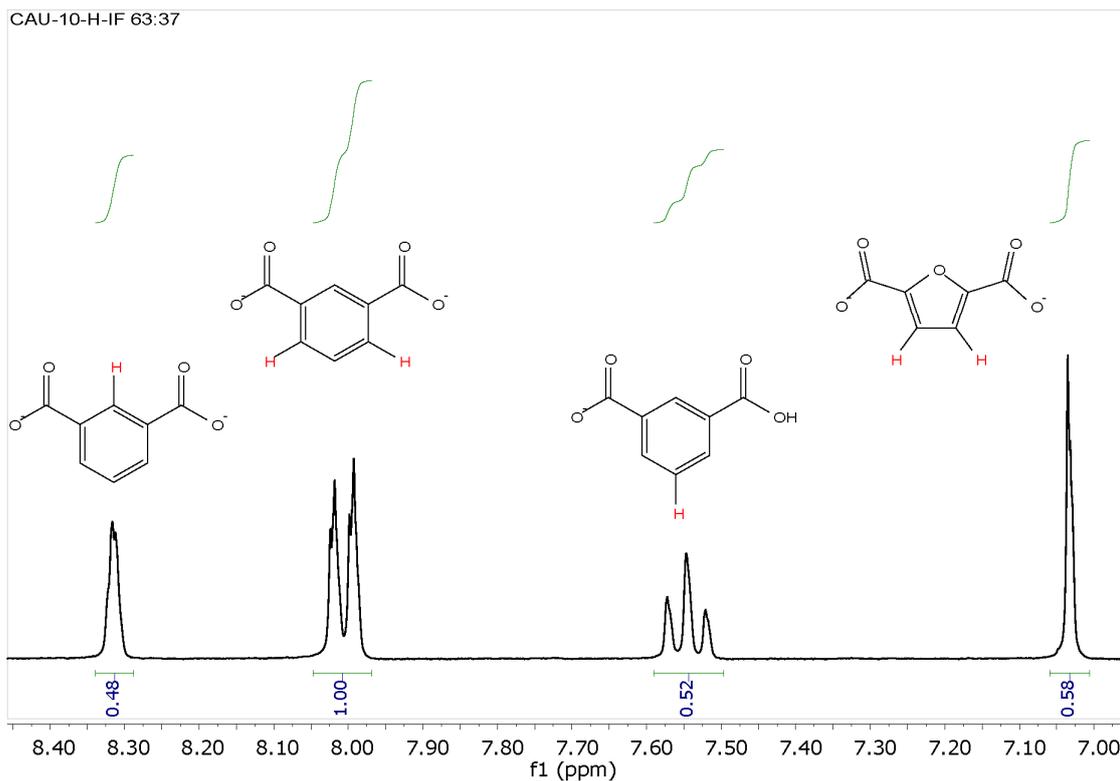
**Fig. S30**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MIL-160IF 88:12 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



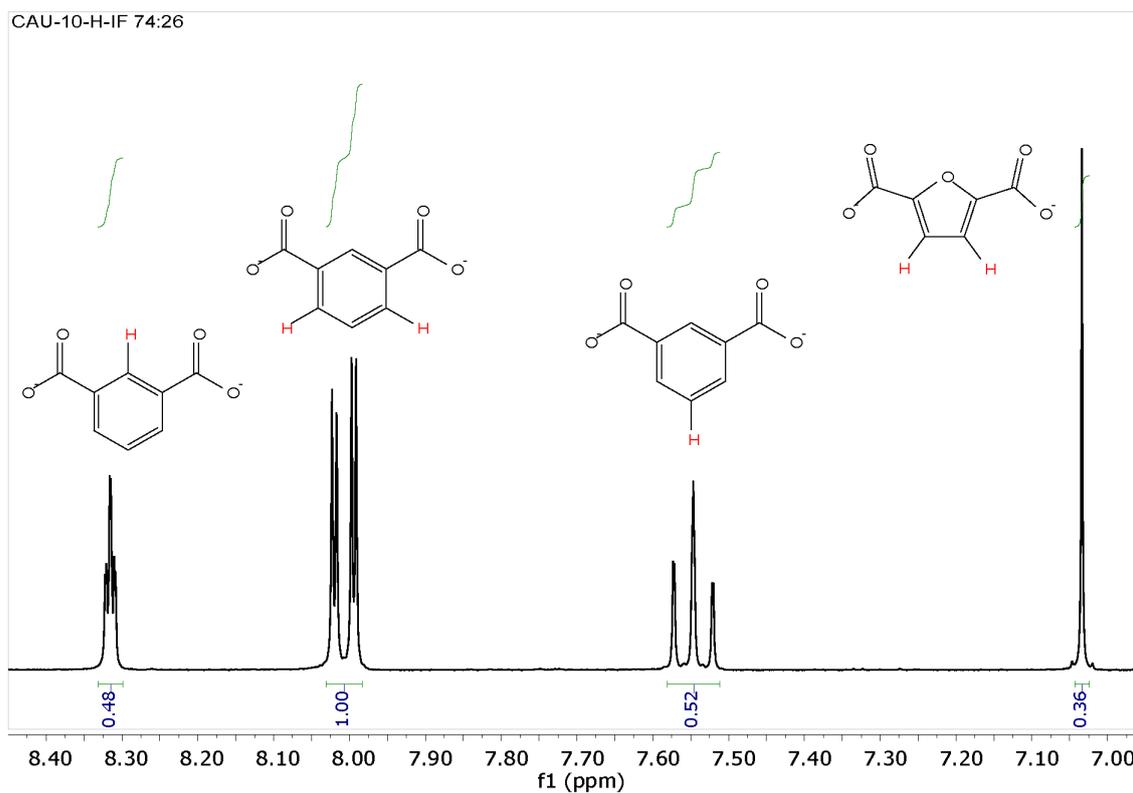
**Fig. S31**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of “CAU-10-H” after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



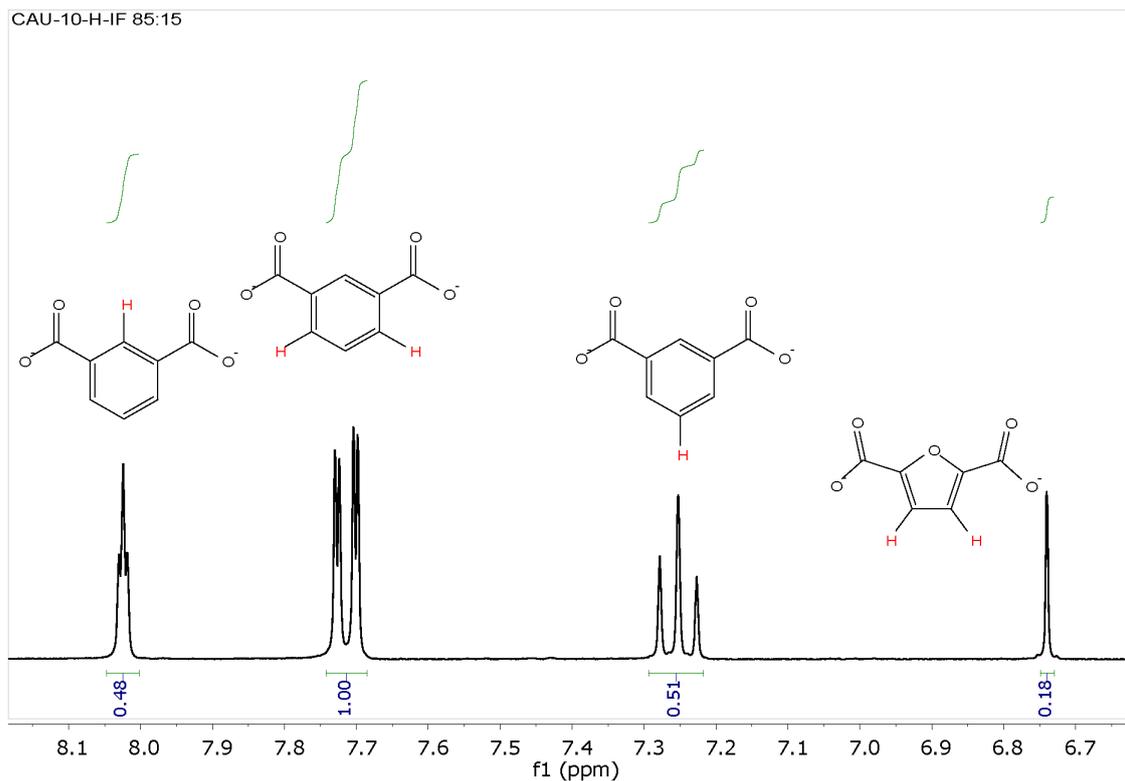
**Fig. S32**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of CAU-10-H-IF 53:47 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



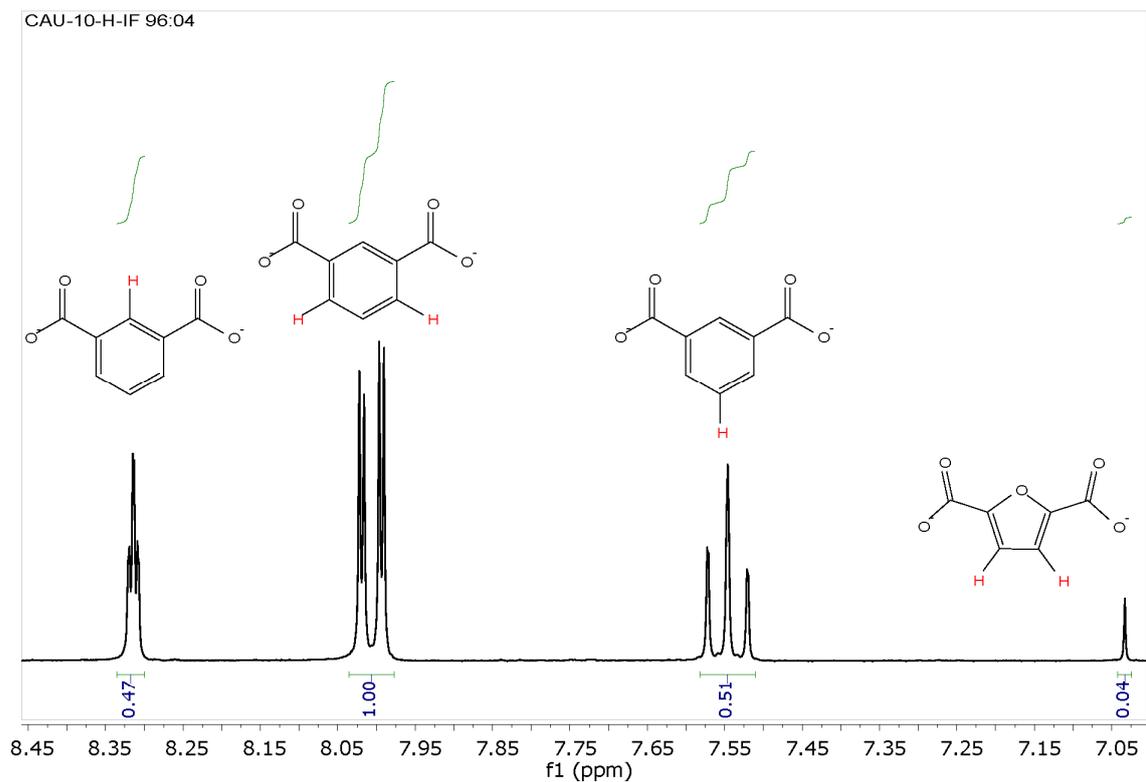
**Fig. S33**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of CAU-10-H-IF 63:37 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



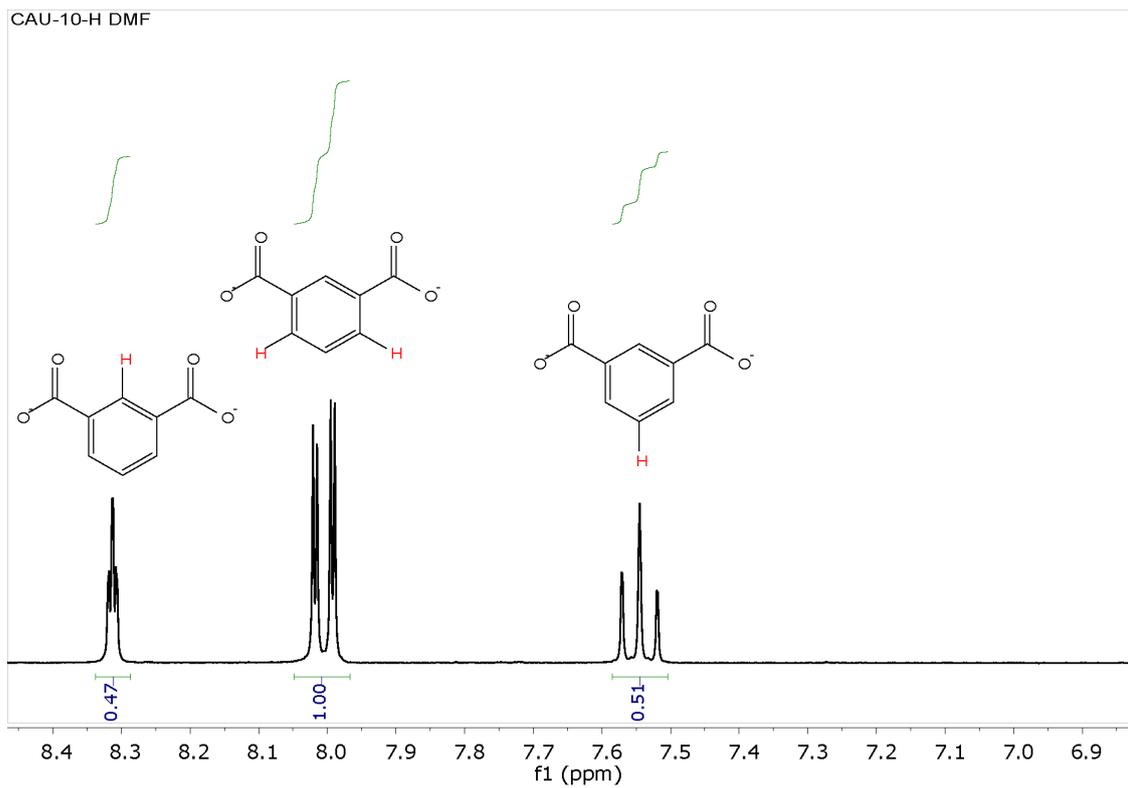
**Fig. S34**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of CAU-10-H-IF 74:26 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Fig. S35**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of CAU-10-H-IF 85:15 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Fig. S36**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of CAU-10-H-IF 96:04 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Fig. S37**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of CAU-10-H after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .

## S12. Temperature boundaries in adsorption heat transformation applications

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{ads} = \frac{p_s(T_{evap})}{p_s(T_{ads})} \quad \left(\frac{p}{p_0}\right)_{des} = \frac{p_s(T_{cond})}{p_s(T_{des})} \quad (1)$$

**Table S9** Saturation vapor pressures of water for different temperatures.

Degree (°C)	Saturation vapor pressure (kPa)
-10	0.26
0	0.61
10	1.23
35	5.63
40	7.38
100	101.32

### Calculation of adsorption/desorption pressure for 10 °C

Adsorption pressure:

Evaporation temperature 10 °C (earth probe)

Adsorption temperature 35 °C (floor heating system)

$$p_s(T_{evap}) = 1.23 \text{ kPa} \quad p_s(T_{ads}) = 5.63 \text{ kPa}$$

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{ads} = \frac{p_s(T_{evap})}{p_s(T_{ads})} = \frac{1.23 \text{ kPa}}{5.63 \text{ kPa}} \sim 0.22$$

Desorption pressure:

Condensation temperature 40 °C

Desorption temperature 100 °C

$$p_s(T_{cond}) = 7.38 \text{ kPa} \quad p_s(T_{des}) = 101.32 \text{ kPa}$$

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{des} = \frac{p_s(T_{cond})}{p_s(T_{des})} = \frac{7.38 \text{ kPa}}{101.32 \text{ kPa}} \sim 0.07$$

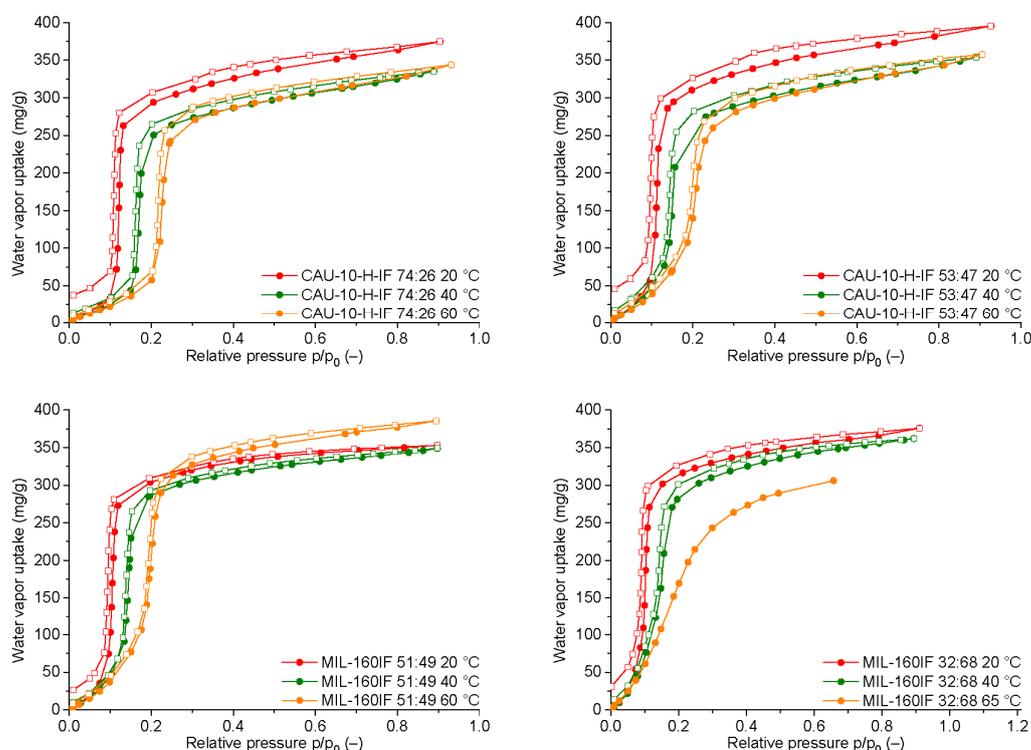
### S13. Water sorption and isosteric heat of adsorption

The adsorption enthalpies for CAU-10-H-IF 74:26, CAU-10-H-IF 53:47, MIL-160IF 51:49 and MIL-160IF 32:68 (isosteric heat of adsorption;  $\Delta_{ads}H_W$ ) were determined directly from the adsorption isotherms at 20, 40 and 60 °C (Fig. S38) using the Clausius-Clapeyron equation (eqn. 2). For MIL-160IF 32:68 only isotherms at 20 and 40 °C were used.

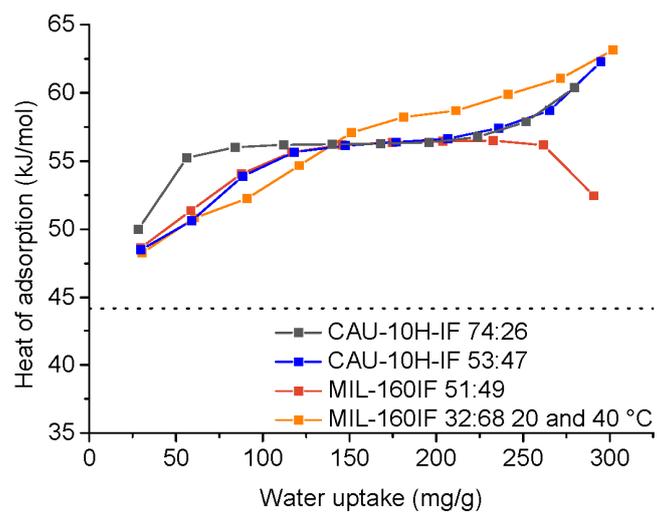
$$\Delta_{ads}H_W = R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_W \quad (2)$$

R is the universal gas constant, p and T represent the pressure and temperature respectively and W is the vapor uptake.

Each sample was degassed under vacuum ( $<10^{-5}$  mbar) at 150 °C for ca. 16 h, prior to the measurement. The acquired data were fit with native *VstarWin*<sup>TM</sup> 1.1.15 software.



**Fig. S38** Water vapor sorption isotherms at 293, 313 and 333 K (338 K for MIL-160IF 32:68) for mixed-linker CAU-10-H-IF 74:26, CAU-10-H-IF 53:47, MIL-160IF 51:49 and MIL-160IF 32:68. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption. The water vapor sorption isotherm for MIL-160IF 32:68 at 65 °C could only be used to a relative pressure of 0.66, afterwards the cooling unit stopped working, raising the cell temperature to 85 °C.



**Fig. S39** Isosteric heat of adsorption determined from three different temperatures (293, 313 and 333 K; MIL-160IF 32:68 only 293 and 313 K).

#### S14. Calculations of water sorption properties for ADC applications

To assess the potential of the "solid-solution" mixed-linker samples in adsorption heat transformation, the measured water adsorption data were fitted using a weighted-dual site Langmuir approach (wDSL).

$$X(p,T) = X_L(1 - w(p,T)) + X_U(p,T)w(p,T) \quad (3)$$

$$X_L(p,T) = X_{L,\infty} \frac{b_L p}{1 + b_L p} \quad (4)$$

$$X_U(p,T) = X_{U,\infty} \frac{b_U p}{1 + b_U p} + b_H p \quad (5)$$

$$b_\alpha = b_{\alpha,\infty} \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right), \alpha = L,U,H \quad (6)$$

$$w(p,T) = \left( \frac{\exp\left(\frac{\ln(p) - \ln(p_{step}(T))}{\sigma(T)}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\ln(p) - \ln(p_{step}(T))}{\sigma(T)}\right)} \right)^\gamma \quad (7)$$

$$\sigma(T) = \chi_1 \exp\left(\chi_2 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (8)$$

$$p_{step}(T) = p_{step,0} \exp\left(\frac{-H_{Step}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (9)$$

The water uptake at a certain pressure and temperature  $X(p,T)$  is calculated from two Langmuir-terms ( $X_L$  and  $X_U$ ), representing the adsorption before and after the step in the uptake.  $w(p,T)$  is a weighting function that depends on the pressure  $p$ , the temperature  $T$  and the pressure  $p_{step}$  at which the uptake step occurs. Further symbols  $X_\infty$ ,  $b_\alpha$ ,  $E_\alpha$  and  $\chi_{1,2}$  represent fit parameters.<sup>7,8</sup>

### S15. COP calculation

The coefficient of performance (COP) for cooling can be defined as the ratio of evaporation enthalpy of the liquid phase and consumed heat for the desorption process:<sup>9,10</sup>

$$COP_C = \frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{des}} + Q_{\text{IH}}} \quad (10)$$

Herein in the numerator the evaporation enthalpy of water is used (44.19 kJ/mol). In the denominator the amounts of heat to apply for desorption ( $Q_{\text{des}}$ ) and isosteric heating ( $Q_{\text{IH}}$ ) of the adsorbent are summed up.

$$COP_H = \frac{Q_{\text{ads}} + Q_{\text{cond}} + Q_{\text{IC}}}{Q_{\text{des}} + Q_{\text{IH}}} \quad (11)$$

Herein in the counter the amounts of usable heat is summed up. It is the heat of adsorption ( $Q_{\text{ads}}$ ), the heat from condensation ( $Q_{\text{cond}}$ ) and the heat from isosteric cooling ( $Q_{\text{IC}}$ ). In the denominator the amounts of heat to apply for desorption ( $Q_{\text{des}}$ ) and isosteric heating ( $Q_{\text{IH}}$ ) of the adsorbent summarized.

The amounts of heat can be calculated from energy balances:

$$dQ_{\text{IH}} = m_{\text{ads}} \cdot (c_{\text{p,ads}} + X_{\text{max}} c_{\text{p,fl}})dT \quad (12)$$

$$dQ_{\text{des}} = m_{\text{ads}} \cdot (c_{\text{p,ads}} + X(p,T)c_{\text{p,fl}})dT - m_{\text{ads}}q_{\text{st}}(T)dX \quad (13)$$

$$Q_{\text{evap}} = m_{\text{ads}} \cdot (\Delta h_{\text{vap}}(T_{\text{evap}}) - c_{\text{p,g}}(\bar{T} - T_{\text{evap}}))(X_{\text{max}} - X_{\text{min}}) \quad (14)$$

$$dQ_{\text{ads}} = m_{\text{ads}} \cdot (c_{\text{p,ads}} + X(p,T)c_{\text{p,fl}})dT - m_{\text{ads}}q_{\text{st}}(T)dX \quad (15)$$

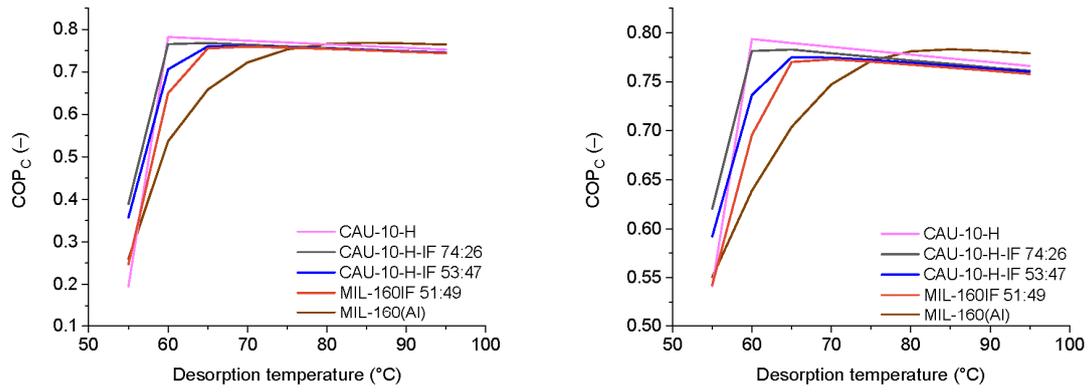
$$dQ_{\text{IC}} = m_{\text{ads}} \cdot (c_{\text{p,ads}} + X_{\text{max}} c_{\text{p,fl}})dT \quad (16)$$

$$Q_{\text{cond}} = m_{\text{ads}} \cdot (\Delta h_{\text{vap}}(T_{\text{evap}}) - c_{\text{p,g}}(\bar{T} - T_{\text{evap}}))(X_{\text{max}} - X_{\text{min}}) \quad (17)$$

Herein  $m_{\text{ads}}$  refers to the adsorbent mass,  $c_{\text{p,ads}}$ ,  $c_{\text{p,fl}}$  and  $c_{\text{p,g}}$  to the isobaric heat capacities of adsorbent, water and water vapor,  $\bar{T}$  to the arithmetic mean temperature during desorption.

$$\bar{T} = 0.5(T_{\text{des,max}} + T_{\text{des,min}}) \quad (18)$$

Using the before described set of equations, the COP for heat pump cycle was calculated for a heating temperature of 40 °C, and desired cold temperature of 10 °C and a variation of driving temperatures lower than 95 °C. As suggested by de Lange et al. and for the sake of comparability, the capacity of the adsorbent  $c_{\text{p,ads}}$  was assumed to 1 kJ/kg.<sup>9</sup>

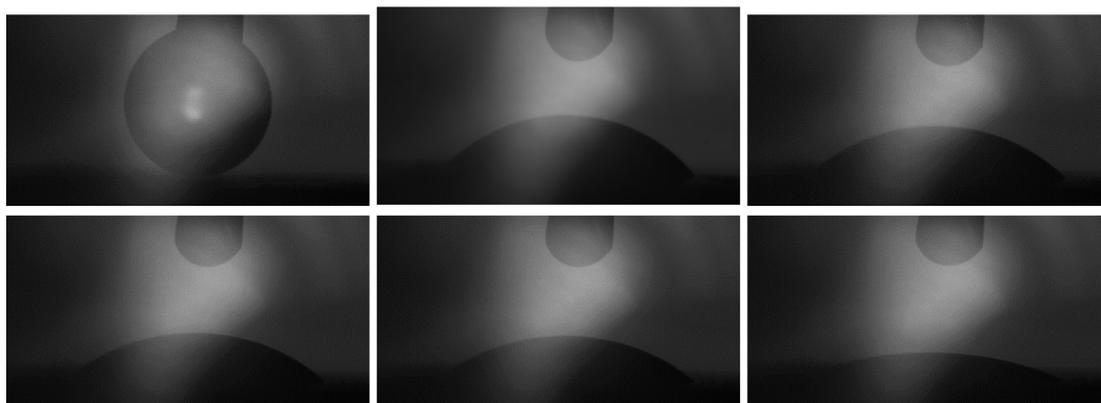


**Fig. S40** Coefficient of performance (COP<sub>c</sub>) calculated for a sorption-based chiller with left 5 °C; right: 15 °C evaporator temperature, 30 °C adsorption temperature and different desorption temperatures.

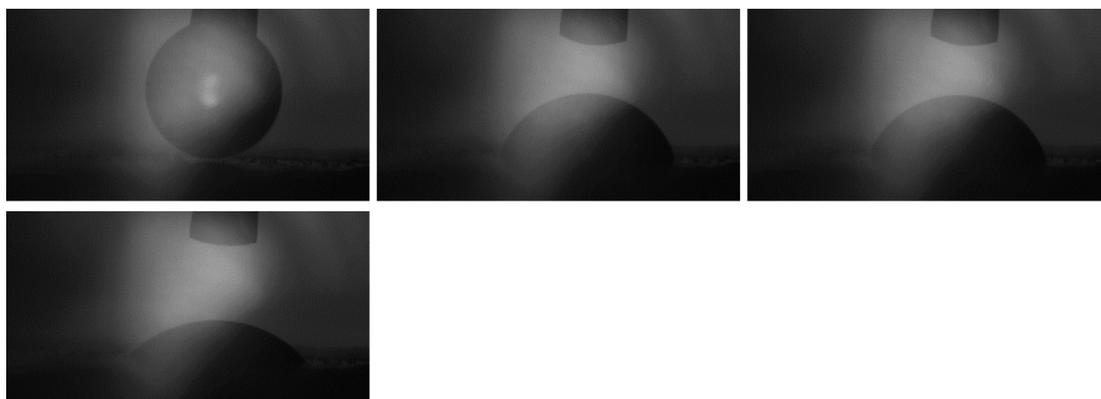
### S16. Contact angle (CA) measurements

Contact angle (CA) measurements were carried out with a self-made device using  $\mu$ Manager to control the camera and the contact angle plugin for ImageJ measuring the contact angle.<sup>11,12</sup>

There are some publications where CAs of neat MOFs are mentioned. A CA for MIL-101(Cr) was reported to 2 °,<sup>13</sup> which would describe a highly hydrophilic material but seems doubtful in view of the more hydrophobic behavior of this MOF in water vapor sorption measurements. We also note that no conditions for sample preparation were reported. Most reported CAs of neat MOFs are above 90 °, indicating more hydrophobic MOFs.



**Figure S41.** Contact angle (CA) measurement showing a series of images for the evolution of the water drop of MIL-160 right before (showing the water drop) and after being placed on the surface at 0, 50 (top row), 100, 150 and 1000 ms (bottom row). It can clearly be seen that already after 50 ms the CA of the water drop on MIL-160 has changed.



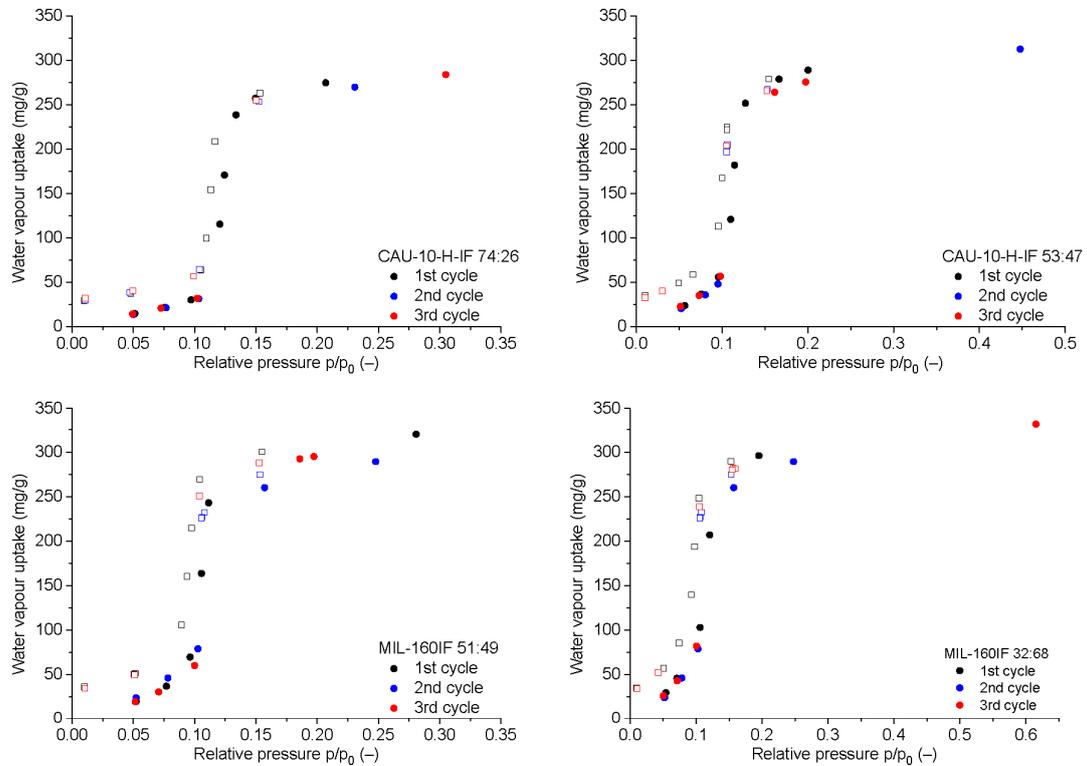
**Figure S42.** Contact angle (CA) measurement showing a series of images for the evolution of the water drop of CAU-10-H right before (showing the water drop) and after being placed on the surface at 0, 50 (top row), and 1000 ms (bottom row). It can clearly be seen that already after 50 ms the CA of the water drop on CAU-10-H has changed.

**Table S10.** Water contact angle for several MOF samples.

Sample	CA (°)
MIL-160	57
MIL-160IF 22:78	69
MIL-160IF 41:59	82
CAU-10-H-IF 63:37	56
CAU-10-H-IF 85:15	70
CAU-10-H	75

### S17. Multicycle stability tests

Water cycling stabilities were examined for CAU-10-H-IF 74:26, CAU-10-H-IF 53:47, MIL-160IF 51:49 and MIL-160IF 32:68 in three consecutive executed water vapor sorption measurements at 293 K.



**Fig. S42** Water vapor ad-/desorption cycling for CAU-10-IF 74:26, CAU-10-H-IF 53:47, MIL-160IF 51:49 and MIL-160IF 32:68.

**Table S11.** Results of the executed cyclation experiments for selected samples.

CAU-10-H-IF 74:26					
Cycle 1		Cycle 2		Cycle 3	
$p/p_0$	Uptake [mg]	$p/p_0$	Uptake [mg]	$p/p_0$	Uptake [mg]
0.05	15	0.05	14	0.05	15
0.08	22	0.08	21	0.07	21
0.10	30	0.10	32	0.10	32
0.21	275	0.23	270	0.31	284
CAU-10-H-IF 53:47					
0.06	24	0.05	21	0.05	23
0.08	37	0.08	36	0.07	35
0.10	56	0.10	48	0.10	57
0.20	289	0.45	312	0.20	275
MIL-160IF 51:49					
0.05	20	0.05	24	0.05	20
0.08	37	0.08	46	0.07	31
0.10	70	0.10	79	0.10	60
0.28	320	0.25	289	0.20	295
MIL-160IF 32:68					
0.05	30	0.05	24	0.05	26
0.07	46	0.08	46	0.07	43
0.11	103	0.10	79	0.10	82
0.20	296	0.25	289	0.62	331

The measured samples were outgassed under vacuum and 150 °C for 16 h before the first cycle. After every cycle the samples were outgassed at the device under dynamic vacuum for several hours.

All samples show good cyclability under the aforementioned conditions.

In the view measurement time, only selected data points were addressed and measured in the region of the steep part of "S"-shaped isotherms.

## References

- (1) Fröhlich, D.; Pantatosaki, E.; Kolokathis, P. D.; Markey, K.; Reinsch, H.; Baumgartner, M.; van der Veen, M. A.; Vos, D. E. de; Stock, N.; Papadopoulos, G. K.; Henninger, S. K.; Janiak, C. Water Adsorption Behaviour of CAU-10-H: A Thorough Investigation of Its Structure–Property Relationships. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11859–11869.
- (2) Wahiduzzaman, M.; Lenzen, D.; Maurin, G.; Stock, N.; Wharmby, M. T. Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility upon H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> Adsorption. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3626–3632.
- (3) Permyakova, A.; Skrylnyk, O.; Courbon, E.; Affram, M.; Wang, S.; Lee, U.-H.; Valekar, A. H.; Nouar, F.; Mouchaham, G.; Devic, T.; Weireld, G. de; Chang, J.-S.; Steunou, N.; Frère, M.; Serre, C. Synthesis Optimization, Shaping, and Heat Reallocation Evaluation of the Hydrophilic Metal-Organic Framework MIL-160(AI). *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1419–1426.
- (4) Reinsch, H.; van der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; Vos, D. de; Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26.
- (5) Reimer, N.; Bueken, B.; Leubner, S.; Seidler, C.; Wark, M.; Vos, D. de; Stock, N. Three Series of Sulfo-Functionalized Mixed-Linker CAU-10 Analogues: Sorption Properties, Proton Conductivity, and Catalytic Activity. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12517–12524.
- (6) Henninger, S. K.; Ernst, S.-J.; Gordeeva, L.; Bendix, P.; Fröhlich, D.; Grekova, A. D.; Bonaccorsi, L.; Aristov, Y.; Jaenchen, J. New Materials for Adsorption Heat Transformation and Storage. *Renew. Energ.* **2017**, *110*, 59–68.
- (7) Hefti, M.; Joss, L.; Bjelobrk, Z.; Mazzotti, M. On the Potential of Phase-Change Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture by Temperature Swing Adsorption. *Faraday Discuss.* **2016**, *192*, 153–179.
- (8) Ernst, S.-J.; Baumgartner, M.; Fröhlich, D.; Bart, H.-J.; Henninger, S. K. Adsorbentien für sorptionsgestützte Klimatisierung, Entfeuchtung und Wassergewinnung. *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 1650–1660.
- (9) Lange, M. F. de; Verouden, K. J. F. M.; Vlugt, T. J. H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12205–12250.
- (10) Ernst, S.-J.; Jeremias, F.; Bart, H.-J.; Henninger, S. K. Methanol Adsorption on HKUST-1 Coatings Obtained by Thermal Gradient Deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 13094–13101.
- (11) Edelstein, A. D.; Tsuchida, M. A.; Amodaj, N.; Pinkard, H.; Vale, R. D.; Stuurman, N. Advanced methods of microscope control using µManager software. *J. Biol. Methods* **2014**, *1*, 1–10.
- (12) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- (13) Gao, M.-L.; Zhao, S.-Y.; Chen, Z.-Y.; Liu, L.; Han, Z.-B. Superhydrophobic/Superoleophilic MOF Composites for Oil-Water Separation. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2261–2264.

### 3.2 Probing the limits of linker substitution in aluminum MOFs through water vapor sorption studies: Mixed-MOF instead of mixed-linker CAU-23 and MIL-160 materials

Carsten Schlüsener, Dustin N. Jordan, Mergime Xhinovci, Tobie J. Matemb Ma Ntep, Alexa Schmitz, Beatriz Giesen, Christoph Janiak

*Dalton Trans.* **2020**, 49, 7373–7383.

DOI: 10.1039/D0DT01044H, Referenz [122]

Impact-Faktor (2018): 4.052

Analog zu der Veröffentlichung in Kapitel 3.1 wurden zwei MOFs mit unterschiedlichen Linkermolekülen, aber vorwiegend gleicher Struktur, ausgewählt. CAU-23 und MIL-160 bestehen jeweils aus eckenverknüpften  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern-Ketten, welche über die jeweiligen Linkermoleküle, 2,5-Thiophendicarboxylat (TDC; CAU-23) bzw. 2,5-Furandicarboxylat (FDC; MIL-160), vernetzt werden. Während MIL-160 eine vollständige *cis*-Verknüpfung besitzt, besteht CAU-23 aus periodisch aufeinanderfolgenden *cis*- und *trans*-verknüpften Sektionen.

Im Vergleich zu dem *Mixed-Linker*-System mit MIL-160 und CAU-10-H, beschrieben in Kapitel 3.1, besitzen die gewählten MOFs größere Unterschiede in der Hydrophilie und im Carboxylatöffnungswinkel der Linker.

Die strukturellen Unterschiede verhinderten jedoch die Synthese von klar identifizierbaren *Mixed-Linker*-MOFs. Bei dem Einsatz von nahezu gleichen Anteilen der verschiedenen Linker wurden eher *Mixed*-MOFs, verschiedene MOF-Phasen nebeneinander, erhalten. Die Unterscheidung der verschiedenen Phasen war durch die gebräuchlichen Charakterisierungsmethoden (PXRD, IR,  $\text{N}_2$ -Sorption, TGA und REM) nicht möglich. Die unterschiedlichen Phasen konnten lediglich durch aufgenommene  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionisothermen nachgewiesen werden. Diese äußerten sich in mehreren Wasseraufnahmeschritten bei unterschiedlichen relativen Drücken (0.05 und 0.25 p/p<sub>0</sub>). Diese waren vergleichbar mit den Bereichen der Wasseraufnahme der *Single-Linker*-MOFs CAU-23 (0.25 p/p<sub>0</sub>) und MIL-160 (0.05 p/p<sub>0</sub>). Jedoch kann durch die aufgenommenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionisothermen die Bildung von *Mixed-Linker*-MOF-Phasen mit niedrigen Substitutionsgraden nicht ausgeschlossen werden.

Einige der hergestellten Produkte zeigten zudem einen dritten Aufnahmeschritt nach 0.30 p/p<sub>0</sub>, welche durch das Auftreten einer MIL-53-TDC-Phase erklärt werden können.

MIL-53-TDC ist hierbei das literaturbekannte *trans*-verknüpfte Polymorph von CAU-23. Die Synthese einer MIL-53-TDC-Phase in einer „grünen“, rein wässrigen, Synthese war bislang nicht literaturbekannt.

Zusätzlich konnte durch die Zugabe von kleinen Mengen H<sub>2</sub>FDC zu der Synthese von CAU-23 die Reproduzierbarkeit, Kristallinität und die BET-Oberfläche verbessert werden.

Anteile an der Publikation:

- Konzept, experimentelle Arbeiten und Analytik (bis auf unten gelistete Ausnahmen).
- Aufarbeitung der Ergebnisse, Verfassen des Manuskripts und das Erstellen der Abbildungen und Tabellen. Korrekturen durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Die thermogravimetrischen Analysen wurden von Frau Alexa Schmitz durchgeführt. Die Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig vorgenommen.
- Die Erstellung von rastertransmissionsmikroskopischen Aufnahmen wurden von Frau Beatriz Giesen durchgeführt.
- Frau Mergime Xhinovci und Herr Dustin Nils Jordan haben im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten an dem Projekt zeitweise mitgewirkt.

## PAPER



Cite this: *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 7373

## Probing the limits of linker substitution in aluminum MOFs through water vapor sorption studies: mixed-MOFs instead of mixed-linker CAU-23 and MIL-160 materials†

Carsten Schlüsener,<sup>†</sup> Dustin Nils Jordan, Mergime Xhinovci, Tobie J. Matemb Ma Ntep, Alexa Schmitz,<sup>†</sup> Beatriz Giesen<sup>†</sup> and Christoph Janiak<sup>†</sup>\*

We report a systematic study on the possibility of forming mixed-linker metal–organic frameworks (MOFs) spanning between the aluminum MOFs CAU-23 and MIL-160 with their 2,5-thiophenedicarboxylate (TDC) and 2,5-furandicarboxylate (FDC) linkers, respectively. The planned synthesis of a mixed-linker MOF, combining TDC and FDC in the framework turned out to yield a rather largely intricate mixture of CAU-23 and MIL-160. This is due to the different opening angles of 150° for TDC versus 120° for FDC and the concomitant *cis*–*trans* versus *cis*-only OH-bridges in the infinite secondary building unit (Al( $\mu$ -OH)(O<sub>2</sub>C–)) chains. At the same time, the CAU-23 phase is accompanied by the polymorphic MIL-53-TDC phase with *trans*-only OH-bridges. The measurement of water vapor sorption isotherms was the method of choice to confirm the formation of mixed MOFs instead of mixed-linker phases. Thereby, the water sorption isotherms indicate the simultaneous formation of both MOF phases, albeit they do not exclude mixed-linker MOFs which may have formed at low levels of substitution. The differentiation *via* powder X-ray diffractometry (PXRD), IR-spectroscopy and nitrogen sorption was either not conclusive enough or impossible, due to similarities of the neat MOF phases. The synthesized MOF mixtures within the TDC : FDC ratios of 38 : 62 up to 82 : 18 exhibit two or three uptake steps in the water sorption isotherm, with the first two corresponding to an overlay from the individual water sorption isotherm of CAU-23 and MIL-160 and a third one from the additional MIL-53-TDC.

Received 19th March 2020,  
Accepted 4th May 2020

DOI: 10.1039/d0dt01044h

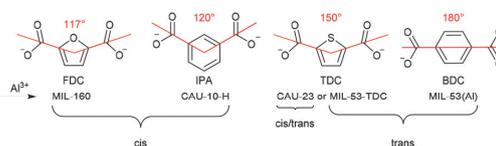
rsc.li/dalton

## Introduction

Metal–organic frameworks (MOFs), which consist of metal ions or metal-oxido clusters connected by bridging organic ligands (“linkers”),<sup>1–3</sup> are actively investigated towards potential application in *e.g.* catalysis,<sup>4,5</sup> sensing,<sup>6</sup> gas separation<sup>7,8</sup> and storage,<sup>9</sup> drug delivery,<sup>10</sup> cyclic water adsorption processes for heat transformation (adsorption chilling)<sup>11–14</sup> and water harvesting from air.<sup>15,16</sup> The properties of MOFs are tunable through the variation of metal ions<sup>17</sup> and linkers.<sup>18–21</sup>

A new MOF called CAU-23 [Al(OH)TDC] (CAU = Christian-Albrechts-Universität), consisting of Al<sup>3+</sup> ions and 2,5-thiophene-

dicarboxylate (TDC) linker molecules (Scheme 1), was recently published by Lenzen *et al.* and was stated as an ideal candidate for ultra-low temperature actuated adsorption-driven chillers in thermally driven adsorption heat pumps (AHPs) with an exceptional cycling stability. The most significant advantage of CAU-23 was the applicable low driving temperature (60 °C) under the retention of high uptake capacities of 0.37 g(H<sub>2</sub>O)/g (sorbent) and a low cooling temperature of 10 °C.<sup>22</sup>



**Scheme 1** Schematic illustration of linker molecules relevant in this work, their opening angles and the resulting MOFs with their *cis*- and/or *trans*- $\mu$ -OH connectivity of the AlO<sub>6</sub> octahedra (*cf.* Fig. 1 and Fig. S1–S4, ESI†).

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Brief description of cycling heat transformation with AHPs, the background of the presented MOFs, syntheses details, PXRD measurements, IR spectroscopic data, nitrogen and water sorption analyses, SEMs, TGAs and <sup>1</sup>H-NMR spectra. See DOI: 10.1039/D0DT01044H

Low-temperature cycling heat transformation with AHPs and MOFs as active materials is currently in the focus of research due to the unsurpassed tunability of MOFs as porous materials (see Scheme S1, ESI† for a short description of the working principle).<sup>11,23–25</sup> In comparison to the already AHP-application tested MOFs Al-fumarate (Al-FUM),<sup>26–29</sup> and CAU-10-H,<sup>30,31</sup> the new MOF CAU-23 shows a similar theoretical coefficient of performance values (COP) but exhibits a superior S-shaped water sorption isotherm.<sup>22</sup>

A MOF sharing the same formula unit as CAU-23, namely the polymorph MIL-53-TDC [Al(OH)TDC] (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier), was reported by Tschense *et al.* and has also been investigated for potential applications other than cycling water sorption.<sup>32–35</sup> MIL-53-TDC also exhibits highly interesting water sorption properties with high hydrothermal stability and a favorable low isosteric heat of adsorption of only 2.6 kJ g<sup>-1</sup> as this heat must be rejected to the environment and is waste heat. Furthermore, active MIL-53(Al)-TDC can be regenerated with desorption temperatures below 65 °C, with also desirable high condenser temperatures of around 40 °C and a corresponding water exchange of almost 0.35 g g<sup>-1</sup>, giving a working window which renders the material an ideal candidate for adsorptive cooling applications.<sup>32,33</sup>

The opening angle of the TDC linker with 150° lies between the linear benzene-1,4-dicarboxylate (BDC) and V-shaped 2,5-furandicarboxylate (FDC) and 1,3-benzenedicarboxylate (isophthalate, IPA) linkers (Scheme 1). Hence, the TDC linker yielded either *trans*-connected AlO<sub>6</sub> in MIL-53-TDC or *cis*- and *trans*-connected AlO<sub>6</sub> in CAU-23 (Fig. 1, Fig. S3 and S4 in the ESI†).<sup>22,32</sup>

We have recently applied a solid-solution mixed-linker approach,<sup>36</sup> where the IPA linker in CAU-10-H was partially replaced by the FDC linker from MIL-160 (and *vice versa*) under the retention of the isorecticular structures.<sup>37</sup> The mixed-linker approach allowed the fine-tuning of the MOF hydrophilicity and water uptake characteristics between the limits of MIL-160 and CAU-10-H, *e.g.* by shifting the steep increase in the S-shaped water adsorption isotherm in small steps from  $p/p_0 = \sim 0.05$  for MIL-160 to  $p/p_0 = \sim 0.18$  for CAU-10-H. The mixed-linker materials also gave a higher coefficient of performance (COP<sub>H</sub>) value for the obtained materials over MIL-160 under certain conditions.<sup>37</sup>

The term “mixed-linker” lacks a generally valid definition. MOFs with two (or more) different linker molecules in the framework can be called mixed-linker MOFs. Here we want to differentiate the non-stoichiometric substitution of similar linkers in isostructural MOFs from the stoichiometric linker composition in pillar-layered MOFs. Herein we refer to mixed-linker MOFs as materials, which are synthesized in a direct synthesis with at least two differing linker molecules that possess the same coordinating groups and connectivity and form isostructural MOFs when applied in a single-linker synthesis (isostructural mixed-linker approach).<sup>38</sup> Such mixed-linker MOFs have also been termed MIXMOFs, multivariate MOFs (MTV-MOFs) and mixed-component MOFs (MC-MOFs)<sup>36,39</sup> and were recently applied for other MOF property tunings in *e.g.* gas adsorption,<sup>40</sup> catalysis,<sup>41</sup>

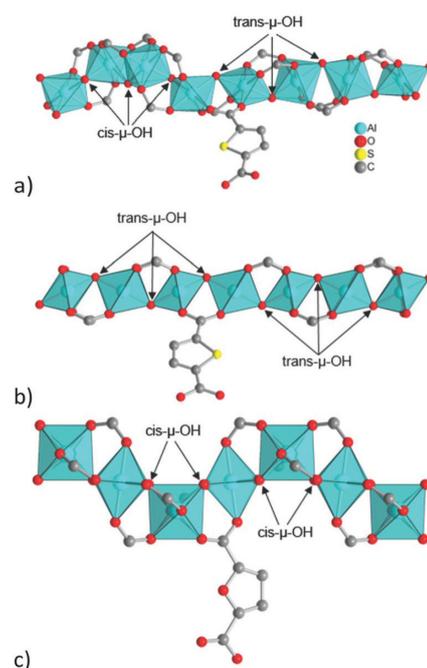


Fig. 1 Illustration of Al–O chains of (a) CAU-23 (*cis* and *trans*; helical and straight), (b) MIL-53-TDC (*trans*; straight) and (c) MIL-160 (*cis*; helical). Graphics produced by software Diamond<sup>65</sup> from cif-files with CSD-Refcodes ZOVHUQ (CAU-23), PIBZOS (MIL-160) and a cif file provided by Serre and co-workers for MIL-53-TDC.<sup>22,66</sup>

luminescence<sup>42,43</sup> and thermal expansion.<sup>44</sup> In general, mixed-linker MOFs with a random and statistical linker distribution throughout the whole framework are desired. However, the generation of such a random distribution is not straightforward for all linker combinations, due to possible core-shell composites, linker domains within the framework and transitions between these heterogeneous linker distribution arrangements. Even the formation of a MOF structure with a parent framework and the incorporation of the second linker at only specific lattice sites can occur. Also, the formation of physical mixtures of single-linker MOFs is possible and has to be ruled out.<sup>38</sup>

Mixed-linker MOFs are most often synthesized for isostructural single-linker parent MOFs and by employing the linker in a nonfunctionalized and a functionalized version (*e.g.* terephthalate and functionalized with -I, -Br, -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>3</sub> and -OH).<sup>38,45</sup> The direct synthesis of mixed-linker MOFs may seem to be the easiest method, employing all linkers and the chosen metal precursor in a conventional MOF synthesis. However, the disadvantage of the direct synthesis type is the poor product control and an unpredictable linker-ratio outcome. Even the reproducibility of the synthesis and a reliable linker-ratio characterization can be challenging.<sup>38</sup> The synthesis of a core-shell type MOF-5 reported is a good example, where different metal-linker solubility properties pre-

vented the random distribution of both linker types throughout the framework. The crystallization rates of the employed BDC and 2-hydroxybenzene-1,4-dicarboxylate (BDC-OH) led to the formation of a BDC rich core, acting as seeding crystals for the formation of BDC-OH rich shells.<sup>46</sup>

For Al-based MOFs, we are only aware that nonfunctionalized and functionalized versions of the same linker were employed, e.g. in the synthesis of mixed-linker MOFs of CAU-10<sup>47–49</sup> and MIL-53.<sup>41,50–52</sup>

CAU-23 and MIL-160 are seen as two of the most promising adsorbents for heat transformation. Both offer relatively high uptake values for water vapor (CAU-23:<sup>22</sup> 375 mg g<sup>-1</sup>, 0.33*p/p*<sub>0</sub>, 298 K; MIL-160:<sup>53</sup> 360 mg g<sup>-1</sup>, 0.50*p/p*<sub>0</sub>, 303 K) and exhibit favorable S-shaped isotherms with a steep rise in a small relative pressure range.<sup>22,53–55</sup> The beginning of water uptake for CAU-23 starts around *p/p*<sub>0</sub> = 0.25 and for MIL-160 at *p/p*<sub>0</sub> = 0.05.<sup>22,53</sup> The pronounced difference is based on the different hydrophilicities of the respective linker molecule and the different pore structures. For application in AHPs, MOFs should have high water vapor uptake values in the range of 0.05–0.40*p/p*<sub>0</sub>.<sup>31</sup>

Following our mixed IPA/FDC-linker results, we chose TDC and FDC, that is CAU-23 and MIL-160 with an even higher difference of 0.25–0.05*p/p*<sub>0</sub> in the beginning of water vapor uptake compared to CAU-10-H and MIL-160 (difference 0.18–0.05*p/p*<sub>0</sub>) to modulate or fine-tune the sorption properties for AHP.

## Experimental

### Materials and methods

All chemicals were commercially obtained from various sources and used as received without further purification. The chemicals were 2,5-furandicarboxylic acid (H<sub>2</sub>FDC; Ox Chem: 98%, 95%; Apollo Scientific: 97%), 2,5-thiophenedicarboxylic acid (H<sub>2</sub>TDC; Sigma Aldrich: 99%), Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Alfa Aesar: not specified), AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Janssen Chimica: 99%), NaAlO<sub>2</sub> (VWR Chemicals: 50–56% based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), NaOH (microgranules; Chem Solute: >98.8%) and NaOH (pellets; Merck: 99%). The used water was de-ionized *via* ion exchange.

**Powder X-ray diffractograms (PXRD).** Powder X-ray diffractograms (PXRD) were obtained at ambient temperature on a Bruker D2 Phaser (300 W, 30 kV, 10 mA; Bruker, Billerica, USA) using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$ ) between  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$  with a scanning rate of 0.135° s<sup>-1</sup> or 0.025° s<sup>-1</sup>. The diffractograms were obtained on a flat “low background sample holder”, in which at a low angle the beam spot is strongly broadened so that only a fraction of the reflected radiation reaches the detector, hence the low relative intensities measured at  $2\theta < 7^\circ$ . The analyses of the diffractograms were carried out with the “Match! 3.5.3.109” software.

**Nitrogen (purity 99.9990%) physisorption isotherms.** Nitrogen (purity 99.9990%) physisorption isotherms were obtained on a Nova 4200e or Autosorb-6 from Quantachrome at 77 K.

**Water vapor sorption isotherms.** Water vapor sorption isotherms were measured volumetrically on a Quantachrome VSTARTM vapor sorption analyzer with four parallel stations at 293 K. Before each sorption measurement, the samples were activated under vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) at 423 K for 2 h or until a pressure of  $5 \times 10^{-2}$  mbar was achieved.

**Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas.** Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas were calculated from four or five adsorption points in the pressure range *p/p*<sub>0</sub> = 0.006–0.08 by applying Rouquerol plots ( $r > 0.998$ ), unless otherwise stated. The total pore volumes were calculated from the N<sub>2</sub> sorption isotherms at *p/p*<sub>0</sub> = 0.90. Density functional theory (DFT) calculations for the pore size distribution curves were done with the native NovaWin 11.03 software using the ‘N<sub>2</sub> at 77 K on carbon, slit pore, non-local density functional theory (NLDFT) equilibrium’ model for nitrogen. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas for microporous materials with Type I isotherms should be determined and designated as ‘apparent S(BET)’ as ‘the BET-area derived from a Type I isotherm must not be treated as a realistic probe accessible surface area’ but represents an apparent surface area, which may be regarded as a useful adsorbent “fingerprint”.<sup>56</sup> In the following, we refer to ‘BET’ for simplicity but imply ‘apparent BET’.

**Scanning electron microscopy (SEM) images.** Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained by using a Jeol JSM-6510LV QSEM advanced electron microscope (Jeol, Akishima, Japan) with a LaB<sub>6</sub> cathode at 5–20 keV. The microscope was equipped with a Bruker Xflash 410 silicon drift detector.

**Thermogravimetric analyses (TGA).** Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out on a Netzsch TG209 F3 Tarsus (Netzsch, Selb, Germany) device under a synthetic air atmosphere, ramping at 5 K min<sup>-1</sup> to 650 °C.

**FT-IR spectra.** FT-IR spectra were measured in ATR-mode (Platinum ATR-QL, Diamond) on a Bruker TENSOR 37 IR spectrometer in the range of 4000–550 cm<sup>-1</sup>.

**Elemental (CHN) analyses.** Elemental (CHN) analyses were performed on a PerkinElmer CHN 2400 analyzer (PerkinElmer, Waltham, USA).

**<sup>1</sup>H-NMR spectra.** <sup>1</sup>H-NMR spectra were recorded on Bruker Avance III – 300 (<sup>1</sup>H: 300 MHz) and 600 (<sup>1</sup>H: 600 MHz) instruments. Approximately 10–20 mg of each MOF sample was dissolved in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

**High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM).** High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging was performed on a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope (Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Jülich)<sup>57</sup> operating at 200 kV accelerating voltage and equipped with a Gatan UltraScan 1000P detector. The MOF-sample was dispersed in acetonitrile and one drop of the dispersion was placed on a 200  $\mu$ m carbon-coated copper grid and dried under air.

EDX spectroscopy and elemental mapping acquired in STEM mode were also performed on an FEI Tecnai G2 F20. For point EDX measurements, the exposure time of the individual EDX spectrum was 3 min. All STEM measurements were carried out using the Gatan Digital Micrograph software.

### Syntheses of MOF materials

Lenzen *et al.* reported the green synthesis route for CAU-23 with a relatively large scale approach using 4.3 g 2,5-thiophenedicarboxylic acid (H<sub>2</sub>TDC; 25 mmol), 2.0 g sodium hydroxide (NaOH; 50 mmol), two aqueous solutions of aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; 18.75 mL; 1.0 mol L<sup>-1</sup>; 18.75 mmol) and sodium aluminate (NaAlO<sub>2</sub>·0.2H<sub>2</sub>O; 12.5 mL; 0.5 mol L<sup>-1</sup>; 6.25 mmol) and 100 mL of distilled water.<sup>22</sup> Here we followed a modified protocol of Lenzen *et al.*,<sup>22</sup> with reduced batch sizes, for example, only one-fourth of the reported molar amounts were used.

**CAU-23.** H<sub>2</sub>TDC (6.26 mmol) was mixed with 12.75 mmol of NaOH and stirred in 25 mL de-ionized H<sub>2</sub>O until a clear solution of Na<sub>2</sub>TDC was achieved. After complete dissolution of H<sub>2</sub>TDC, 1 eq. of Al<sup>3+</sup> from two aqueous solutions of aluminum chloride hexahydrate (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; 1.0 mol L<sup>-1</sup>; 4.69 mL; 4.69 mmol) and sodium aluminate (NaAlO<sub>2</sub>·0.2H<sub>2</sub>O; 0.5 mol L<sup>-1</sup>; 3.1 mL; 1.56 mmol) was added to the linker solution (Table S1 in the ESI†). The resulting suspension was then stirred under reflux conditions for 6 h.

The cooled down suspension was centrifuged to recover a white product. The precipitate was dispersed three times in 45 mL each of de-ionized water and afterwards centrifuged. In a final step, the product was dispersed in 45 mL de-ionized water and stirred for at least 16 h before being centrifuged again. The resulting white solid was dried in a vacuum oven at 60 °C (*ca.* 10 mbar) for not less than 24 h. The yield is listed in Table S1 in the ESI†.

We further investigated the synthesis of CAU-23 with varying synthesis conditions (*e.g.* reaction scale, reaction time and washing procedure). We note that we could only reproduce CAU-23, despite various attempts, with a BET-surface area of at best 1056 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> compared to the literature value of 1250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> reported by Lenzen *et al.*<sup>22</sup> The introduction of small amounts of ≤5% FDC to the synthesized materials enhanced the porosity. The BET-surface areas of respective materials were comparable to the published values of CAU-23 by Lenzen *et al.*<sup>22</sup>

With the amount of 10% H<sub>2</sub>FDC offered during the CAU-23 synthesis, a mixed MOF with 1 mol% of FDC or a molar TF ratio of 99 : 01 was obtained, which matched the CAU-23 porosity characteristics. The BET-surface area and total pore volume of TF 99 : 01 were comparable to the published values of CAU-23 by Lenzen *et al.*<sup>22</sup> Hence, in the following water and gas sorption studies, CAU-23 synthesized in this work is a material with a TF ratio of 99 : 01, unless otherwise noted.

**MIL-160.** The synthesis was carried out as described for CAU-23 with 6.25 mmol H<sub>2</sub>FDC. The yield is listed in Table S1, ESI†.

**MIL-53-TDC.** The synthesis of MIL-53-TDC was performed following a protocol of Tannert *et al.*, albeit with lower amounts of the starting materials.<sup>33</sup> H<sub>2</sub>TDC (0.270 g, 1.57 mmol) was dissolved in 2.5 mL DMF and a solution of 1.19 g (1.79 mmol) aluminum sulfate octadecahydrate (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O) in 10 mL de-ionized water was added. The resulting suspension was then stirred under reflux conditions at 135 °C for 24 h (Table S3 in the ESI†). The workup was as described for CAU-23. The yield is listed in Table S3, ESI†.

**Mixed materials.** For mixed 2,5-thiophenedicarboxylate/2,5-furandicarboxylate (TF) MOF materials, different amounts of H<sub>2</sub>TDC and H<sub>2</sub>FDC (taken together as 1 eq.; typically, 1.57 mmol) were mixed with 2 eq. of NaOH and stirred in 10 mL de-ionized H<sub>2</sub>O until a clear solution of Na<sub>2</sub>TDC and Na<sub>2</sub>FDC was achieved. After complete dissolution of H<sub>2</sub>TDC and H<sub>2</sub>FDC, 1 eq. of Al<sup>3+</sup> from two aqueous solutions of aluminum chloride hexahydrate (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; 1.17 mL of 1 mol L<sup>-1</sup> storage solution) and sodium aluminate ((NaAlO<sub>2</sub>·0.2H<sub>2</sub>O; 0.78 mL of 0.5 mol L<sup>-1</sup> storage solution) was added to the linker solution. The specific molar amounts are given in Table S1 in the ESI†. The resulting suspension was then stirred under reflux conditions for 24 h. We note that the extended reaction time for mixed MOFs over the 6 h given for neat CAU-23 and MIL-160 led to a higher crystallinity and porosity. The workup was as described before. The yield is listed in Table S1, ESI†.

Materials synthesized with both linkers (TDC and FDC) are designated as TF xx : yy (T = TDC, F = FDC; xx = molar fraction of TDC, yy = molar fraction of FDC). The molar fractions of TDC and FDC were determined postsynthetically by digestion NMR in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O (see <sup>1</sup>H NMR spectra in section S10, ESI† for details).

## Results and discussion

From the at first sight apparent near identity of 2,5-thiophenedicarboxylate (TDC) and 2,5-furandicarboxylate (FDC), the synthesis of mixed-ligand aluminum MOFs stretching from the single-linker MOF CAU-23 (TDC only) to MIL-160 (FDC only) seemed straightforward in order to fine-tune the hydrophilicity.

TDC as a V-shaped linker with an opening angle of 150° lies directly in between typical V-shaped (*e.g.* FDC, 117°; isophthalate, IPA 120°) and linear linkers (*e.g.* terephthalate, BDC, 180°; fumarate, FUM, 180°) (Scheme 1). Whether the linker TDC would lead to a combined *cis-trans*-connected MOF as in CAU-23 was uncertain at the beginning. With the discovery of MIL-53-TDC, a *trans*-only-connected phase was described.<sup>32</sup> Likewise, a *cis*-only-connected structure of TDC with Al<sup>3+</sup> may also be possible.

Aside from the stereochemistry, the MOFs CAU-23 and MIL-160 have the same infinite secondary building units (SBU) of formula {Al(OH)(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>}, composed of corner-sharing {Al(OH)<sub>2</sub>(O-C-O)<sub>4</sub>} octahedra. The difference lies “only” in the combined *cis*- and *trans*- (CAU-23) or solely *cis*-positioning

(MIL-160) of the bridging  $\mu$ -OH-vertices. The structure of CAU-23 consists of alternating units of four consecutive *cis*- and four *trans*-corner-sharing  $\{Al(OH)_2(O-C-O)_4\}$  polyhedra in the infinite SBU. These different sections resemble a combination of MIL-160 (*cis*) and MIL-53-TDC (*trans*). It did not seem impossible that the *cis*-sections could be bridged by the FDC ligand and the *trans*-sections by the TDC ligand to arrive at a mixed-linker MOF.

Nine materials with varying fractions of TDC and FDC and the three single-linker MOFs CAU-23, MIL-53-TDC and MIL-160 were synthesized (Scheme 1). Different amounts of  $H_2TDC$  and  $H_2FDC$  were dissolved under complete deprotonation with NaOH in water. Aqueous solutions of  $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$  and  $NaAlO_2$  were consecutively added to the linker solution and the reaction mixture was refluxed for 24 h. CAU-23,<sup>22</sup> MIL-160<sup>53,58</sup> and MIL-53-TDC<sup>33</sup> were obtained from the modified literature procedures (for further synthesis details, see the Exp. section, Scheme 2 and Section S3 in the ESI†).

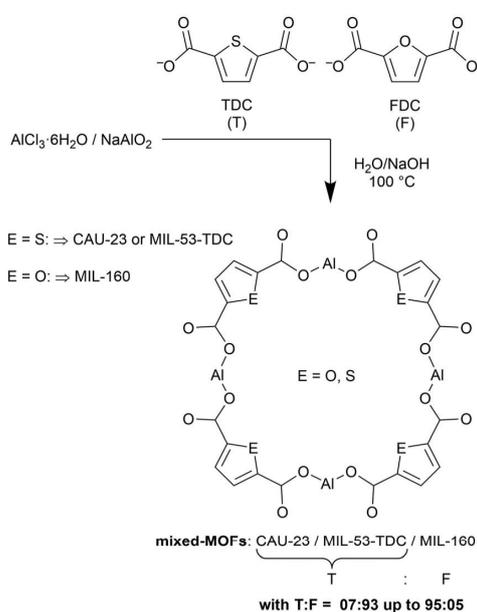
The mixed materials are denoted as TF xx:yy (T = TDC, F = FDC; xx = fraction of TDC, and yy = fraction of FDC). The values for the MOF-incorporated fractions of TDC and FDC were confirmed post-synthetically through solution  $^1H$  NMR-spectroscopy with the MOFs dissolved in 5% NaOD in  $D_2O$  (see  $^1H$  NMR spectra in section S10 in the ESI† for details). Based on the integral ratios of TDC and FDC protons in the  $^1H$  NMR spectra, the actual linker ratios were calculated (see Table S1 in the ESI†). The molar starting and the postsynthetically determined ligand ratio were within a few percent for synthesis ratios of T:F  $\leq 0.5:0.5$ . For synthesis ratios of T:F  $\geq$

0.6:0.4, up to 20% more TDC than offered was found in the mixed materials with reciprocally less FDC (Table S1, ESI†). CHNS-elemental analyses support the post-synthetic NMR determination and show a consistent decrease in sulfur content with a decreasing fraction of TDC (when starting from CAU-23) (Table S2, ESI†).

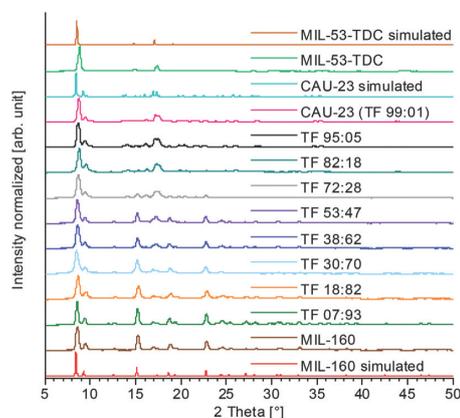
All materials were obtained as highly microcrystalline powders. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of all MOF products are shown in Fig. 2. The diffractograms of the single-linker MOFs match their respective simulated diffractograms. Deviations in the relative intensities of the reflections between the simulated and experimental diffractograms are due to the used flat-surface sample holder (for further details see the Experimental section).<sup>22,58</sup> Characteristic reflections at  $17.1^\circ$  and  $17.4^\circ$  2 $\theta$  for CAU-23 (space group  $P2_12_12$ ) and at  $15.3^\circ$  and  $22.8^\circ$  2 $\theta$  for MIL-160 (space group  $I4_1md$ ) allow the differentiation of each of the two MOFs. The characteristic reflections of CAU-23 and MIL-160 can also be observed in the intended mixed-linker materials. In these mixed materials, the reflection intensities for CAU-23 and MIL-160 vary depending on the respective linker fractions.

A possible MIL-53-TDC phase cannot be ruled out, due to the smaller number of reflections for MIL-53-TDC (space group  $Pmna$ ) which in addition overlap with CAU-23. Overall, the PXRD gives a first indication that it is not mixed-linker MOFs which are formed but a mixed-MOF material of CAU-23/MIL-53-TDC with MIL-160. For mixed-linker MOFs, one would expect a single phase as determined by the higher linker fraction.

To the best of our knowledge, the aspect of mixed-linker versus mixed-MOFs has not been elucidated before for structurally very similar MOFs where the PXRD patterns do not allow for a distinction.



**Scheme 2** Schematic formation of the MOF materials with varying fractions of TDC and FDC. The given ratio 2,5-thiophene- to 2,5-furandicarboxylate (T:F) was determined postsynthetically by digestion NMR.



**Fig. 2** PXRD patterns of mixed TF materials CAU-23, MIL-53-TDC and MIL-160 together with simulated diffractograms of CAU-23, MIL-53-TDC and MIL-160. The theoretical powder patterns were calculated from the CSD-deposited cif-files of CAU-23 (CSD-Refcode ZOVHUQ<sup>22</sup>), MIL-160 (CSD-Refcode PIBZOS<sup>66</sup>) and MIL-53-TDC from a cif-file that was generously provided by Serre and co-workers. For an enlarged version of the figure with a full-page width see Fig. S5, ESI†.

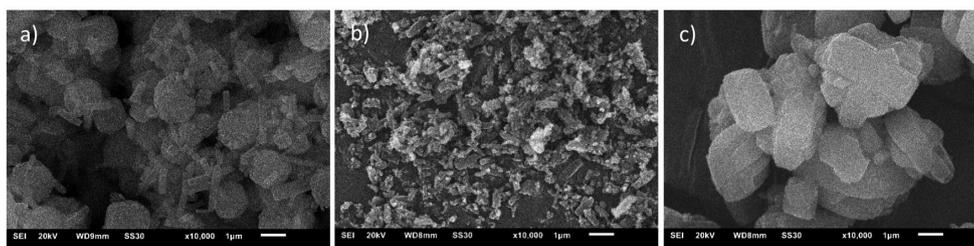


Fig. 3 SEM images of (a) CAU-23 (TF 99 : 01), (b) TF 53 : 47, (c) MIL-160. Magnification in all images is 10 000; the scale bar is 1  $\mu\text{m}$ ; see section S10 in the ESI† for additional SEM images.

Selected scanning electron microscopy (SEM) images indicate that the obtained materials have no characteristic microcrystal morphology and show a tendency to form particle agglomerates (Fig. 3 and Section S8, ESI†). Microcrystallinity can partially be recognized by the faceted primary particles. The mixed-MOF materials show varying particle and agglomerate sizes, and in some cases rod-like and smaller spherical agglomerated particles were observed. The occurrence of two different morphologies is another indicator for the formation of two different phases next to each other in a mixed-MOF instead of the intended mixed-linker material.

Thermogravimetric (TG) analysis measurements under a synthetic air atmosphere to a final temperature of 650  $^{\circ}\text{C}$  show for most samples a two-step weight loss (Fig. 4 and Section S9, ESI†). From 25  $^{\circ}\text{C}$  to 200  $^{\circ}\text{C}$  adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are removed. The second weight loss starts around 350  $^{\circ}\text{C}$  and is related to the decomposition of the linkers. Above 500  $^{\circ}\text{C}$ , the framework is decomposed and the residual amorphous mass consists of an undefined mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{S}$ .

### Sorption properties

The Brunauer–Emmett–Teller, BET, surface areas were determined for all synthesized materials from  $\text{N}_2$  sorption iso-

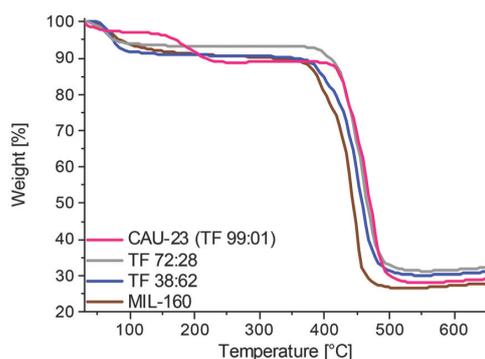


Fig. 4 Selected TGA curves of single-linker MOFs CAU-23 (TF 99 : 01) and MIL-160 and selected mixed MOFs TF 72 : 28 and TF 38 : 62 under a synthetic air atmosphere, and heating rate 5  $\text{K min}^{-1}$ . See section S9 in the ESI† for additional details.

therms at 77 K. All mixed materials have high BET-surface areas between 834–1272  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , which have to be compared with the single-linker BET-surface areas for CAU-23 of 1250  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  and MIL-160 1162  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Lit.:<sup>53,58</sup> 1070–1150  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ).

Compared to the surface areas of the single-linker MOFs CAU-23 and MIL-160, the mixed-MOF BET-surfaces and pore volumes mostly lie somewhat under the calculated values based on the linker fractions (Fig. 5 and Table 1) but are still within the experimental error range of  $\pm 40 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  for  $\text{S}(\text{BET})$  and  $\pm 80 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  for  $\text{S}(\text{BET})_{\text{calc}}$  (see footnote a in Table 1) as

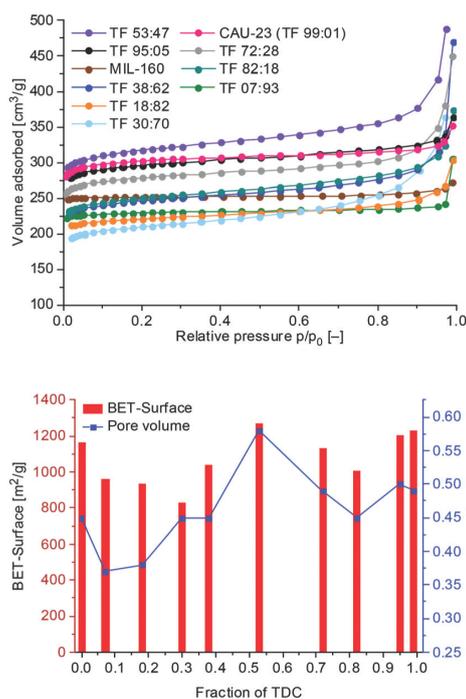


Fig. 5 Top:  $\text{N}_2$  adsorption isotherms of mixed MOFs with different ratios of linker fractions. For clarity, only the adsorption isotherms are shown. See Fig. S8, ESI† for full  $\text{N}_2$  sorption isotherms (including desorption branches). Bottom: Results of mixed MOF materials: BET-surface areas and pore volumes.

Table 1 Results of N<sub>2</sub> sorption of TF materials

Compound	S(BET) <sup>a</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	S(BET) <sub>calc.</sub> <sup>a</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	% of calc. S(BET) [%]	V <sub>pore(total)</sub> <sup>b</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Calc. V <sub>pore(total)</sub> <sup>b,c</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	% of calc. V <sub>pore(total)</sub> [%]	V <sub>pore</sub> (micro;NLDFT) <sup>d</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>pore(micro)</sub> <sup>e</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>total</sub> - V <sub>micro</sub> <sup>f</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>total</sub> - V <sub>micro</sub> <sup>g</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
CAU-23 Lit. <sup>22</sup>	1250	—	—	—	—	—	0.48 <sup>i</sup>	—	—	—
CAU-23 (TF 99:01)	1232	1231	100	0.49	0.49	100	0.46	0.43	0.03	0.06
TF 95:05	1203	1229	98	0.50	0.49	102	0.45	0.42	0.05	0.08
TF 82:18	1005	1219	82	0.45	0.48	93	0.38	0.33	0.07	0.12
TF 72:28	1129	1212	93	0.49	0.48	102	0.42	0.40	0.07	0.09
TF 53:47	1272	1199	106	0.58	0.47	123	0.48	0.44	0.10	0.14
TF 38:62	1040	1189	87	0.45	0.47	97	0.37	0.34	0.08	0.11
TF 30:70	830	1180	70	0.45	0.46	98	0.32	0.28	0.13	0.17
TF 18:82	934 <sup>h</sup>	1175	80	0.38	0.46	83	0.34	0.32	0.04	0.06
TF 07:93	964	1167	83	0.37	0.45	82	0.35	0.34	0.02	0.03
MIL-160	1162 <sup>h</sup>	1162	100	0.45	0.45	100	0.43	0.41	0.02	0.04
MIL-160 Lit. <sup>53,58</sup>	1070–1150	—	—	—	—	—	0.40–0.48 <sup>j</sup>	—	—	—
MIL-53-TDC	1029 <sup>i</sup>	—	—	0.44	—	—	0.39	0.36	—	—
MIL-53-TDC Lit. <sup>32,33</sup>	1150–1102	—	—	0.48 <sup>k</sup>	—	—	—	—	—	—
				0.46						

<sup>a</sup> From the repeated (up to four times) N<sub>2</sub> sorption studies with BET-surface area determination of samples from the same batch we can note that the deviation of surface area is  $\pm 40$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> in the range of 1000–1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> or about 4%. In S(BET)<sub>calc.</sub> two fractional surface areas are added, doubling the error to  $\pm 80$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (~8%). S(BET) is calculated as the sum of the linker-fraction-weighted surface areas of the neat MOFs (CAU-23 = 1232 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; MIL-160 = 1162 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) from the following formula S(BET)<sub>calc.</sub> = Fraction(TDC)  $\times$  1232 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> + Fraction(FDC)  $\times$  1162 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Total pore volume (V<sub>pore(total)</sub>) at  $p/p_0 = 0.90$  for pores  $\leq 20$  nm. From the repeated (up to four times) N<sub>2</sub> sorption studies with V<sub>pore</sub> determination of samples from the same batch, we can note that the deviation in V<sub>pore</sub> is  $\pm 0.02$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> in the range of 0.50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. In calc V<sub>pore</sub> two fractional surface areas are added, doubling the error to  $\pm 0.04$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Calc V<sub>pore(total)</sub> calculated as the sum of the linker-fraction-weighted pore volumes of the neat MOFs (CAU-23 = 0.49 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>; MIL-160 = 0.45 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) from the following formula calc. V<sub>pore(total)</sub> = Fraction(TDC)  $\times$  0.49 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> + Fraction(FDC)  $\times$  0.45 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Micropore volume (V<sub>pore(micro;NLDFT)</sub>) calculated from the N<sub>2</sub> adsorption isotherm at  $p/p_0 = 0.1$  for pores with  $d \leq 2$  nm (20 Å). <sup>e</sup> Micropore volume (V<sub>pore(micro)</sub>) refers to the volume that originates only from micropores, obtained by the V-t-method with the thickness method 'DeBoer' in the range of  $0.15 < p/p_0 < 0.55$ . All correlation coefficients (*r*) within calculations were  $\geq 0.998$ . <sup>f</sup> Difference of V<sub>pore(total)</sub> and V<sub>pore(micro;NLDFT)</sub>. <sup>g</sup> Difference of V<sub>pore(total)</sub> and V<sub>pore(micro)</sub> by the V-t-method. <sup>h</sup> Only a 2-point BET with a positive C-constant possible. <sup>i</sup> Only a 3-point BET with a positive C-constant possible. <sup>j</sup> Micropore volume with undisclosed conditions. <sup>k</sup> Micropore volume determined at  $p/p_0 = 0.5$ .

well as  $\pm 0.02$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for V<sub>pore</sub> and  $\pm 0.04$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for calc V<sub>pore</sub> (see footnote b in Table 1). A noteworthy different sample is TF 53:47 with a higher surface area than its neighboring TF samples and especially a high total pore volume of 0.58 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, which is much higher than the total pore volume of CAU-23 (0.49 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) and MIL-160 (0.45 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) and consequently significantly exceeds the calculated pore volume (Table 1). At the same time, the micropore volume of TF 53:47 is only slightly higher than those of the parent MOFs, which indicates a sizable fraction of additional mesopores. A closer inspection of total and micropore volume also reveals that this increased mesopore volume is found from about TF 82:18 to TF 30:70. The partial mesoporosity is also reflected in the hysteresis of the N<sub>2</sub> sorption isotherms (Fig. S8, ESI†).

We note that the N<sub>2</sub> sorption isotherms, BET surface area and porosity do not indicate if a mixed-linker or mixed-MOF material has been formed. Nitrogen sorption isotherms only reflect and yield the changes in porosity, but water vapor sorption isotherms should be able to assess the aspect of mixed-linker<sup>37</sup> versus mixed-MOF material. MOFs are typically less hydrophilic than zeolites and feature S-shaped Type V sorption isotherms for water with a steep increase at higher  $p/p_0$ .<sup>14,56</sup> For MOFs with one type of pore structure there will be a single step in this S-shaped isotherm. For mixed-linker MOFs the

steep increase should gradually shift with the linker ratio between the steep increase of the two single-linker parent MOFs.<sup>37</sup> For mixed-MOF materials, the water sorption isotherm should be a superposition of the individual isotherms weighted by the linker fraction.

The water sorption isotherms in Fig. 6 show that mixed materials with a larger excess of one linker exhibit S-shaped isotherms with the steep increase similar to the single-linker MOFs (see Section S7, ESI† for an explanation of the S-shape). Thus, a CAU-23 type isotherm with the increase at  $\sim 0.25p/p_0$  is obtained for TF 82:18 and 95:05 (Fig. 6a), whereas a MIL-160 type isotherm with the increase at  $\sim 0.05p/p_0$  is given by TF 07:93, TF 18:82 and TF 30:70 (Fig. 6c). The uptake amount is modulated in line with the pore volume (Fig. 7). Mixed materials with fractions from TF 72:28 to TF 38:62 exhibit water isotherms with uptake steps at  $\sim 0.05p/p_0$  and  $\sim 0.25p/p_0$ , which are evidently a superposition of the isotherms of the single-linker MOFs MIL-160 and CAU-23 (Fig. 6b). The water sorption isotherms of these mixed materials, thus, correspond to a physical *ex situ* mixture of the corresponding amounts of CAU-23 and MIL-160 (Fig. S10, ESI†).

For materials with a predominant major phase and the minor phase below  $\sim 30$  wt% as shown in Fig. 6a and c, the water uptake behavior can be dominated by the major phase

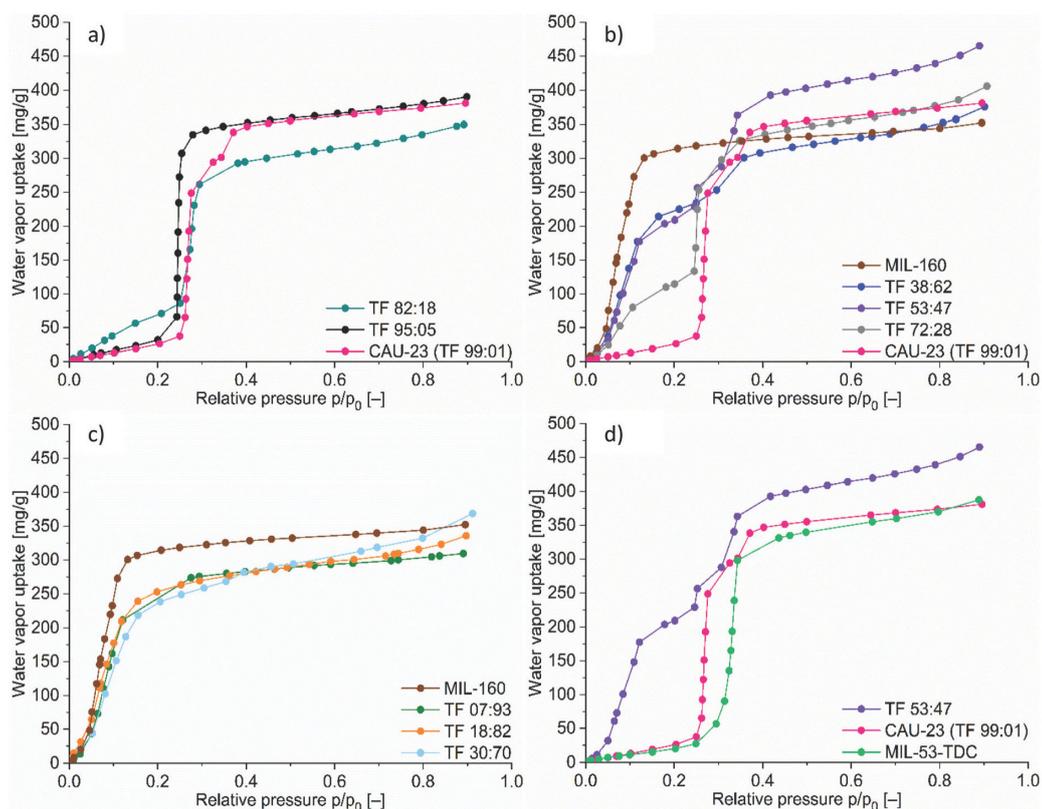


Fig. 6 Water vapor adsorption isotherms at 293 K for mixed TF-MOFs and single-linker MOFs (MIL-160 and MIL-53-TDC). (a) Excess of TDC. (b) Nearly equal amounts of both linkers. (c) Excess of FDC. (d) CAU-23 and MIL-53-TDC comparison. For clarity, only the adsorption isotherm parts are depicted. See section S7, ESI† for full water vapor sorption isotherms (including desorption branches).

and the minor phase may not exhibit its footprint. This seems to be especially the case when the minor phase is the more hydrophobic one. While the more hydrophilic MIL-160 phase already shows up at  $\sim 18\%$  in the TF 82:18 material with an increasing water uptake between  $0.05 < p/p_0 < 0.25$  (Fig. 6a), the more hydrophobic CAU-23 phase is first seen with its step at  $\sim 0.25p/p_0$  in the TF 38:62 material, that is, at  $\sim 38\%$  contribution (Fig. 6c).

For our CAU-23(TF 99:01) material, we note that there is an uptake step around  $0.3p/p_0$  which was not observed in the work by Lenzen *et al.*<sup>22</sup> Also, TF 53:47 with its exceptional high uptake shows a three-stepped sorption isotherm (Fig. 6d). We explain this third uptake step through the formation of a third phase, namely MIL-53-TDC, which has its uptake step at  $\sim 0.35p/p_0$  (Fig. 7d).<sup>32,33</sup> MIL-53-TDC was first published by Tschense *et al.* in 2017<sup>32</sup> and was evaluated in our group for heat transformation applications.<sup>33</sup> MIL-53-TDC, which is difficult to separately detect by PXRD, may form together with the CAU-23 phase, either through the small changes in synthesis conditions or through the admixture of the tiny amounts of FDC. The possible formation of a MIL-53-TDC

phase in a purely aqueous synthesis is intriguing and has not been reported yet, and so far MIL-53-TDC has only been synthesized in a water–DMF mixture.

To the best of our knowledge, multi-stepped water sorption isotherms are unknown for the neat single-linker MOFs with an identical pore structure (*e.g.* CAU-23 and MIL-160). The MOFs MIL-101, MIL-100 and DUT-67 show several water adsorption steps, due to their pore structures with two different pore sizes (MIL-101: 29, 34 Å; MIL-100: 25, 29 Å; DUT-67: 8.8, 16.6 Å).<sup>24,25,59–61</sup>

We note that water vapor sorption isotherms provide an interesting means to discern phases of different hydrophilicities/ $\sim$ phobicities, which are otherwise structurally too similar to be differentiated by PXRD. Here we show that water sorption isotherms can unequivocally differentiate the case of mixed-MOF materials from mixed-linker MOFs. The case of mixed-MOF materials is clearly revealed if the fraction of both phases is high enough to have their distinct isotherm curvature show up in the full isotherm (Fig. 6c). Nevertheless, there is a certain probability that the introduction of both linkers in one MOF phase, *i.e.* a mixed-linker MOF may have formed at low

levels of substitution. Unfortunately, due to the high similarity of the PXRD patterns, the verification of a minor mixed-linker MOF in the presence of major mixed-MOF phases seems virtually impossible.

We ascribe the formation of a mixture of single-linker Al-MOF phases rather than mixed-linker Al-MOFs to the small but important *cis-trans* structural differences between CAU-23 and MIL-160 (Fig. 1). CAU-23 has a V-shaped linker with a relatively large opening angle (Scheme 1) and consists of alternating units of four consecutive *trans*- and four *cis*-corner-sharing  $\text{AlO}_6$  polyhedra in the infinite SBU. The Al-MOF MIL-160 and its structural parent CAU-10-H have V-shaped linkers FDC and IPA with small opening angles of  $\leq 120^\circ$  (Scheme 1) and have both *cis*-connected  $\text{AlO}_6$  polyhedra (Fig. S1–S4 in the ESI†). MIL-53-TDC possesses the MIL-53-type structure with an infinite SBU of entirely *trans*-connected  $\text{AlO}_6$  polyhedra, *cis*-connected polyhedra are leading to helical chains, whereas *trans*-sharing polyhedra are forming infinite straight chains. Hence, in CAU-23 there are alternating helical and straight sections. The occurrence of two different Al–O-chain connectivities in one crystal structure is surprising and unique, as the different sections resemble a combination of either MIL-53-TDC (*trans*) and MIL-160 or CAU-10-H (*cis*) (Fig. 1 and Fig. S1–S4†).<sup>22,58,62,63</sup>

The opening angle between the carboxylate groups of the used linker molecule determines the *cis-trans* generated structure for Al-MOFs.<sup>22</sup> Linear linkers with an opening angle of  $180^\circ$  (e.g. terephthalate and fumarate) lead to *trans*-connected  $\text{AlO}_6$  polyhedra (MIL-53 and Al-FUM). The V-shaped linker with an opening angle around  $120^\circ$  (FDC  $116^\circ$ ; IPA,  $120^\circ$ ) gives *cis*-connected  $\text{AlO}_6$  polyhedra (MIL-160, CAU-10-H).<sup>30,62,64,66</sup> Due to the differing linker opening angles and resulting (*cis-trans*) SBU topologies, the side-by-side formation of both individual MOF phases seems to be clearly favored over the formation of a mixed-linker phase.

For TF 53:47, the high-water uptake can be understood from its increased total pore volume (Table 1 and Fig. 7). In Fig. 7, the water uptake values are plotted *versus* the pore volume. Both the water uptake values directly after the steep rise of the last uptake step *versus* micropore volume (from NLDFT; at  $0.1p/p_0$ ) as well as the total water uptake *versus* total pore volume; both at  $0.9p/p_0$  show a reasonable linear correlation.

To support the existence of different phases in the obtained TF 53:47 material, point EDX measurements of diffuse and rod-like particles in the STEM image (Fig. 8, cf. SEM images in Fig. 3b and Section S8 in the ESI†) revealed a different elemental composition regarding aluminum and sulfur content such that the more crystalline rod-like particles show a significantly higher content of aluminum compared to sulfur. The diffuse particle regions instead had an about equal aluminum to sulfur content of 55 to 45 atom%. The formula of MIL-53-TDC and CAU-23 of  $[\text{Al}(\text{OH})\text{TDC}]$  requires one sulfur per aluminum atom, associating their phase with the diffuse particles. These findings correspond with the simultaneous formation of two MOF phases from a mixed-linker approach.

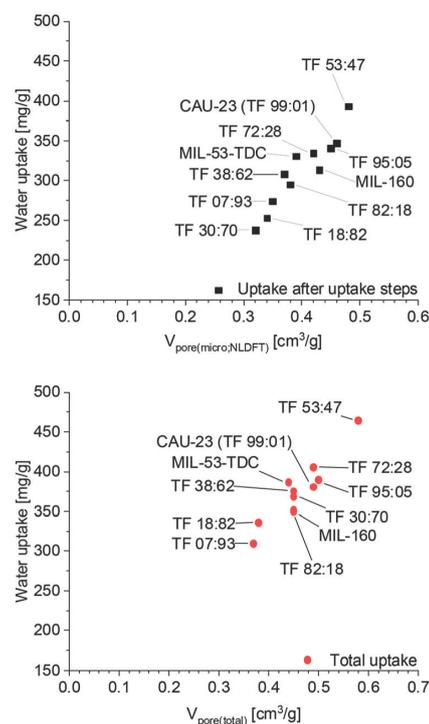


Fig. 7 Water uptake vs. pore volume of all materials. Top: Uptake after uptake steps vs. micropore volume ( $V_{\text{pore(micro,NLDFT)}}$ ) calculated from  $\text{N}_2$  adsorption isotherm at  $p/p_0 = 0.1$ . Bottom: Total uptake vs. total pore volume ( $V_{\text{pore(total)}}$ ) calculated from  $\text{N}_2$  adsorption isotherm at  $p/p_0 = 0.9$ . See Table S4, ESI† for the respective water uptake values.

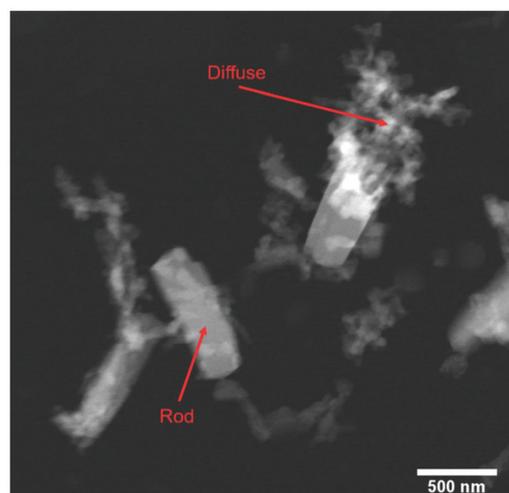


Fig. 8 STEM images of TF 53:47 with point EDX measurements of rod (Al 85, S 15 atom%) and diffuse particle regions (Al 55, S 45 atom%).

## Conclusion

We have investigated the mixed-linker solid solution approach for the preparation of mixed-linker MOFs spanning the hydrophilicity region between the less hydrophilic single-linker CAU-23 and the more hydrophilic MIL-160. The structural differences of both MOFs, in particular the *cis* or *trans* connectivity of the infinite  $\{Al(\mu-OH)(O_2C-)\}$  SBU prevented the formation of clearly identifiable mixed-linker MOFs. Employing nearly equal fractions of 2,5-thiophenedicarboxylate (TDC) and 2,5-furandicarboxylate (FDC) led to the formation of mixed-MOF phases rather than mixed-linker MOFs. This could only be proven from water vapor sorption experiments which turned out as the method of choice to differentiate between mixed-linker and mixed-MOF phase materials. The water sorption isotherms showed water uptake steps at 0.05 and 0.25 $p/p_0$ , which correspond to the neat parent MOFs MIL-160 and CAU-23, respectively. Thereby, the water sorption isotherms indicate the simultaneous formation of both MOF phases, albeit it does not rule out that mixed-linker MOFs may have formed at low levels of substitution. Some mixed-MOF samples even exhibited an unexpected third water uptake step after 0.30 $p/p_0$ , which could be assigned to the water vapor isotherm of MIL-53-TDC. Hence, the particular formation of a MIL-53-TDC phase, hitherto unknown from purely aqueous synthesis conditions, became evident. Furthermore, the addition of small amounts of 2,5-furandicarboxylate to the synthesis of CAU-23 improved the reproducible formation of this MOF together with its crystallinity and BET-surface area.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Federal German Ministry of Education and Research (BMBF) in the project Optimat under grant no. 03SF0492C.

## Notes and references

- H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673–674.
- H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- G. Maurin, C. Serre, A. Cooper and G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3104–3107.
- Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 126–157.
- A. Herbst and C. Janiak, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 4092–4117.
- W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3242–3285.
- J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477–1504.
- J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak and C. J. Sumby, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 9292–9310.
- K. Adil, Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, A. Cadiau, P. M. Bhatt, A. H. Assen, G. Maurin and M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3402–3430.
- P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232–1268.
- F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak and S. K. Henninger, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1846–1852.
- S. Cui, M. Qin, A. Marandi, V. Steggles, S. Wang, X. Feng, F. Nouar and C. Serre, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 15284.
- M. F. de Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12205–12250.
- E. Hastürk, S.-J. Ernst and C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2019, **24**, 26–36.
- H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi and E. N. Wang, *Science*, 2017, **356**, 430–434.
- N. Hanikel, M. S. Prévot, F. Fathieh, E. A. Kapustin, H. Lyu, H. Wang, N. J. Diercks, T. G. Glover and O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.*, 2019, **5**, 1699–1706.
- J. Zhou, H. Li, H. Zhang, H. Li, W. Shi and P. Cheng, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 7072–7077.
- F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro and J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1088–1110.
- R. Haldar and T. K. Maji, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9276–9295.
- C. R. Wade, T. Corrales-Sanchez, T. C. Narayan and M. Dincă, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2172–2177.
- A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri and H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 5238–5261.
- D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou and N. Stock, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3025.
- C. Janiak and S. K. Henninger, *Nachr. Chem.*, 2013, **61**, 520–523.
- J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594–5617.
- F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger and C. Janiak, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10148–10151.
- M. F. de Lange, B. L. van Velzen, C. P. Ottevanger, K. J. F. M. Verouden, L.-C. Lin, T. J. H. Vlugt, J. Gascon and F. Kapteijn, *Langmuir*, 2015, **31**, 12783–12796.
- N. Tannert, C. Jansen, S. Nießing and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 2967–2976.
- S. Gökpınar, S.-J. Ernst, E. Hastürk, M. Möllers, I. El Aita, R. Wiedey, N. Tannert, S. Nießing, S. Abdpour, A. Schmitz, J. Quodbach, G. Földner, S. K. Henninger and C. Janiak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 21493–21503.

- 29 H. Kummer, F. Jeremias, A. Warlo, G. Fuldner, D. Fröhlich, C. Janiak, R. Gläser and S. K. Henninger, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 8393–8398.
- 30 D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P. D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D. E. de Vos, N. Stock, G. K. Papadopoulos, S. K. Henninger and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 11859–11869.
- 31 D. Fröhlich, S. K. Henninger and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15300–15304.
- 32 C. B. L. Tschense, N. Reimer, C.-W. Hsu, H. Reinsch, R. Siegel, W.-J. Chen, C.-H. Lin, A. Cadiou, C. Serre, J. Senker and N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 1600–1608.
- 33 N. Tannert, S.-J. Ernst, C. Jansen, H.-J. Bart, S. K. Henninger and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 17706–17712.
- 34 M. Wahiduzzaman, N. Reimer, J.-P. Itié, N. Stock, G. Maurin and P. G. Yot, *Polyhedron*, 2018, **155**, 144–148.
- 35 J. A. Zárate, E. Sánchez-González, T. Jurado-Vázquez, A. Gutiérrez-Alejandre, E. González-Zamora, I. Castillo, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 3049–3052.
- 36 A. D. Burrows, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3623–3642.
- 37 C. Schlüsener, M. Xhinovci, S.-J. Ernst, A. Schmitz, N. Tannert and C. Janiak, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 4051–4062.
- 38 J. Bitzer and W. Kleist, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 1866–1882.
- 39 H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **327**, 846–850.
- 40 G. W. Peterson, K. Au, T. M. Tovar and T. H. Epps, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 8459–8465.
- 41 S. Niefßing and C. Janiak, *Mol. Catal.*, 2019, **467**, 70–77.
- 42 J. Cornelio, T.-Y. Zhou, A. Alkaş and S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15470–15476.
- 43 W. J. Newsome, S. Ayad, J. Cordova, E. W. Reinheimer, A. D. Campiglia, J. K. Harper, K. Hanson and F. J. Uribe-Romo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 11298–11303.
- 44 S. J. Baxter, A. Schneemann, A. D. Ready, P. Wijeratne, A. P. Wilkinson and N. C. Burtch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 12849–12854.
- 45 D. N. Bunck and W. R. Dichtel, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 818–827.
- 46 M. Kubo, H. Hagi, A. Shimojima and T. Okubo, *Chem. – Asian J.*, 2013, **8**, 2801–2806.
- 47 N. Reimer, B. Bueken, S. Leubner, C. Seidler, M. Wark, D. de Vos and N. Stock, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 12517–12524.
- 48 H. Reinsch, S. Waitschat and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 4840–4847.
- 49 S. Nandi, H. Reinsch and S. Biswas, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020, **293**, 109790.
- 50 S. Marx, W. Kleist, J. Huang, M. Maciejewski and A. Baiker, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3795–3798.
- 51 Y. Jiang, J. Huang, S. Marx, W. Kleist, M. Hunger and A. Baiker, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2886–2890.
- 52 T. Stassin, S. Waitschat, N. Heidenreich, H. Reinsch, F. Puschke, D. Kravchenko, I. Stassen, J. van Dinter, R. Verbeke, M. Dickmann, W. Egger, I. Vankelecom, D. De Vos, R. Ameloot and N. Stock, *ChemRxiv*, 2019, DOI: 10.26434/chemrxiv.8311235.v1.
- 53 A. Permyakova, O. Skrylnyk, E. Courbon, M. Affram, S. Wang, U.-H. Lee, A. H. Valekar, F. Nouar, G. Mouchaham, T. Devic, G. de Weireld, J.-S. Chang, N. Steunou, M. Frère and C. Serre, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1419–1426.
- 54 F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak and S. K. Henninger, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 24073–24082.
- 55 S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2625–2634.
- 56 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 57 Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons, FEI Tecnai G2 F20, *Journal of large-scale research facilities JLSRF*, 2016, **2**, A77, DOI: 10.17815/jlsrf-2-138.
- 58 A. Cadiou, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, M. F. de Lange, F. Kapteijn, J. Gascon, G. Maurin, J.-S. Chang and C. Serre, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4775–4780.
- 59 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369–4381.
- 60 G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, A. Hori, M. Takata and S. Kitagawa, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 89–93.
- 61 F. Drache, V. Bon, I. Senkovska, C. Marschelke, A. Synytska and S. Kaskel, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7206–7213.
- 62 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 1373–1382.
- 63 H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos and N. Stock, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 17–26.
- 64 E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin and C. Serre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 3664–3668.
- 65 K. Brandenburg, *Diamond 4.5.3, Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn, Germany, 2009.
- 66 M. Wahiduzzaman, D. Lenzen, G. Maurin, N. Stock and M. T. Wharmby, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 3626–3632.

Electronic Supplementary Information (ESI)

**Probing the limits of linker substitution in aluminum MOFs through water vapor sorption studies: Mixed-MOF instead of mixed-linker CAU-23 and MIL-160 materials**

Carsten Schlüsener, Dustin Nils Jordan, Mergime Xhinovci, Tobie J. Matemb Ma Ntep, Alexa Schmitz, Beatriz Giesen, Christoph Janiak\*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität, D-40204 Düsseldorf, Germany.

Keywords

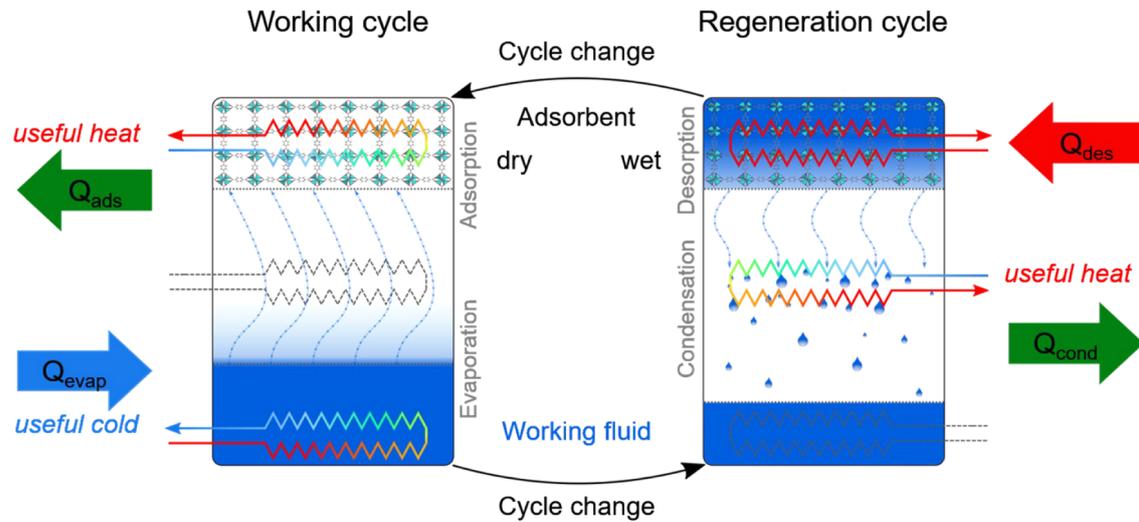
metal-organic framework (MOFs), mixed-linker, thiophenedicarboxylic acid, furandicarboxylic acid, water sorption

E-Mails: carsten.schluesener@hhu.de; dustin.jordan@hhu.de; mergime.xhinovci@hhu.de; tobie.matemb.ma.ntep@hhu.de; alexa.schmitz@hhu.de; beatriz.giesen@hhu.de; janiak@hhu.de

**Table of Contents**

S1.	Brief description of cycling heat transformation with thermally driven adsorption heat pumps (AHPs).....	2
S2.	Brief description of relevant metal-organic frameworks in this work.....	3
S3.	Syntheses details.....	5
S4.	PXRD-measurements.....	6
S5.	IR spectroscopy.....	7
S6.	Nitrogen sorption experiments (T = 77 K).....	9
S7.	Water vapor sorption experiments (T = 293 K).....	10
S8.	Scanning electron microscopy (SEM).....	13
S9.	Thermogravimetric analysis (TGA).....	14
S10.	<sup>1</sup> H-NMR-spectra of dissolved compounds.....	15

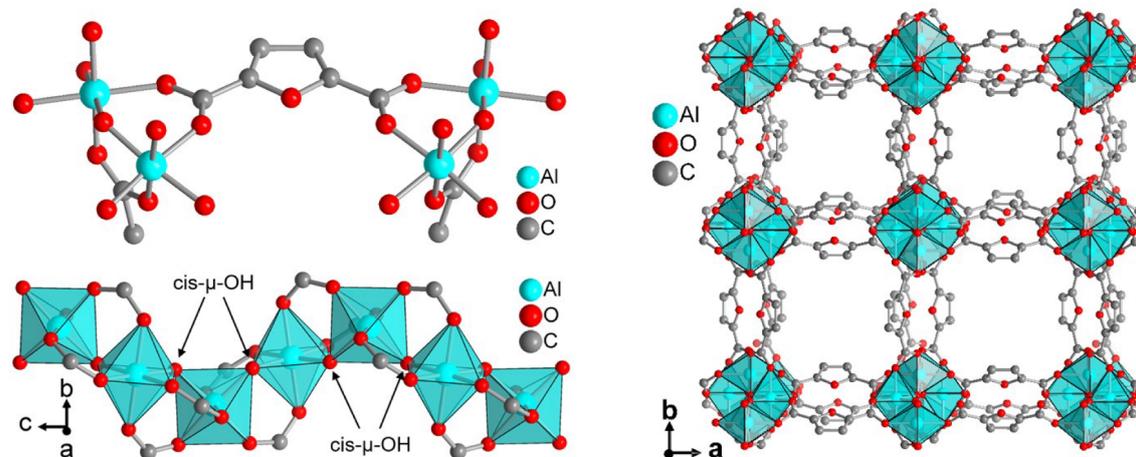
**S1. Brief description of cycling heat transformation with thermally driven adsorption heat pumps (AHPs)**



**Scheme S1** Working scheme of a sorption-based chiller/heat pump. In the working cycle, a working fluid (favorably water due to its high evaporation enthalpy and nontoxicity) is evaporated, taking up heat of evaporation  $Q_{evap}$  which translates into useful cold. During adsorption into a porous material, heat of adsorption  $Q_{ads}$  is released. In the regeneration cycle, driving heat  $Q_{des}$  for desorption is applied, and condensation takes place at a medium temperature level and releases condensation heat  $Q_{cond}$ . The device can be used as a chiller or a heat pump.

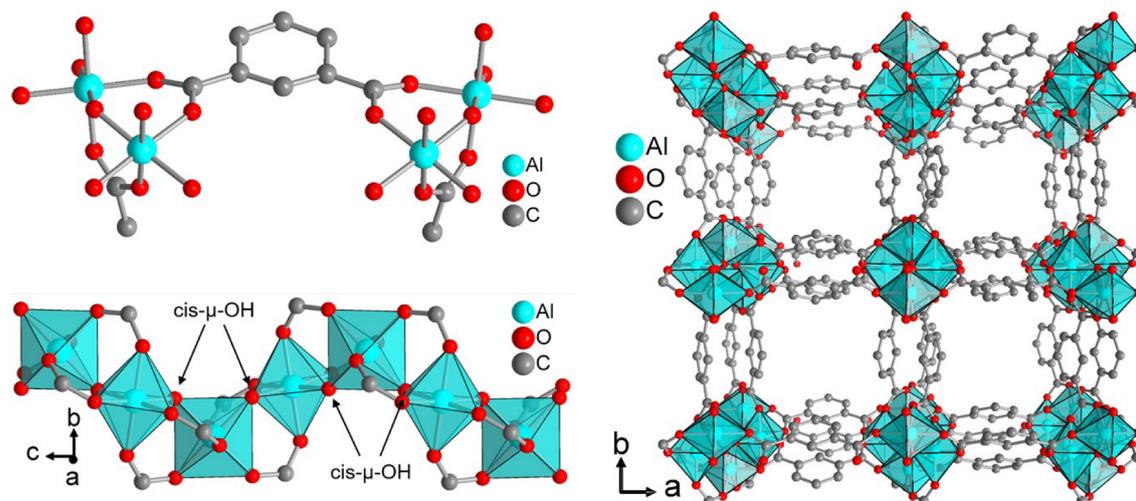
## S2. Brief description of relevant metal-organic frameworks in this work

### MIL-160



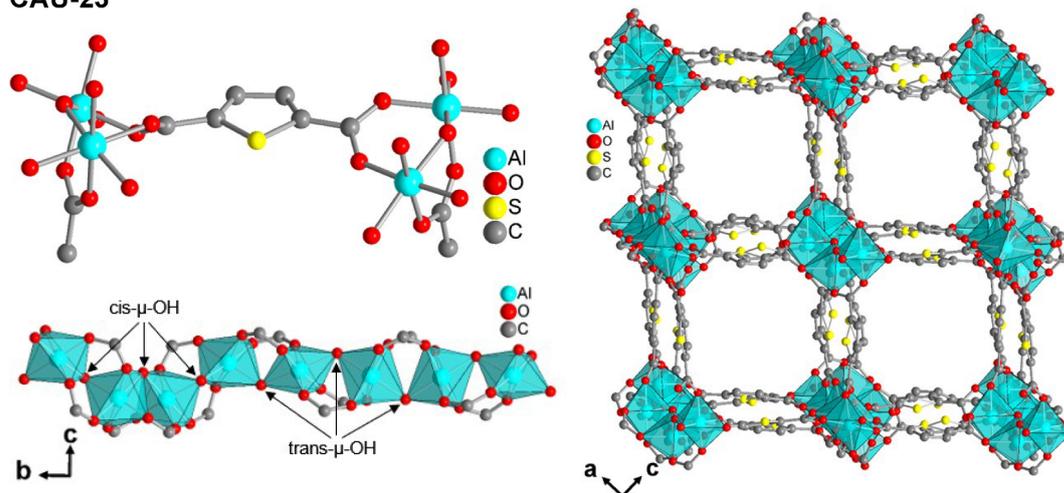
**Fig. S1** Structural elements in MIL-160 (isostructural to CAU-10-H) with extended asymmetric unit, the fourfold helical chain of cis vertex-bridged {AlO<sub>6</sub>} polyhedra as the inorganic building unit, and the 3D framework structure of square-shaped one-dimensional channels. Graphics produced from cif-file for MIL-160 (CSD-Refcode PIBZOS).<sup>1</sup>

### CAU-10-H



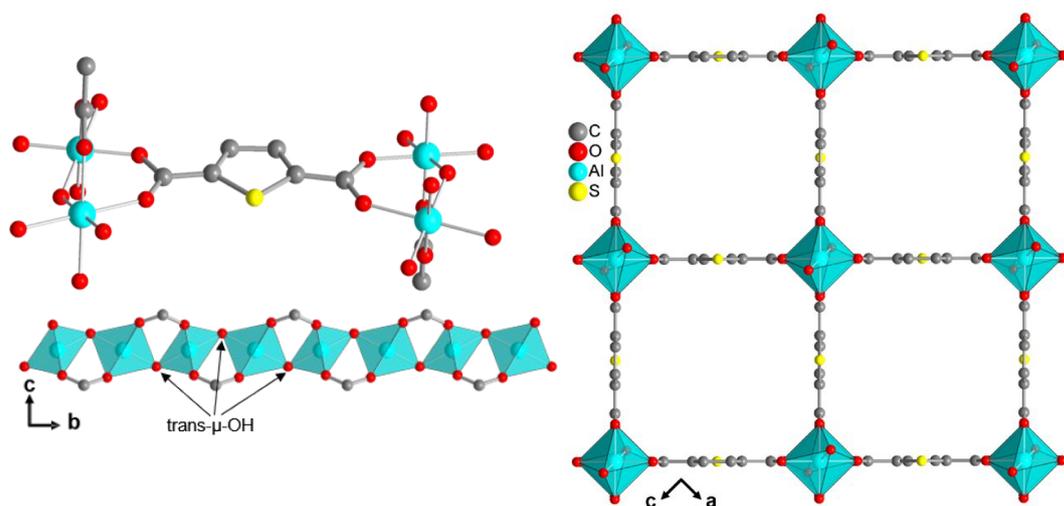
**Fig. S2** Structural elements in CAU-10H(dry) (isostructural to MIL-160) with extended asymmetric unit, the fourfold helical chain of cis vertex-bridged {AlO<sub>6</sub>} polyhedra as the inorganic building unit, and the 3D framework structure of square-shaped one-dimensional channels. Graphics produced from cif-file for CAU-10-H(dry) (CCDC 1454067, CSD-Refcode QQOCAA)<sup>2</sup>

### CAU-23



**Fig. S3** Structural elements in CAU-23 with extended asymmetric unit, the fourfold helical chain of cis and trans-vertex-bridged  $\{AlO_6\}$ -polyhedra as the inorganic building unit, and the 3D framework structure of square-shaped one-dimensional channels. Graphics produced from cif-file for CAU-23 (CSD-Refcode ZOVHUQ).<sup>3</sup>

### MIL-53-TDC



**Fig. S4** Structural elements in MIL-53-TDC with extended asymmetric unit, the fourfold straight chain of trans vertex-bridged  $\{AlO_6\}$ -polyhedra as the inorganic building unit, and the 3D framework structure of square-shaped one-dimensional channels. Graphics produced from a cif-file provided by Serre and co-workers.

### S3. Syntheses details

The synthesis of MIL-160, CAU-23 and the mixed 2,5-thiophenedicarboxylate-/2,5-furandicarboxylate (TF) MOF materials followed a uniform protocol adapted from Lenzen *et al.* albeit with lower amounts of the starting materials used and a different washing step. The molar ratio of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaAlO}_2$  of 3:1 corresponds to the conditions by Lenzen *et al.*<sup>3</sup>

**Table S1** Used and obtained linker ratios and yields of mixed MOF-syntheses.

Compound <sup>a</sup>	mol. ratio synthesis T : F	mol. ratio <sup>1</sup> H-NMR T : F <sup>b</sup>	$n_{\text{Al}}(\text{AlCl}_3/\text{NaAlO}_2)$ [mmol] <sup>c</sup>	$n_{\text{H}_2\text{FDC}}$ [mmol]	$n_{\text{H}_2\text{TDC}}$ [mmol]	$n_{\text{NaOH}}$ [mmol]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [mL] <sup>d</sup>	Yield	
								[g]	[%]
CAU-23 (TF 99:01)	0.9 : 0.1	0.99 : 0.01	1.17/0.39	0.16	1.42	3.14	10	0.18	54
TF 95:05	0.8 : 0.2	0.95 : 0.05	4.69/1.57	1.26	5.04	12.63	25	0.98	74
TF 82:18	0.7 : 0.3	0.82 : 0.18	1.17/0.39	0.49	1.10	3.20	10	0.21	63
TF 72:28	0.6 : 0.4	0.72 : 0.28	1.17/0.39	0.63	0.95	3.18	10	0.21	64
TF 53:47	0.5 : 0.5	0.53 : 0.47	1.17/0.39	0.77	0.80	3.13	20	0.23	72
TF 38:62	0.4 : 0.6	0.38 : 0.62	1.17/0.39	0.94	0.63	3.18	10	0.22	70
TF 30:70	0.3 : 0.7	0.30 : 0.70	1.20/0.4	1.12	0.48	3.21	10	0.21	64
TF 18:82	0.2 : 0.8	0.18 : 0.82	4.69/1.56	5.01	1.26	12.59	25	0.94	74
TF 07:93	0.1 : 0.9	0.07 : 0.93	1.17/0.39	1.41	0.16	3.17	10	0.11	37
MIL-160	0 : 1	0.00 : 1.00	4.69/1.55	6.25	–	12.57	25	1.00	81

<sup>a</sup> The materials prepared from linker mixtures are denoted as TF xx:yy (T = TDC, F = FDC; xx = fraction of TDC, yy = fraction of FDC). <sup>b</sup> The values for the MOF-incorporated fractions of TDC and FDC were confirmed post-synthetically through solution <sup>1</sup>H NMR-spectroscopy with the MOFs dissolved (digested) in 5 % NaOD in D<sub>2</sub>O (see Section S10). <sup>c</sup> Different aqueous storage solutions of  $\text{AlCl}_3$  with  $c = 1.0$  mol/L and of  $\text{NaAlO}_2$  with  $c = 0.5$  mol/L were used. <sup>d</sup> Volume of de-ionized H<sub>2</sub>O used to dissolve the linker molecules.

**Table S2** CHNS-Analysis results of mixed synthesis of TF with different ratios of TDC and FDC and corresponding molecular formulas determined by <sup>1</sup>H-NMR- analysis.

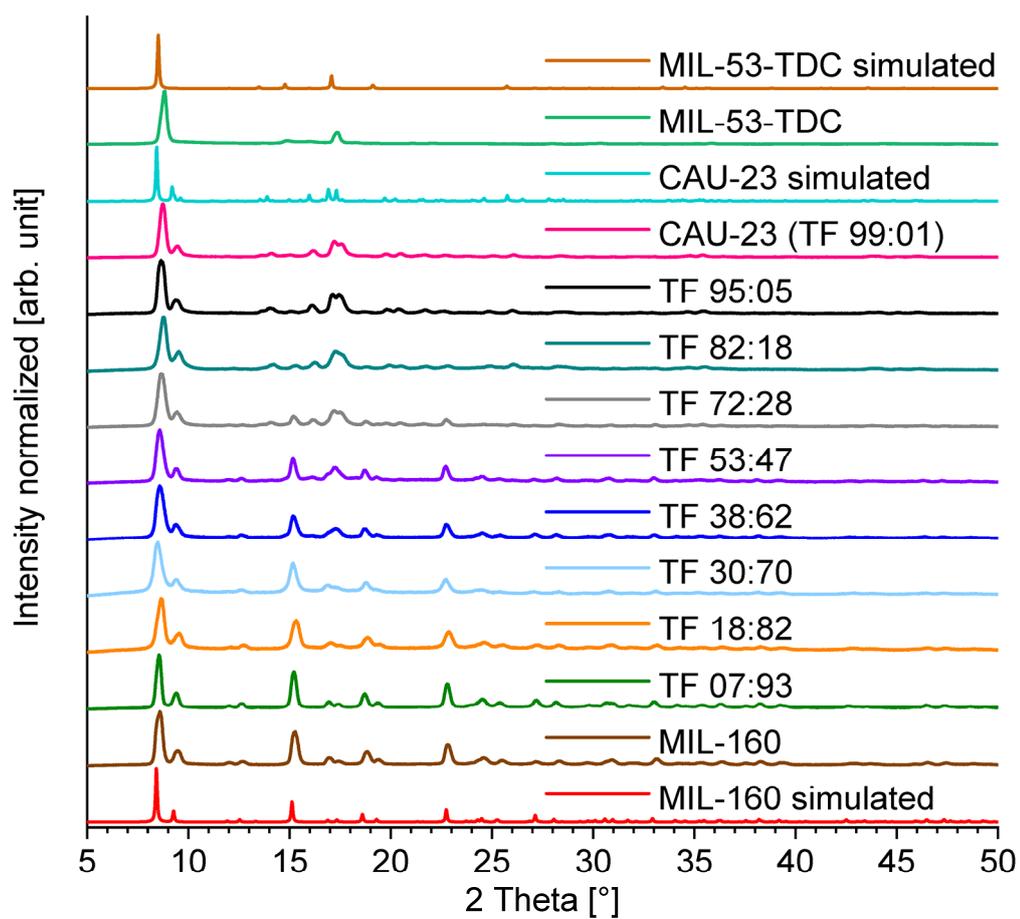
Sample	% C (calc.)	% H (calc.)	% S (calc.)	Molecular formula ( <sup>1</sup> H-NMR; CHNS-Analysis)
CAU-23(TF 99:01)	32.62 (32.82)	1.65 (1.66)	14.74 (14.46)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.99}(\text{FDC})_{0.01}] \cdot 0.31 \text{H}_2\text{O}$
TF 95:05	31.82 (32.47)	1.78 (1.79)	13.65 (13.73)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.95}(\text{FDC})_{0.05}] \cdot 0.48 \text{H}_2\text{O}$
TF 82:18	31.78 (30.98)	2.31 (2.33)	11.23 (11.30)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.82}(\text{FDC})_{0.18}] \cdot 1.19 \text{H}_2\text{O}$
TF 72:28	32.38 (31.86)	2.14 (2.16)	10.62 (10.21)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.72}(\text{FDC})_{0.28}] \cdot 0.92 \text{H}_2\text{O}$
TF 53:47	27.92(28.16)	3.31 (3.34)	6.69 (6.70)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.53}(\text{FDC})_{0.47}] \cdot 2.73 \text{H}_2\text{O}$
TF 38:62	33.19 (30.01)	2.91 (2.93)	5.54 (5.11)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.38}(\text{FDC})_{0.62}] \cdot 1.99 \text{H}_2\text{O}$
TF 30:70	33.38 (33.08)	2.14 (2.16)	4.02 (4.42)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.30}(\text{FDC})_{0.70}] \cdot 0.83 \text{H}_2\text{O}$
TF 18:82	31.85 (30.91)	2.82 (2.84)	2.69 (2.48)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.18}(\text{FDC})_{0.82}] \cdot 1.79 \text{H}_2\text{O}$
TF 07:93	35.75 (29.74)	3.21 (3.24)	1.07 (0.98)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})_{0.07}(\text{FDC})_{0.93}] \cdot 2.39 \text{H}_2\text{O}$
MIL-160	33.76 (34.54)	2.00 (2.02)	0.00 (0.00)	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{FDC})] \cdot 0.59 \text{H}_2\text{O}$

### MIL-53-TDC

**Table S3** Synthesis details of MIL-53-TDC.

Compound	$n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ [mmol]	$n_{\text{H}_2\text{TDC}}$ [mmol]	$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ [g]	$m_{\text{H}_2\text{TDC}}$ [g]	$V_{\text{DMF}}$ [mL]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [mL]	Yield	
							[g]	[%]
MIL-53-TDC	1.79	1.57	1.19	0.27	3.14	10	0.30	90

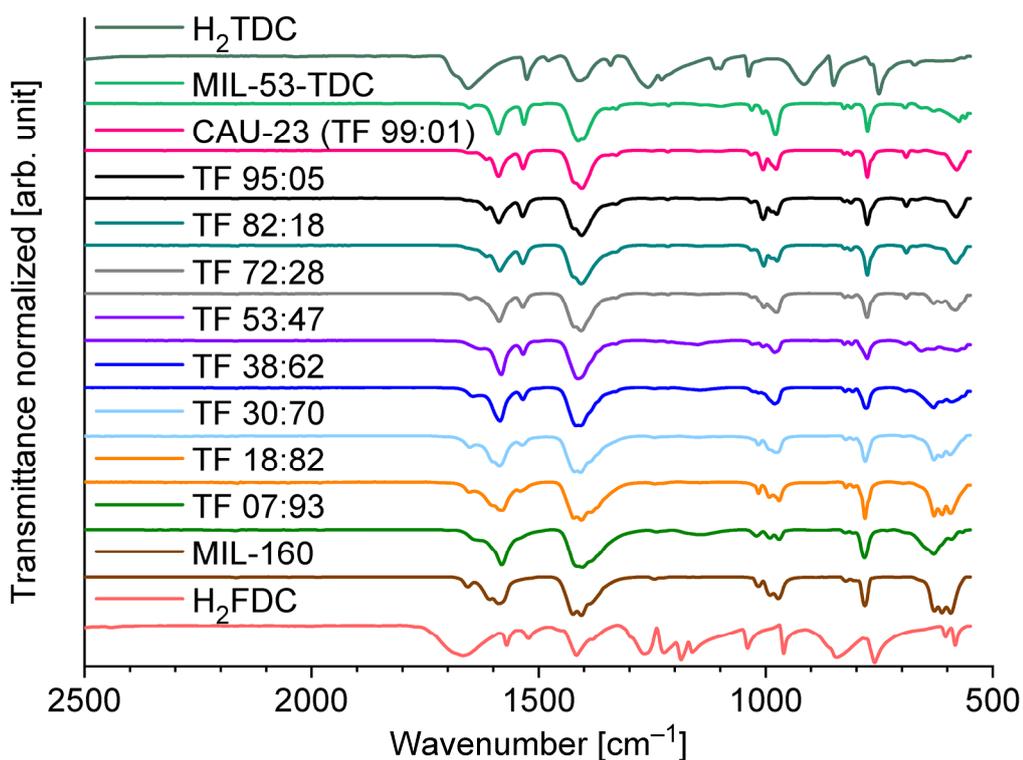
#### S4. PXRD-measurements



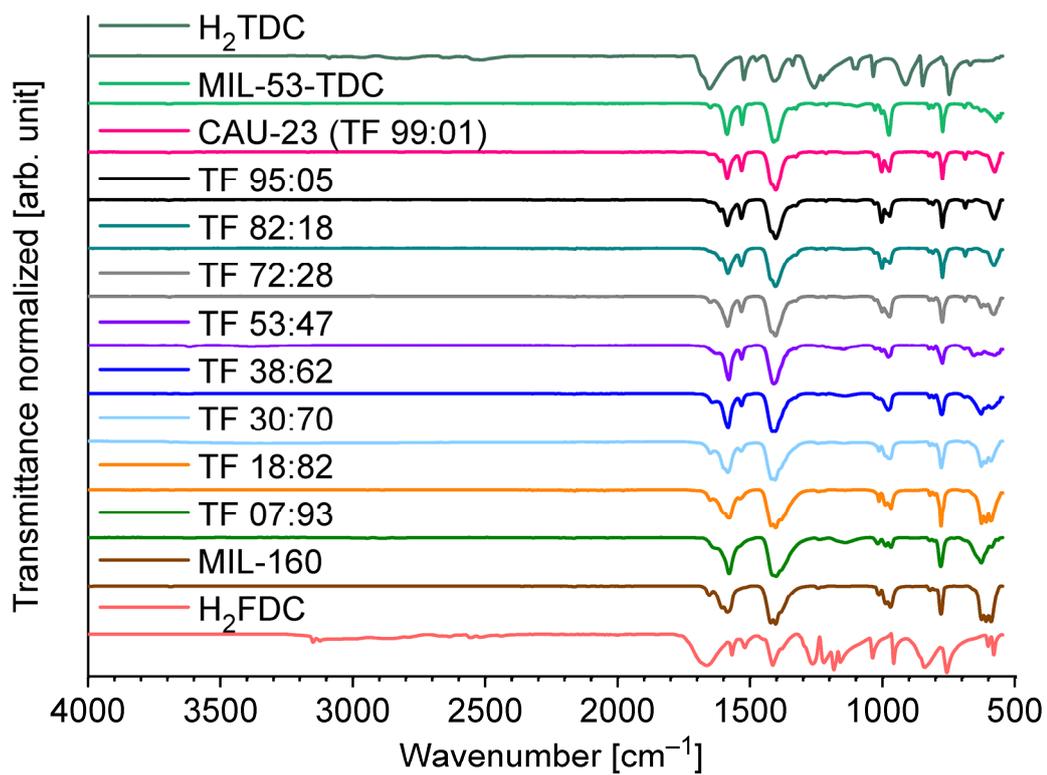
**Fig. S5** PXRD patterns of mixed TF-MOF materials with varying ratios of TDC and FDC, MIL-160 and CAU-23 and simulated diffractograms of CAU-23 using a cif-file to CSD-Refcode ZOVHUQ<sup>3</sup> and MIL-160 from cif-file to CSD-Refcode PIBZOS.<sup>1</sup>

## S5. IR spectroscopy

Infrared (IR) spectra of all samples are shown together with spectra of H<sub>2</sub>TDC and H<sub>2</sub>FDC in Fig. S6. An increasing fraction of TDC leads to the appearance of characteristic bands for TDC, e.g. ring vibrations at 1531 cm<sup>-1</sup> ( $\tilde{\nu}_{(C=C)}$ ) and 690 cm<sup>-1</sup> ( $\tilde{\nu}_{(C-S)}$ ).<sup>1</sup> An additional band around 1700 cm<sup>-1</sup>, indicating the presence of carboxylic acid groups of free, uncoordinated linker molecules could not be observed. The asymmetric and symmetric stretch vibrations of carboxylate groups are visible around  $\tilde{\nu}_{as(CO_2^-)} = 1640$  and  $\tilde{\nu}_{s(CO_2^-)} = 1420$  cm<sup>-1</sup>. Bands around 1580 cm<sup>-1</sup> can be assigned to ring vibrations of TDC and FDC.<sup>1</sup>

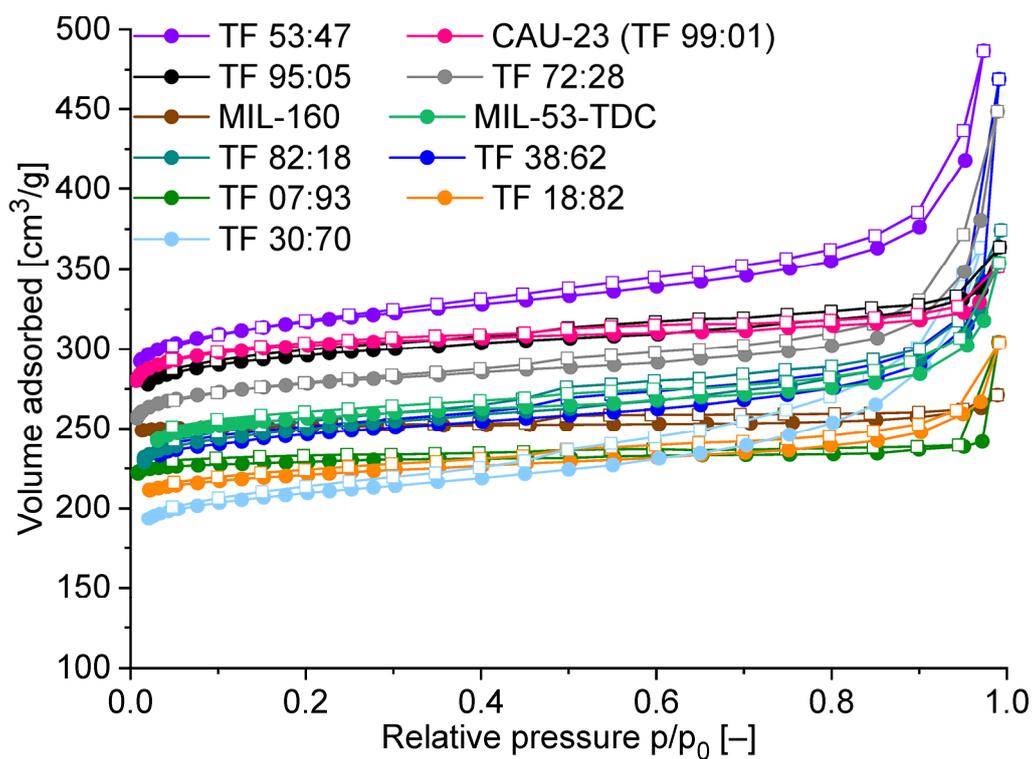


**Fig. S6** IR spectra (ATR mode) of mixed MOFs in the range from 2500 to 550 cm<sup>-1</sup>.



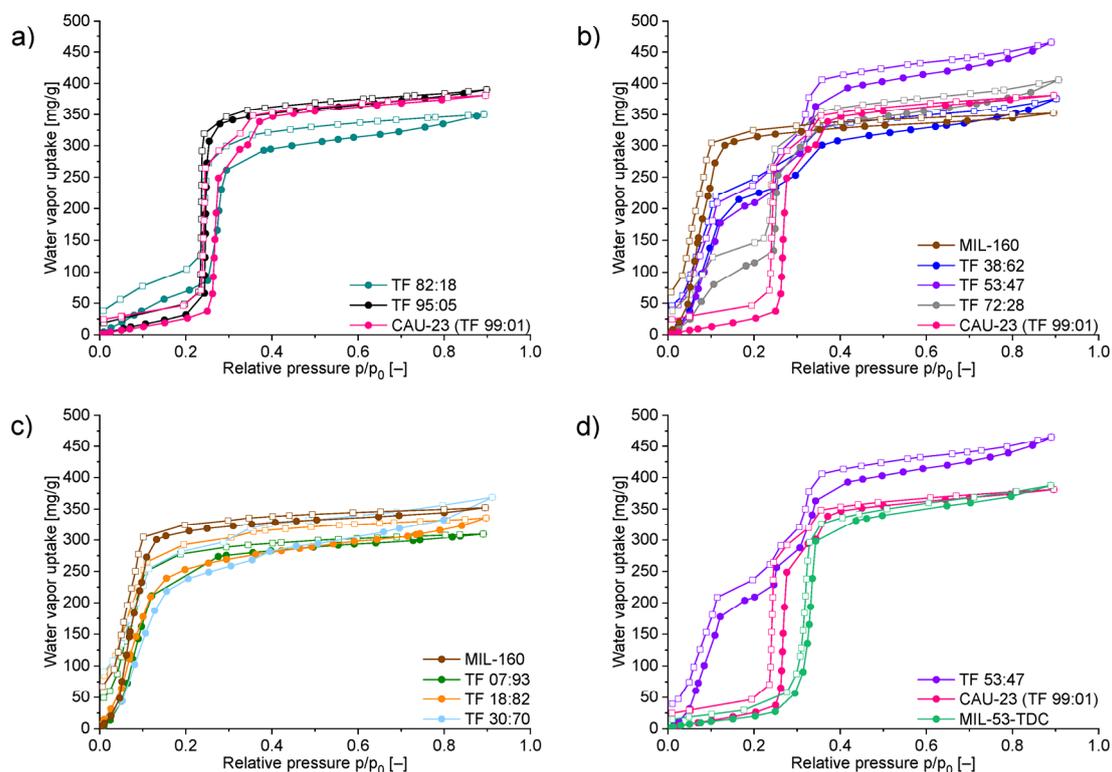
**Fig. S7** Full IR spectra (ATR mode) of mixed TF materials with varying ratios of TDC and FDC in the range from 4000 to 550 cm<sup>-1</sup>.

S6. Nitrogen sorption experiments (T = 77 K)

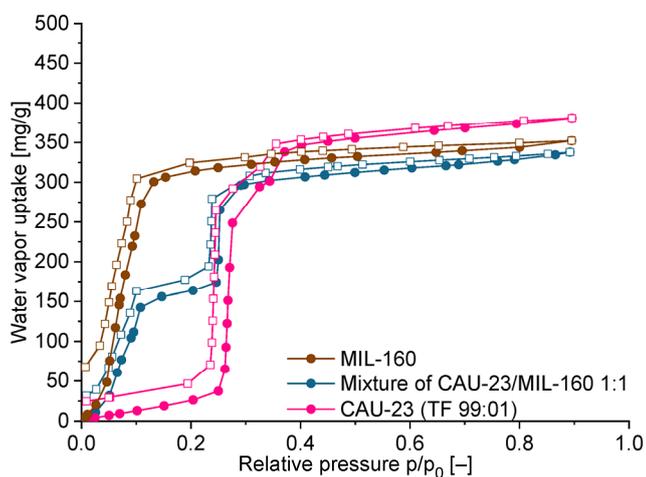


**Fig. S8** N<sub>2</sub> sorption isotherms of mixed TF materials with different ratios of TDC (2,5-thiophenedicarboxylate) and FDC (2,5-furandicarboxylate) and all single-linker MOFs at 77 K. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

## S7. Water vapor sorption experiments (T = 293 K)



**Fig. S9** Water vapor adsorption isotherms at 293 K for mixed TF-MOFs and single-linker MOFs (MIL-160 and MIL-53-TDC). a) Excess of TDC. b) Nearly equal amounts of both linkers. c) Excess of FDC. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.



**Fig. S10** Water vapor sorption isotherms at 293 K for CAU-23, MIL-160 and a 1:1 *ex-situ* mixture of both single-linker MOFs. Filled symbols: adsorption; empty symbols: desorption.

Capacities of all materials are listed in Table S4 and vary in the range of 238 – 393 mg/g (after uptake step) and 310 – 465 mg/g (total capacity). The published experimental total water capacity for MIL-160 is 370 mg/g at 303 K and was reproduced with an uptake value of 360 mg/g at 293 K in a sufficient way.<sup>4</sup> Whereas the high water uptake capacity values for CAU-23 (375 mg/g; 298 K; 0.33 p/p<sub>0</sub>) reported by Lenzen *et al.* could not be reproduced, the best-achieved value was 271 mg/g (0.33 p/p<sub>0</sub>) after uptake step and a saturation capacity of 319 mg/g.<sup>3</sup>

**Table S4** Results of water sorption measurements of mixed TF

Compound TF x:y	Water vapor uptake [mg/g] at 293 K	
	After uptake steps	Total uptake
CAU-23 Lit. <sup>3</sup>	375 (0.33 p/p <sub>0</sub> ) <sup>b</sup>	–
CAU-23 (TF 99:01)	347 (0.40 p/p <sub>0</sub> )	381 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
TF 95:05	341 (0.31 p/p <sub>0</sub> )	390 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
TF 82:18	295 (0.40 p/p <sub>0</sub> )	350 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
TF 72:28	335 (0.41 p/p <sub>0</sub> )	406 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
TF 53:47	393 (0.42 p/p <sub>0</sub> )	465 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
TF 38:62	308 (0.39 p/p <sub>0</sub> )	376 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
TF 30:70	238 (0.21 p/p <sub>0</sub> )	369 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
TF 18:82	253 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	336 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
TF 07:93	274 (0.28 p/p <sub>0</sub> )	310 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160	314 (0.20 p/p <sub>0</sub> )	352 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
MIL-160 Lit. <sup>4</sup>		370 <sup>a</sup>
MIL-53-TDC	331 (0.44 p/p <sub>0</sub> )	387 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
MIL-53-TDC Lit. <sup>5</sup>		469 <sup>b</sup> (0.9 p/p <sub>0</sub> )

<sup>a</sup> Saturation capacity at 303 K reported by Cadiau *et al.*<sup>4</sup> <sup>b</sup> Capacity at 298 K<sup>3,5</sup>

An adsorbent material should fulfill the following requirements in order to be suitable for cycling water sorption in thermally driven adsorption heat pumps (AHPs):

(i) The sorption isotherm should have an S-shape (IUPAC classification Type V)<sup>6</sup> with a steep rise in the relative pressure range of p/p<sub>0</sub> ≈ 0.1–0.3 for an effective profitable uptake in the adsorbent material.<sup>7</sup> The low uptake at low p/p<sub>0</sub> of the Type V isotherm can be attributed to relatively weak adsorbent–adsorbate interactions and illustrated the (low) hydrophilicity of the MOF. At higher p/p<sub>0</sub>, water clustering is followed by pore filling. For instance, Type V isotherms are generally observed for water adsorption on hydrophobic microporous and mesoporous adsorbents. The pressure range can vary depending on the desired working conditions described above. The S-shape is advantageous because it enables a large lift of adsorption within a narrow relative pressure range.<sup>8</sup>

The adsorption of water vapor in MOFs occurs by three main mechanisms. 1. Adsorption of water molecules at low relative pressure (relative humidity) on open metal sites (chemisorption). 2. Cluster/layer formation in the pore system (reversible). 3. Continuous pore

filling (reversible) or capillary condensation (irreversible) depending on the pore size of the adsorbent. Below the critical diameter of water ( $D_c$ ), reversible continuous pore filling takes place.  $D_c$  for water is about 20 Å at room temperature.<sup>9</sup>

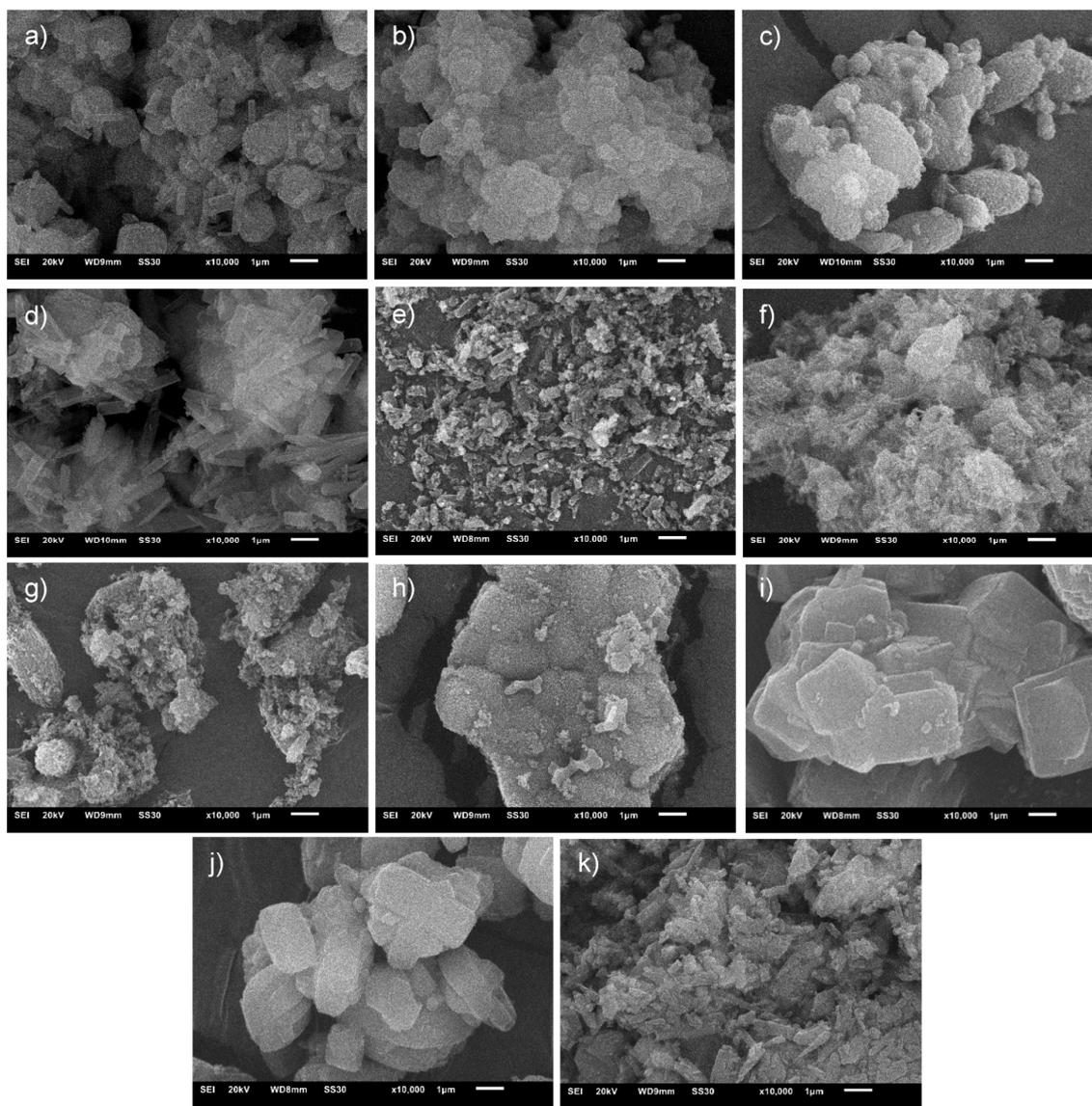
In general, hydrophilic MOFs with a pore diameter <20 Å (microporous) show S-shaped water vapor sorption isotherms unless open metal sites lead to an additional uptake step at low relative pressure.<sup>10</sup>

For Al-MOFs with  $AlO_6$ -octahedral chains no open metal sites are known, therefore the first water molecules form hydrogen bonds to the bridging  $\mu$ -OH-sites of the  $AlO_6$ -octahedra. These adsorbed water molecules then act as nucleation sites for additional molecules and lead to the formation of larger water clusters. As loading increases continuously, separate water clusters connect under formation of hydrogen bonds, leading to a complete pore filling.<sup>2,3,11</sup>

The relative pressure, where the steep water uptake takes place, depends mainly on the pore size and the hydrophilicity of the used linker molecules. Smaller pore sizes and more hydrophilic linkers lead to a shift of the water uptake to lower relative pressures.<sup>10,12</sup>

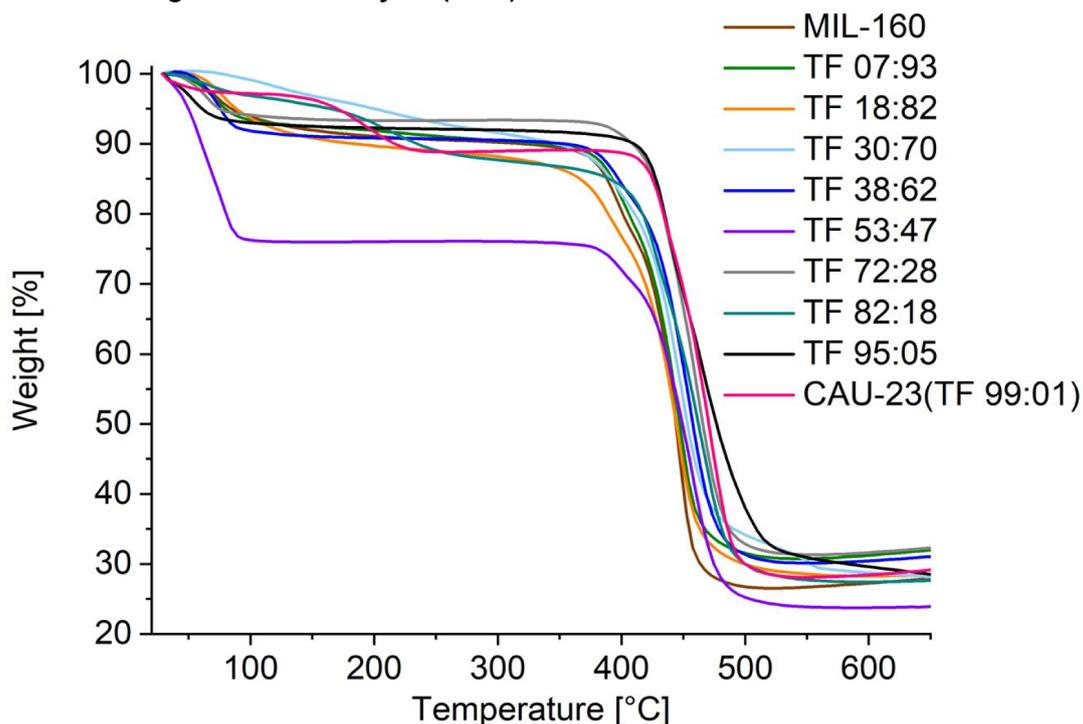
In a mixed-linker MOF with statistical distribution of the linker molecules, the hydrophilicity should change according to the incorporation of the differently hydrophilic linkers. Therefore, the uptake step should shift in-between the steps of the neat MOFs.

## S8. Scanning electron microscopy (SEM)



**Fig. S11** SEM images of synthesized mixed materials with different ratios of TDC and FDC. a) CAU-23(TF 99:01), b) TF 95:05, c) TF 82:18, d) TF 72:28, e) TF 53:47, f) TF 38:62, g) TF 30:70, h) TF 18:82, i) TF 07:93, j) MIL-160, k) MIL-53-TDC. Magnification in all images is 10 000; the scale bar is 1  $\mu\text{m}$ .

## S9. Thermogravimetric analysis (TGA)



**Fig. S12** TGA results of synthesized mixed materials with different ratios of TDC and FDC under synthetic air atmosphere.

**Table S5** Results of TGA-measurements of single-linker MOFs and mixed TF materials.

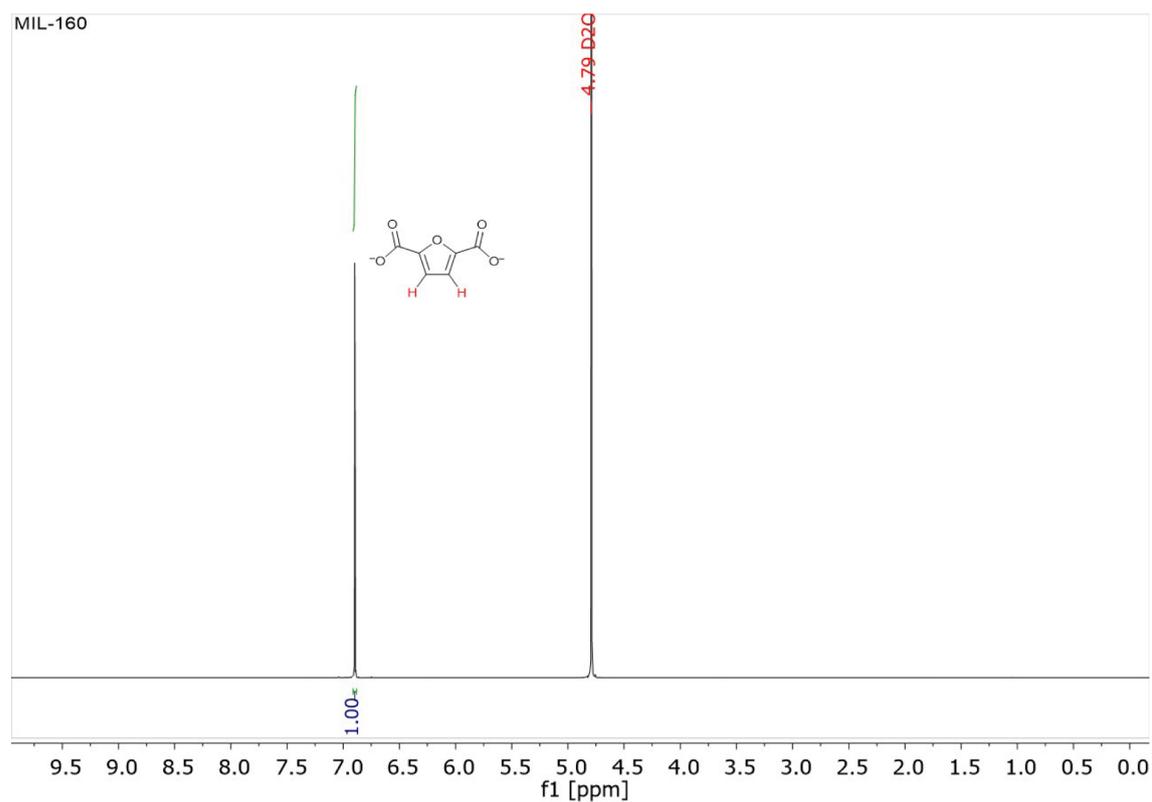
Compound	First weight loss y [%]	Second weight loss [%] (calc.) <sup>a</sup>	Residue mass [%] (calc.) <sup>a</sup>
CAU-23 (TF 99:01)	11.0 <sup>b</sup>	60.9 (64.5)	28.1 (24.5)
TF 95:05	7.9	63.6 (66.8)	28.5 (25.3)
TF 82:18	12.9 <sup>b</sup>	59.7 (63.4)	27.4 (23.7)
TF 72:28	6.7	62.0 (68.0)	31.3 (25.3)
TF 53:47	24.0	52.3 (55.7)	23.7 (20.3)
TF 38:62	9.3	60.6 (66.7)	30.1 (24.0)
TF 30:70	8.6	63.7 (67.4)	27.7 (24.1)
TF 18:82	11.5	59.9 (65.4)	28.2 (23.1)
TF 07:93	8.7	60.5 (67.7)	30.8 (23.6)
MIL-160	9.5	64.0 (67.2)	26.5 (23.3)

<sup>a</sup> For the evaluation the formula  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})]_{\text{T}/100}[\text{Al}(\text{OH})(\text{FDC})]_{\text{F}/100} \cdot y/100\text{H}_2\text{O}$  was used. The molar fractions of TDC and FDC had been determined postsynthetically by digestion NMR in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$  (see Section S3 and S10). The water content of the materials varied with the air moisture, therefore we assigned the first weight loss to the desorption of water and adjusted the experimental formula accordingly.

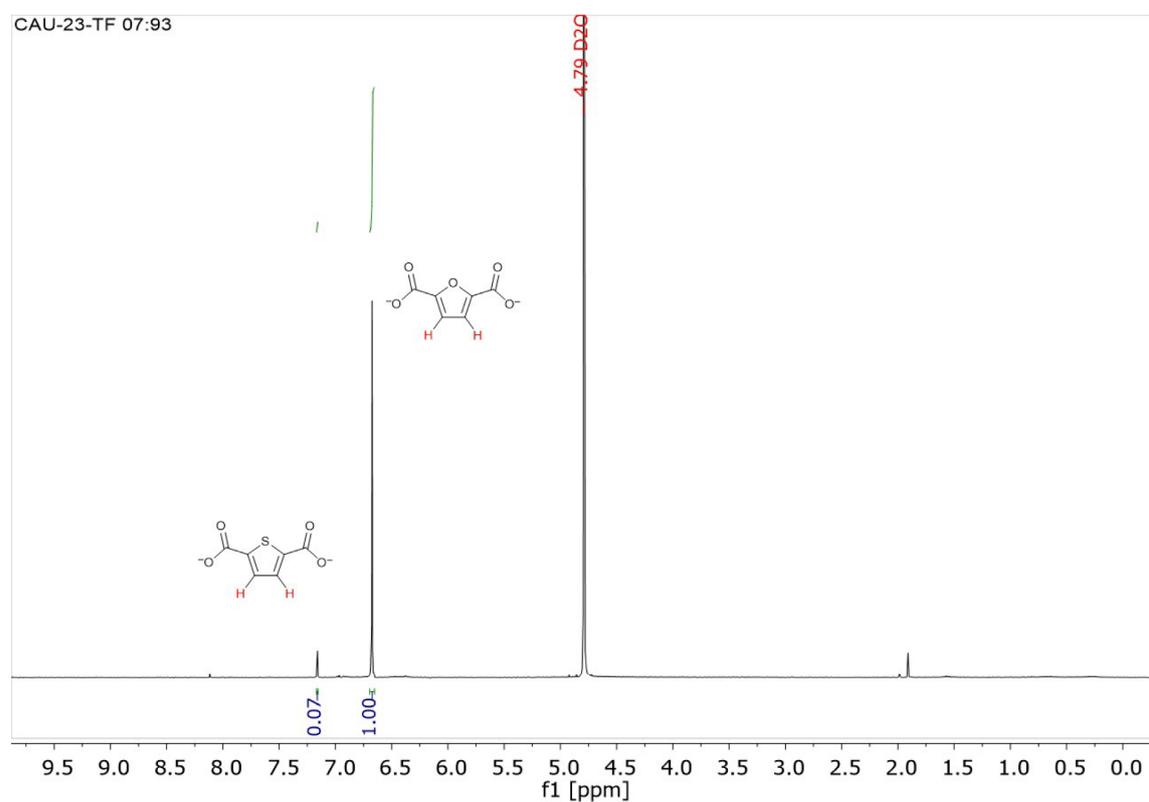
The calculated values differ within a 3-7 wt% from the observed values, such that the mass loss for the ligand is lower, the residue mass of  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{S}$  for CAU-23,<sup>3</sup> and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for MIL-160 is concomitantly higher than calculated. We can explain this deviation either by the formation of Al-salt residues (including  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hydrolysis products) or to the formation of missing-linker defects during the synthesis of the materials. Missing-linker defects can influence the surface area and pore volume in either direction.<sup>13,14</sup>

<sup>b</sup> Two weight losses under 300 °C

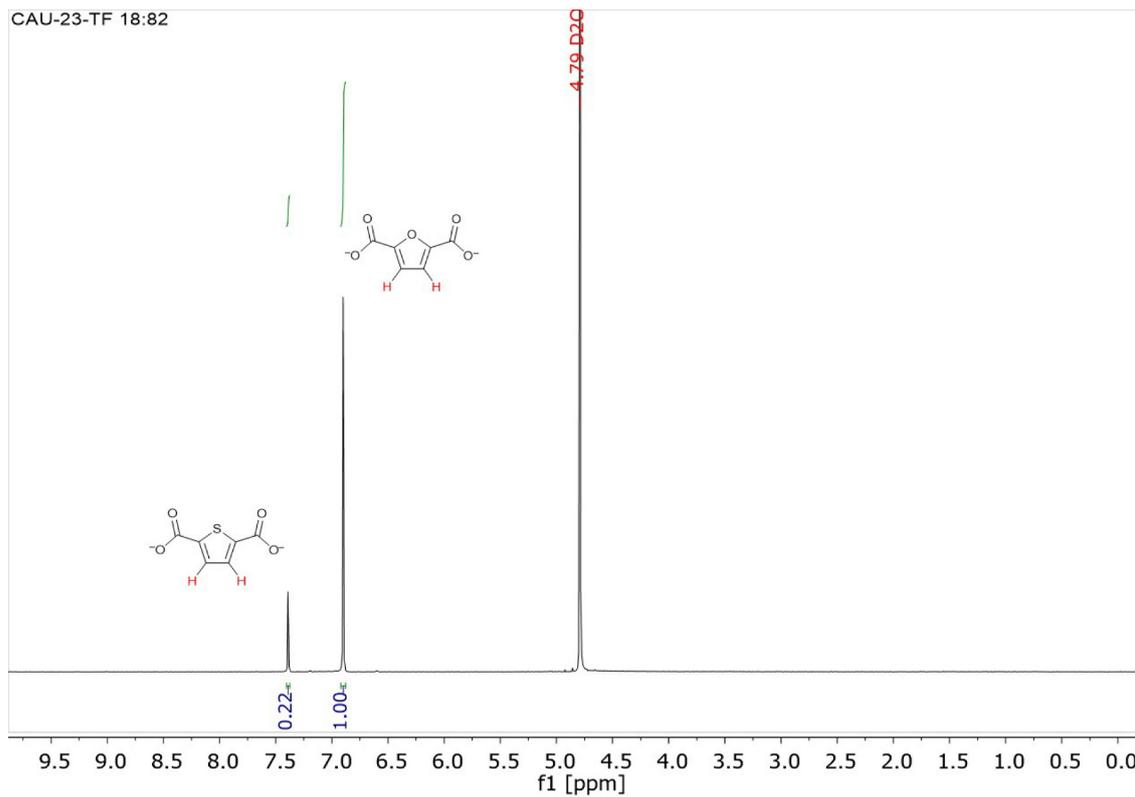
### S10. <sup>1</sup>H-NMR-spectra of dissolved compounds



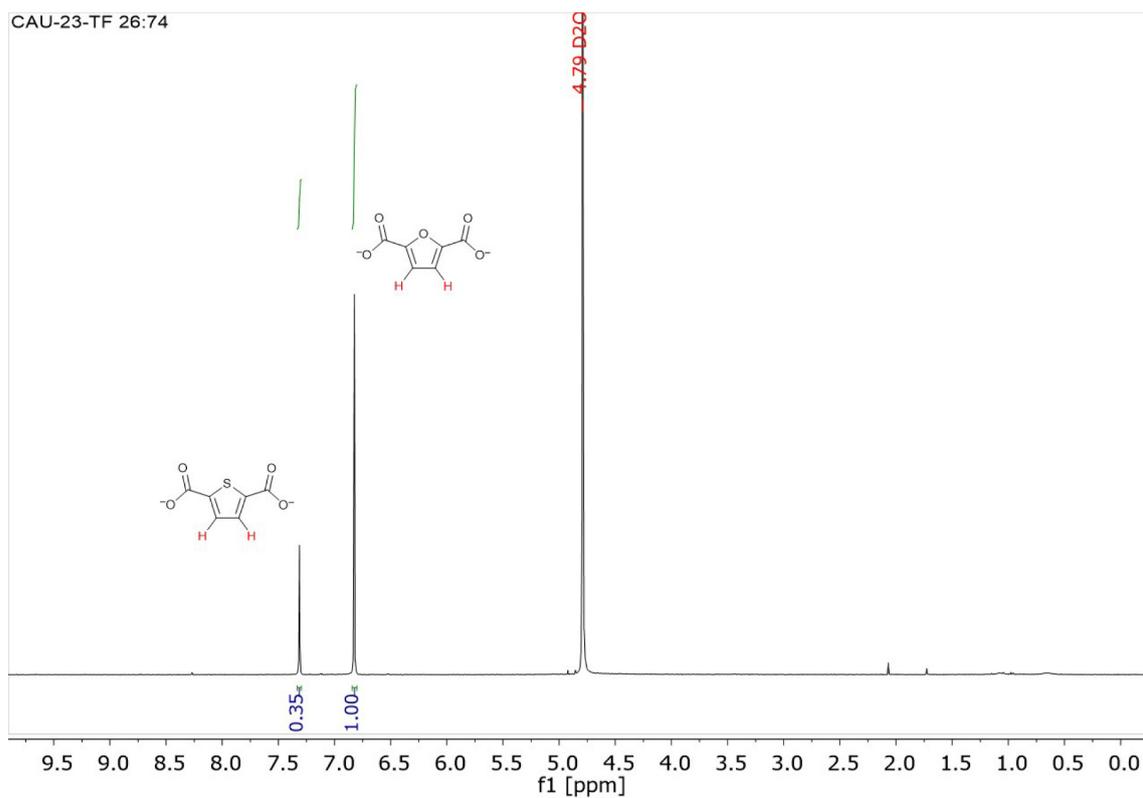
**Fig. S13** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of MIL-160 after dissolution in 5 % NaOD in D<sub>2</sub>O.



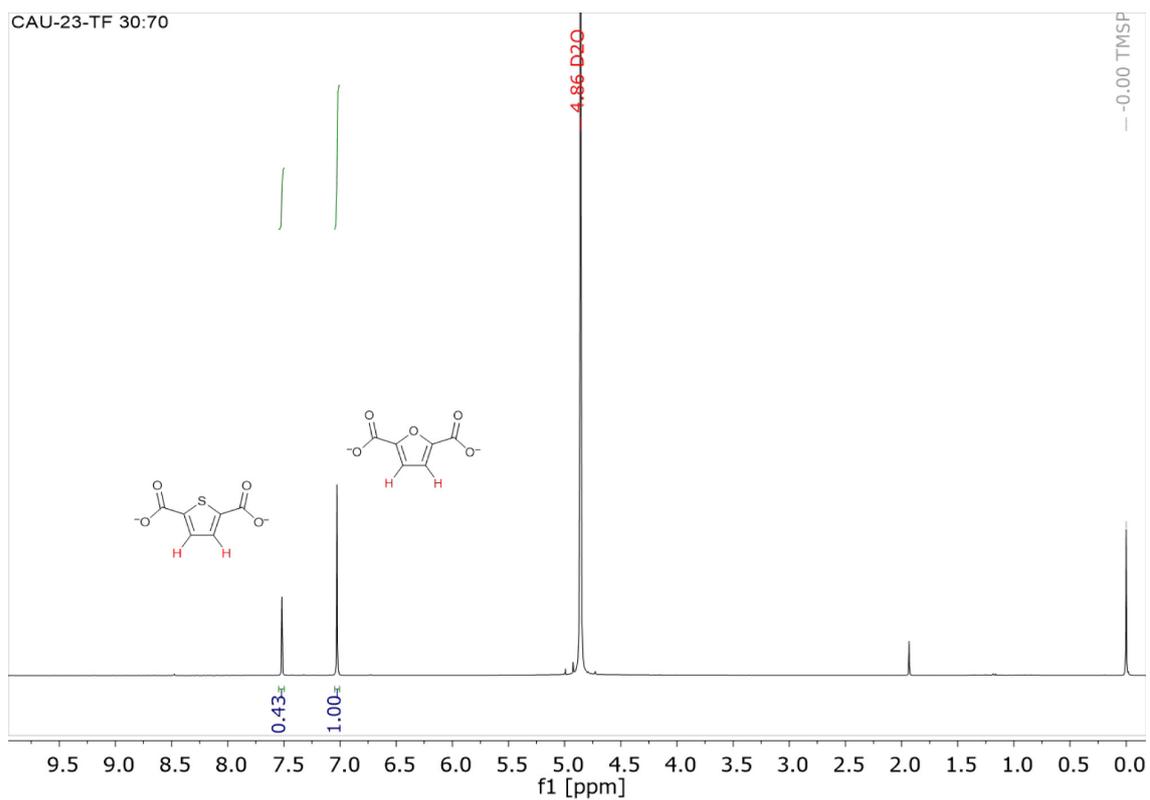
**Fig. S14** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of TF 07:93 after dissolution in 5 % NaOD in D<sub>2</sub>O.



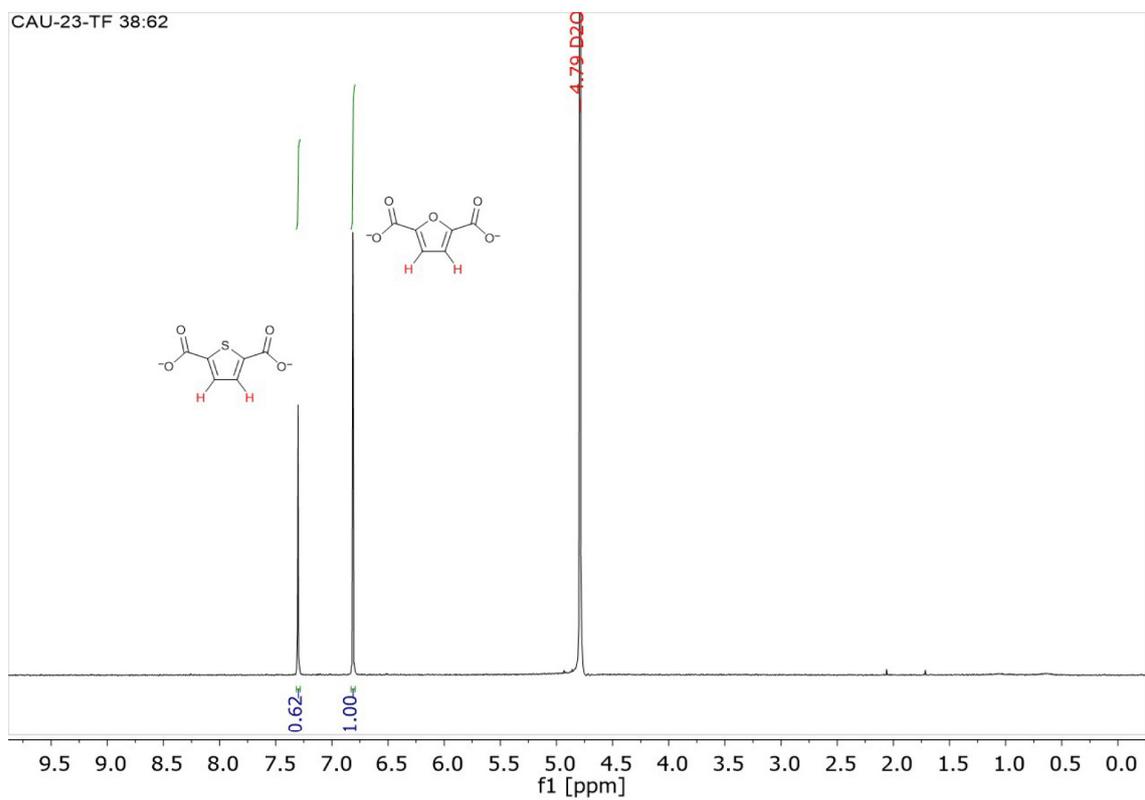
**Fig. S15**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 07:93 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



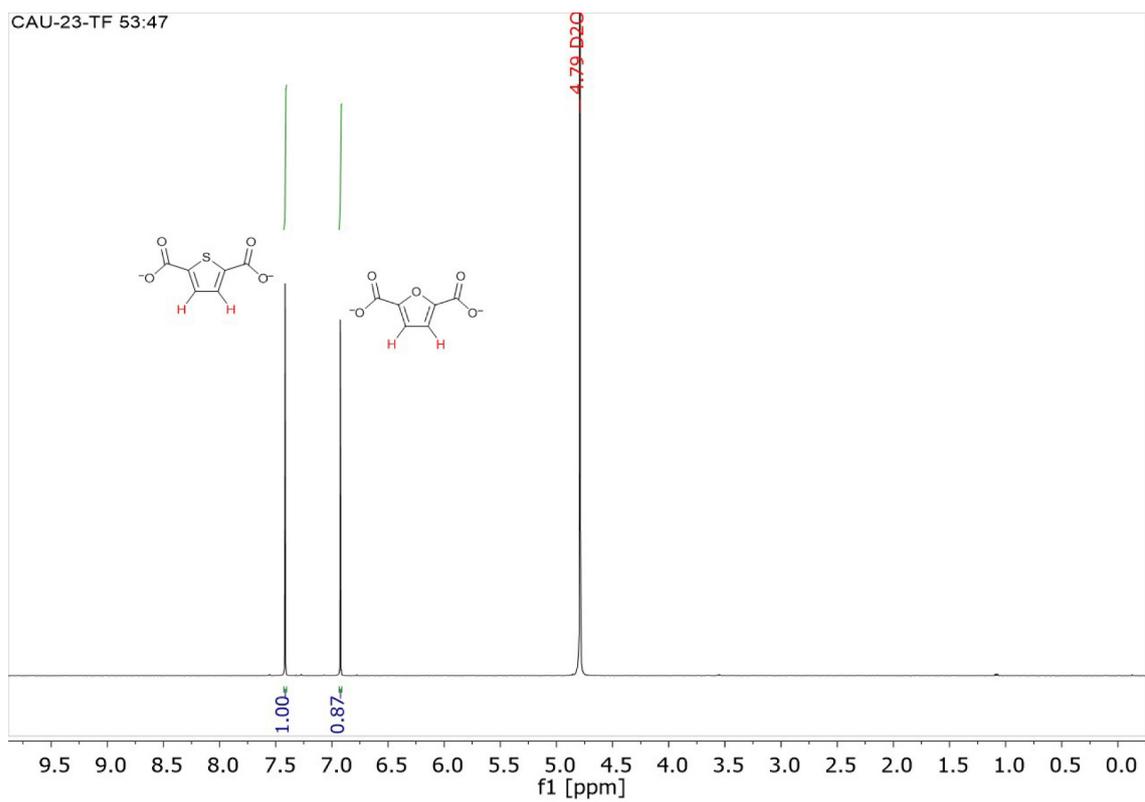
**Fig. S16**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 18:82 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



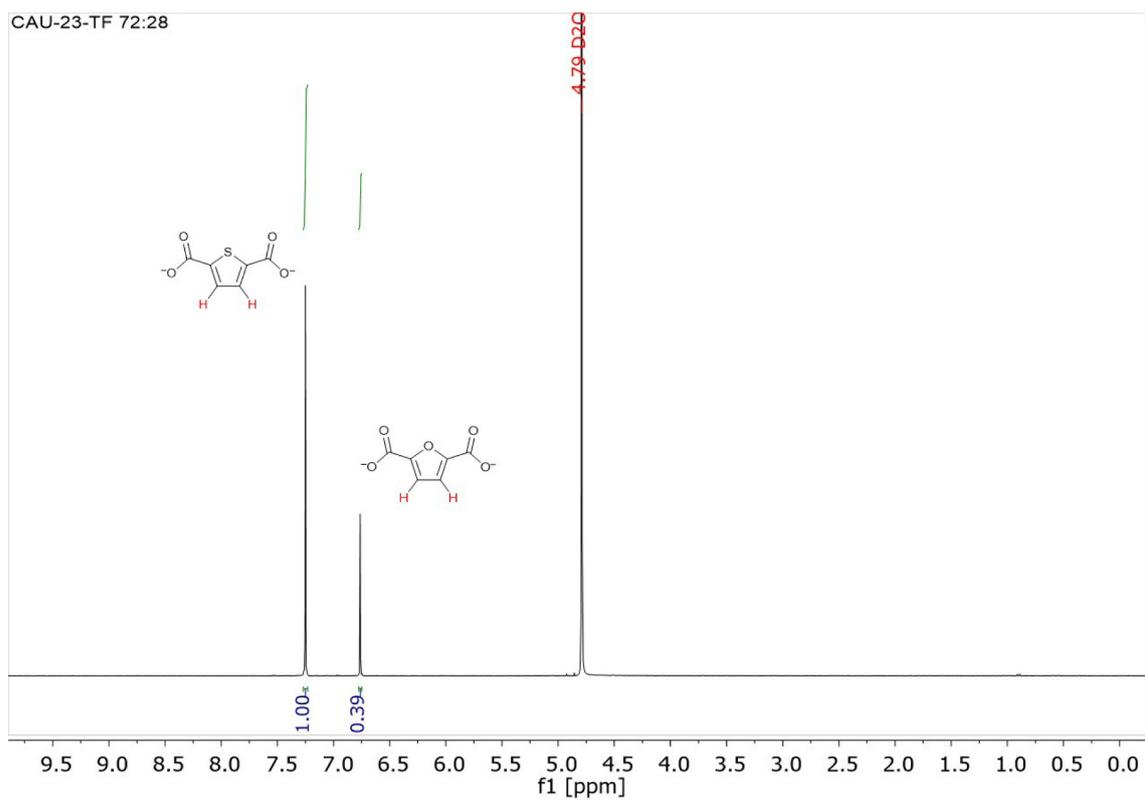
**Fig. S17**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 30:70 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



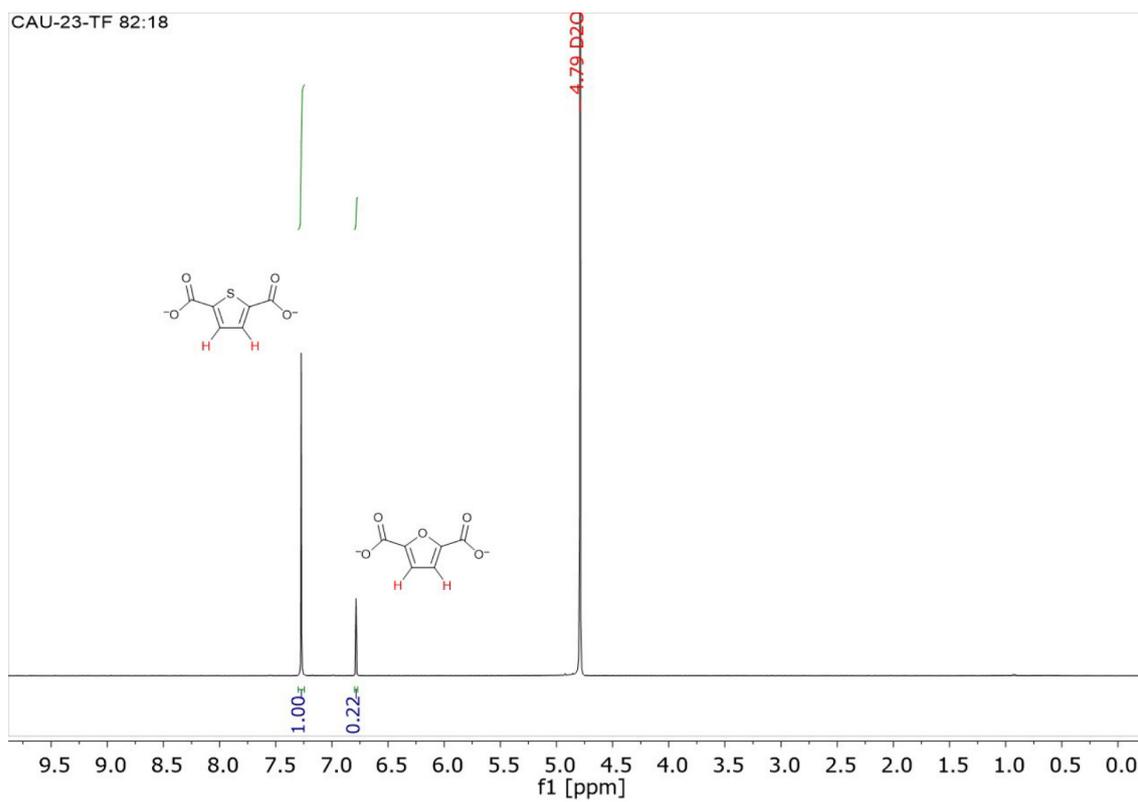
**Fig. S18**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 38:62 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



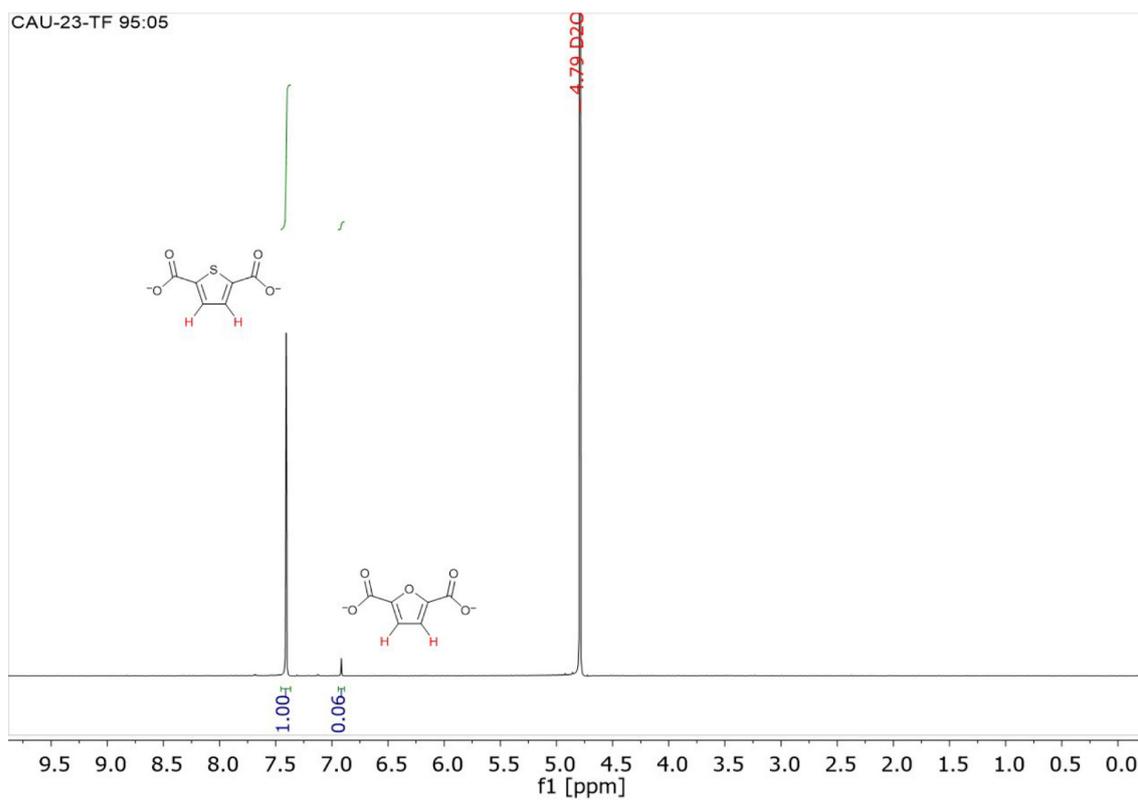
**Fig. S19**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 53:47 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



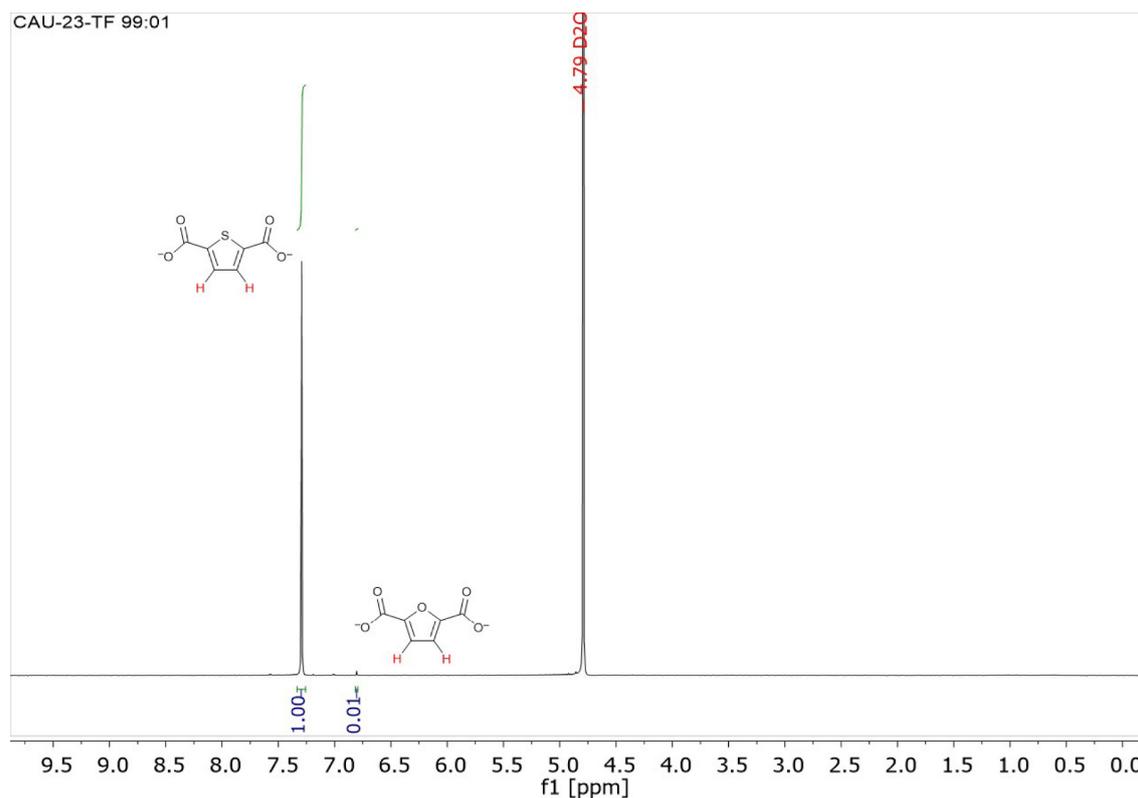
**Fig. S20**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 72:28 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Fig. S21**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 82:18 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Fig. S22**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TF 95:05 after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Fig. S23**  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of CAU-23 (TF 99:01) after dissolution in 5 % NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .

## References

- 1 M. Wahiduzzaman, D. Lenzen, G. Maurin, N. Stock and M. T. Wharmby, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 3626–3632.
- 2 D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P. D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D. E. de Vos, N. Stock, G. K. Papadopoulos, S. K. Henninger and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 11859–11869.
- 3 D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou and N. Stock, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3025.
- 4 A. Cadiau, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, M. F. de Lange, F. Kapteijn, J. Gascon, G. Maurin, J.-S. Chang and C. Serre, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4775–4780
- 5 C. B. L. Tschense, N. Reimer, C.-W. Hsu, H. Reinsch, R. Siegel, W.-J. Chen, C.-H. Lin, A. Cadiau, C. Serre, J. Senker and N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 1600–1608.
- 6 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 7 Y. I. Aristov, *Applied Thermal Engineering*, 2013, **50**, 1610–1618.
- 8 S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2625–2634.
- 9 J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594–5617.

- 10 O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, eds., Introduction to Reticular Chemistry. Metal-organic frameworks and covalent organic frameworks, Wiley, Weinheim, 2019.
- 11 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*; 2014, **136**, 4369–4381.
- 12 M. F. de Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12205–12250.
- 13 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, C. Schlüsener, A. Goldman, H. Breitzke, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 10965–10973.
- 14 M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert and A. L. Goodwin, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4176.

### 3.3 Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen mit Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) an MOFs und Nanomaterialien

Während der Dissertation wurde das Rasterelektronenmikroskop mit Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) (*Jeol, JSM-6510K*) von mir betreut.



**Abbildung 18** Aufnahme des verwendeten *JSM-6510K*-Rasterelektronenmikroskops der Fa. *Jeol*.

Es wurden von mir MOF, MOF-Komposit und Nanomaterialien (geträgert und ungeträgert) bzgl. Ihrer Morphologie und Elementzusammensetzung vermessen und die Ergebnisse ausgewertet.

Die Proben wurden dazu mittels Kohlenstoffklebeband auf einen Messing- oder Aluminiumprobenträger fixiert und anschließend in einem *JFC-1200*-Sputter der Fa. *Jeol* mit einer Goldschicht versehen (20 – 25 s, 20 mA), um mögliche elektrische Aufladungen im Gerät zu verhindern. Die Messungen erfolgten anschließend mit einem *JSM-6510K*-REM der Fa. *Jeol*. Es wurde eine Wolfram- oder eine  $\text{LaB}_6$ -Kathode mit einer Beschleunigungsspannung von 5 – 20 kV verwendet. Die EDX-Messungen wurden an einem *Jeol Q-SEM Paket* der Fa. *Bruker* mit einem Si(Li)-Halbleiter-Detektor durchgeführt. Im Folgenden werden die daraus resultierenden Veröffentlichungen als Co-Autor mit den jeweiligen Eigenanteilen aufgelistet. Es wird eine kurze Zusammenfassung und eine Beschreibung des Beitrags zu der Publikation gegeben. Die Publikationen sind in chronologischer Reihenfolge aufgelistet.

### 3.3.1 Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr<sup>IV</sup> Metal-Organic Frameworks

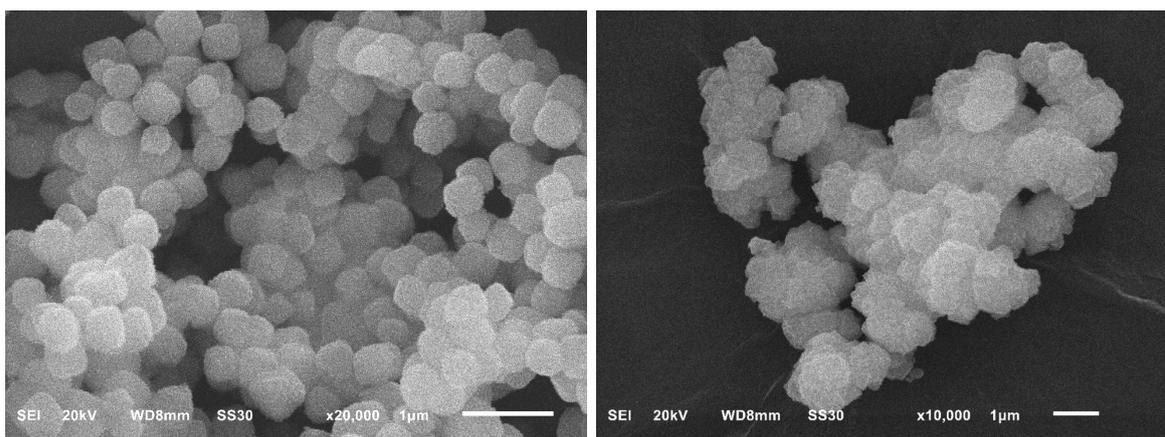
Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Bastian Moll, Emrah Hastürk, Serkan Gökpinar, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak

*Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14048–14053.

DOI: 10.1002/chem.201802838, Referenz [127]

In dieser Veröffentlichung wurde die erstmalige Synthese einer Metall-organischen Gerüstverbindung (MOF) unter Verwendung des Acetylendicarboxylats (ADC; Linker) und Zr<sup>4+</sup>-Ionen (Metallkation) beschrieben. Die Acetylendicarbonsäure wurde bislang auf Grund ihrer thermischen Labilität nur selten in der Synthese von MOFs verwendet. Die Zersetzung des Linkers beginnt in Lösung ab einer Temperatur von ~100 °C.

Das dargestellte MOF Zr-HHU-1 (Heinrich-Heine-Universität) konnte durch überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung aktiviert werden und wies anschließend eine permanente Porosität auf.



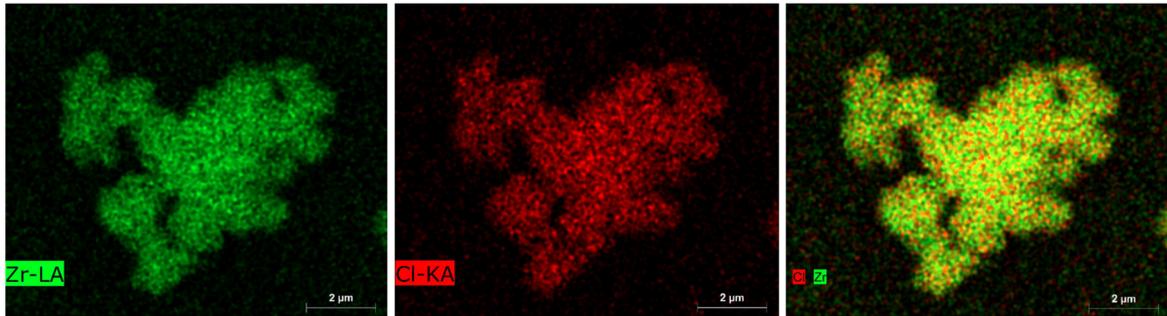
**Abbildung 19** Beispielhafte REM-Aufnahmen von Zr-HHU-1 (links) und Zr-HHU-2 (rechts).

Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, anstelle von DMF, führte zu der Ausbildung von Zr-HHU-2. Das Acetylendicarboxylat wandelte sich während der Ausbildung des MOFs, in einer *in situ*-Hydrochlorierung, in das 2-Chlorfumarat um.

Diese Eintopfreaktion stellt hierbei eine schnelle und kostengünstige Möglichkeit der Darstellung von modifiziertem Zirconiumfumarat (ZrFUM) dar. Zr-HHU-2 weist durch die Funktionalisierung deutlich unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zu ZrFUM auf, weshalb es ein interessantes Material für Gastrennung, Wasseraufnahme und sorptionsbasierte Wärmetransformationsprozesse ist.

Die Verwendbarkeit von Zr-HHU-1 in der Industrie wird durch die geringe Stabilität maßgeblich eingeschränkt.

Die Morphologien der beiden hergestellten MOFs wurden über REM-Aufnahmen untersucht (Abbildung 19). Im Falle von Zr-HHU-2 wurden zusätzlich energiedispersive Röntgenspektroskopien aufgenommen (Punktmessung zur Bestimmung der Elementanteile und Mapping um die Verteilung von Zr und Cl im Material zu untersuchen; Abbildung 20)



**Abbildung 20** Beispielhafte EDX-Mapping-Aufnahmen für die Bestimmung der Elementverteilung von Zr (links) und Cl (mittig) und der Überlagerung (rechts) in Zr-HHU-2.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme der REM-Bilder der neu entdeckten MOFs Zr-HHU-1 und Zr-HHU-2.
- Durchführung von EDX-Analysen (Elementzusammensetzung und EDX-Mapping von Zr und Cl) von Zr-HHU-2.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.2 Halogen Functionalization of Aluminium Fumarate Metal–Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid

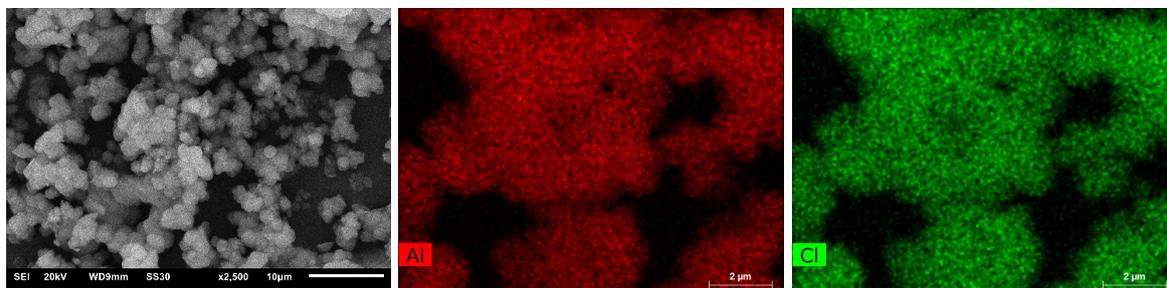
Tobie J. Matemb Ma Ntep, Wei Wu, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak

*Aust. J. Chem.* **2019**, 72, 835–841.

DOI: 10.1071/CH19221, Referenz [128]

Aufbauend auf den Ergebnissen aus der vorangegangenen Publikation (Kapitel 3.3.1) wurde die *in situ*-Hydrochlorierung von MIL-53-FUM untersucht. Hierbei wurde H<sub>2</sub>ADC in einer Eintopfsynthese mit AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in DMF mit Zugabe von Essigsäure als Modulator zu MIL-53-FUM-Cl umgesetzt. Die dabei stattfindende Umwandlung von ADC zu 2-Chlorfumarat wurde durch verschiedene Analysenmethoden (Zersetzungs-NMR, Festkörper-NMR, Raman-Spektroskopie, REM-EDX-Mapping und XPS) nachgewiesen und das entstandene MOF anschließend charakterisiert (Abbildung 21).

Die Funktionalisierung des MIL-53-FUM-Cl bewirkte eine Steigerung verschiedener Gassorptionseigenschaften, wie z. B. eine erhöhte Aufnahmekapazität, eine gesteigerte Affinität, sowie eine verbesserte Selektivität von CO<sub>2</sub> gegen CH<sub>4</sub> im Vergleich zu dem unfunktionalisierten MIL-53-FUM.



**Abbildung 21** Beispielhafte REM-Aufnahme von MIL-53-FUM-Cl (links) und EDX-Mapping für die Bestimmung der Elementverteilung von Al (mittig) und Cl (rechts) in MIL-53-FUM-Cl.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme von REM-Bildern von MIL-53-FUM-Cl.
- Durchführung von EDX-Analysen (Elementzusammensetzung und EDX-Mapping von Al und Cl) von MIL-53-FUM-Cl.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

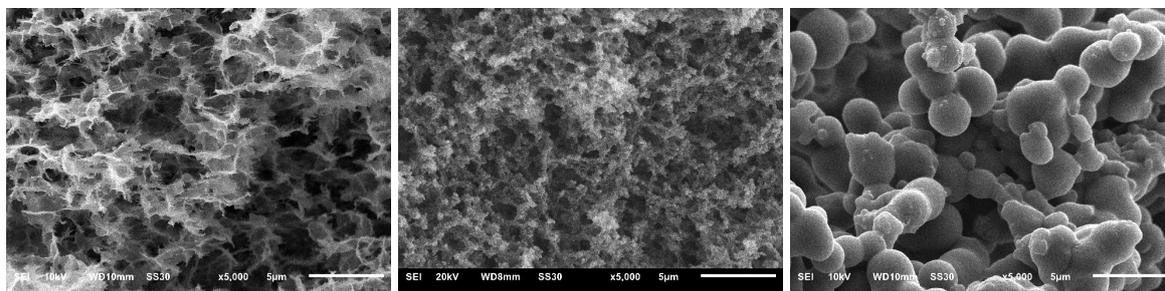
### 3.3.3 Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique

Emrah Hastürk, Carsten Schlüsener, Julian Quodbach, Alexa Schmitz, Christoph Janiak  
Microporous Mesoporous Mater. **2019**, *280*, 277–287.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.02.011, Referenz [129]

Die Veröffentlichung beschreibt die erstmalige Formgebung von Aluminiumfumarat (ALFUM) und MIL-101(Cr) als MOFs mit Polyvinylalkohol (PVA) als Polymer mithilfe der Phasenseparationstechnik. Es wurde PVA mit unterschiedlichen Molekulargewichten (PVA1 = 124–186 kDa; PVA2 = 125 kDa und PVA3 = 22 kDa) für die Monolithsynthese getestet. Hierbei zeigte PVA2 die höchste Porenzugänglichkeit und ist für die Anwendung vorzuziehen.

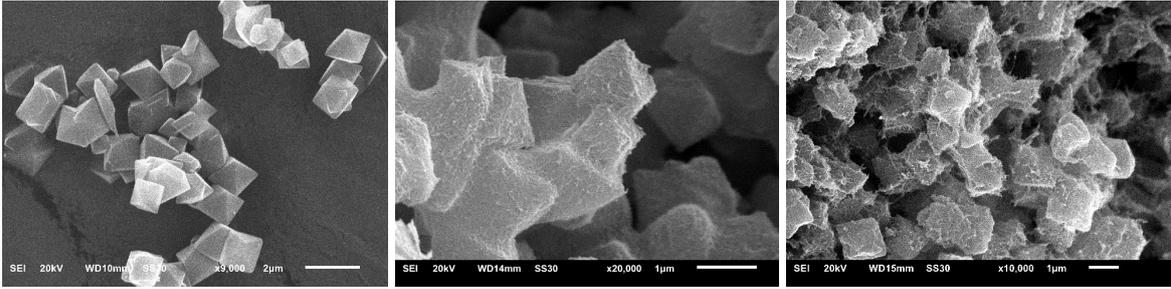
Zusätzlich wurden verschiedene Trocknungsmethoden evaluiert und die hergestellten Monolithe auf ihre Eignung für die Wassersorption charakterisiert (Abbildung 22). Die Vakuumtrocknung erwies sich hierbei als Methode der Wahl, da die hergestellten Monolithe nur geringfügig schrumpften und eine hohe Stabilität aufwiesen. Weitere positive Aspekte sind die einfache Durchführung und die leichte Skalierbarkeit für großtechnische Anwendungen.



**Abbildung 22** Beispielhafte REM-Aufnahmen von PVA2 Monolithen nach Gefrier- (links) Vakuum- (mittig) und überkritischer Trocknung (rechts).

Es wurden MOF-Polymerkomposite (Abbildung 23) mit unterschiedlichen Beladungen (33 – 80 wt% MIL-101(Cr); 50 – 80 wt% ALFUM) hergestellt.

Für MIL-101(Cr)@PVA2 konnten 71 – 83% der Porosität und 77 – 84% der Wasseraufnahmekapazität des ursprünglich eingesetzten MOFs beibehalten werden. ALFUM@PVA-Komposite wiesen 86 – 95% Porosität und 104 – 123% Wasserkapazität des ursprünglichen MOFs auf. Die Zunahme der Wasseraufnahmekapazität lässt sich auf die Ausbildung von zusätzlichen Mesoporen an den MOF-Polymer-Grenzflächen zurückführen.



**Abbildung 23** Beispielhafte REM-Aufnahmen von MIL-101(Cr) (links) und MIL-101(Cr)@PVA2 Kompositen (MIL-101(Cr)50@PVA2, mittig; MIL-101(Cr)70@PVA2, rechts) nach Vakuumtrocknung.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme von REM-Bildern von Polymer- und Kompositmonolithen (MOF@Polymer).
- Durchsicht und Korrektur des Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.4 Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction

Marvin Siebels, Carsten Schlüsener, Jörg Thomas, Yu-Xuan Xiao, Xiao-Yu Yang, Christoph Janiak

*J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 11934–11943.

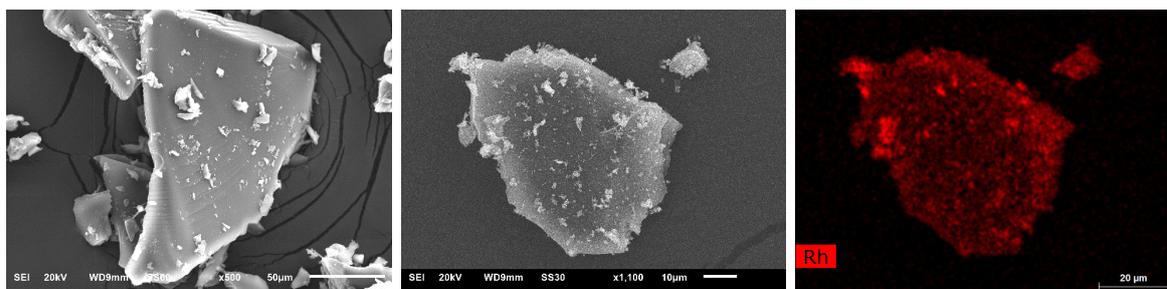
DOI: 10.1039/C8TA12353E, Referenz [130]

Es wurde die mikrowellengestützte Synthese von immobilisierten Metallnanopartikeln auf einem kovalent organischen Netzwerk (engl. *covalent organic framework*, COF) untersucht. Hierzu wurden jeweils verschiedene Metall(0)carbonyle (Metall = Ru, Rh und Ir) und Platin(II)acetylacetonat ( $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ) zusammen mit dem kovalenten triazinbasierten Netzwerks CTF-1 in der ionischen Flüssigkeit (IL) 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid ( $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ ) oder dem organischen Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) dispergiert und anschließend in einer Mikrowelle umgesetzt.

Die Bildung der immobilisierten Metallnanopartikel wurde anschließend durch unterschiedliche Analysenmethoden nachgewiesen und charakterisiert (HR-TEM, REM, EDX-Mapping, PXRD, SAED, AAS).

CTF-1 zeigt in REM-Aufnahmen eine scherbenartige Morphologie, welche auch nach der Synthese der Metallnanopartikeln noch deutlich zu erkennen ist. In Abbildung 24 sind beispielhafte Aufnahmen von CTF-1 und Rh@CTF-1 hergestellt in  $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$  dargestellt. Das EDX-Mapping verdeutlicht eine gleichmäßige Immobilisierung von Rh auf CTF-1 (Abbildung 24).

Die hergestellten Komposite erwiesen sich als hochaktive heterogene Katalysatoren für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan, unter milden und lösungsmittelfreien Reaktionsbedingungen. Zusätzlich erwies sich Rh@CTF-1 als aktiver Elektrokatalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. *hydrogen evolution reaction*, HER) mit höherer Aktivität als Pt@CTF und das kommerziell erhältliche Pt/C.



**Abbildung 24** Beispielhafte REM-Aufnahmen von CTF-1 (links), Rh@CTF-1 (mittig) und Rh-EDX-Mapping von Rh@CTF-1 (rechts).

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme der REM-Bilder der hergestellten CTF und NP@CTF-1-Komposite.
- Durchführung von EDX-Analysen (Elementzusammensetzung und EDX-Mapping von Rh) der hergestellten CTF-1 und NP@CTF-1-Komposite.
- Hilfestellung bei N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen zur Bestimmung von BET-Oberflächen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.5 *Stachytarpheta cayennensis* Aqueous Extract, a New Bioreactor towards Silver Nanoparticles for Biomedical Applications

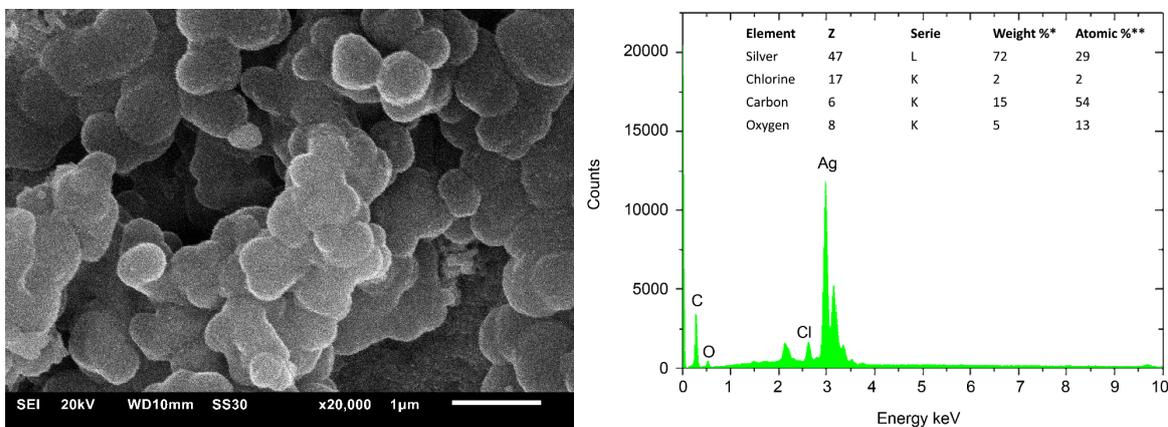
Francois E. Meva, Joel O. A. Mbeng, Cecile O. Ebongue, Carsten Schlüsener, Ülkü Kökçam-Demir, Agnes A. Ntumba, Phillipe B. E. Kedi, Etienne Elanga, Evrard-Rudy N. Loudang, Moise H. J. Nko'o, Edmond Tchoumbi, Vandi Deli, Christian C. Nanga, Emmanuel A. M. Mpondo, Christoph Janiak

*JBNB* **2019**, *10*, 102–119.

DOI: 10.4236/jbnb.2019.102006, Referenz [131]

Der wässrige Extrakt von *Stachytarpheta cayennensis* (Bastard Eisenkraut) wurde auf eine reduzierende Wirkung hin untersucht, wobei Silberionen zu Silbernanopartikeln umgesetzt wurden. Die entstandenen Partikel besitzen Kristallitgrößen von 13 nm für Silberpartikel und 20 nm für AgCl-Partikel, die als Nebenprodukt bei der Synthese entstanden sind. In REM-Aufnahmen wurde die agglomerierte Morphologie der entstandenen Partikel nachgewiesen, zusätzlich konnte das Auftreten von Cl in den Partikeln durch EDX-Messung nachgewiesen werden (Abbildung 25).

Die entstandenen Partikel wurden auf die entzündungshemmenden und antioxidativen Eigenschaften hin untersucht und erwiesen sich als Kandidaten für biomedizinische Anwendungen.



**Abbildung 25** Beispielhafte REM-Aufnahme der Ag- und AgCl-Partikel und EDX-Spektrum.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der hergestellten Silberpartikel.
- Ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenanalyse zur Bestimmung der Elementzusammensetzung.

### 3.3.6 rtl-M-MOFs (M = Cu, Zn) with a T-shaped bifunctional pyrazole-isophthalate ligand showing flexibility and S-shaped Type F-IV sorption isotherms with high saturation uptakes for M = Cu

Simon Millan, Beatriz Gil-Hernández, Erik Milles, Serkan Gökpinar, Gamall Makhloufi, Alexa Schmitz, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak

*Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8057–8067.

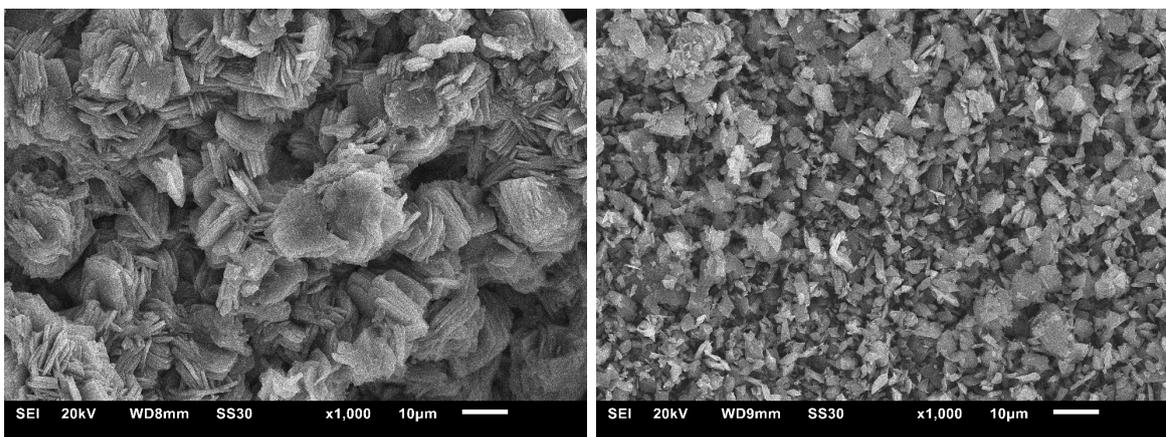
DOI: 10.1039/c9dt01499c, Referenz [132]

Die Publikation beschreibt die Synthese von zwei isostrukturellen MOFs basierend auf dem bisher unbekanntem T-förmigen bifunktionellen Liganden 5-(4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazolyl)azo)isophthalsäure (H<sub>3</sub>Isa-az-dmpz) und Cu<sup>2+</sup>- bzw. Zn<sup>2+</sup>-Ionen.

Hiermit konnte die Hypothese nachgewiesen werden, dass, ähnlich zu bereits bekannten Pyridin-, Imidazol-, Triazol- und Tetrazol-haltigen T-förmigen Liganden, gezielt eine 3,6-c-Verknüpfung mit Pyrazol-haltigen Liganden erreicht werden kann.

Das dargestellte rtl-[Cu(HIsa-az-dmpz)] (Abbildung 26) zeigte eine reversible Phasenänderung bei der Aktivierung und ungewöhnliche Typ F-IV-Isothermen mit hohen Sättigungsaufnahmen von 360 cm<sup>3</sup>/g für N<sub>2</sub> (77 K) und 310 cm<sup>3</sup>/g CO<sub>2</sub> (195 K).

Die Stabilität von rtl-[Cu(HIsa-az-dmpz)] wurde mithilfe mehrerer Sorptionsmessungen nachgewiesen. Eine gravimetrische CO<sub>2</sub>-Hochdruckadsorption von rtl-[Cu(HIsa-az-dmpz)] zeigte einen deutlichen *gate-opening effect* bei 10 bar und einer Gesamtkapazität von 332 mg/g bei 20 bar.



**Abbildung 26** Beispielhafte REM-Aufnahmen von rtl-[Cu(HIsa-az-dmpz)], Links: as; Rechts: aktiviert.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologien der hergestellten MOFs.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.7 Laccase Encapsulation in ZIF-8 Metal-Organic Framework Shows Stability Enhancement and Substrate Selectivity

Tim-Oliver Knedel, Esther Ricklefs, Carsten Schlüsener, Vlada B. Urlacher, Christoph Janiak

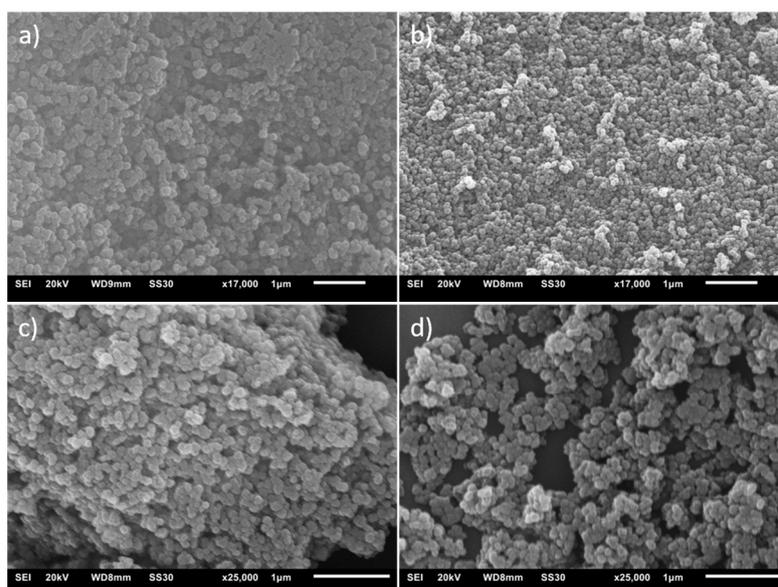
*ChemistryOpen* **2019**, *8*, 1337–1344.

DOI: 10.1002/open.201900146, Referenz [133]

In dieser Veröffentlichung wurde die katalytische Eigenschaft von Laccase untersucht, welche zur Stabilisierung in das MOF ZIF-8 eingelagert wurde.

Hierbei wurde eine sehr schnelle wässrige *in situ*-Synthese publiziert, bei der, unter enzymfreundlichen Bedingungen, bis zu 60% des eingesetzten Enzyms in das entstehende MOF eingelagert wurden. Das erhaltene Laccase@ZIF-8-Komposit zeigte verbesserte Stabilitäten gegenüber Lösungsmitteln und Temperaturen im Vergleich zum freien Enzym. Durch die Immobilisierung der Laccase konnte ein heterogener Katalysator hergestellt werden, der durch die definierte Porenstruktur von ZIF-8 nur Substrate umsetzen kann, welche kleiner sind als der Porendurchmesser von ZIF-8.

Der Grund für die Erhöhung der katalytischen Aktivität des Komposits nach 6 h bei einer Temperatur von 70 °C, konnte durch REM-Aufnahmen (Abbildung 27) bewiesen werden. Hierbei zeigte sich, dass das Komposit während der Inkubationszeit unverändert blieb, aber eine deutliche Verteilung der Partikel stattgefunden hat, welche zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führte.



**Abbildung 27** Beispielhafte REM-Aufnahmen von a) ZIF-8, b) Laccase@ZIF-8, c) Laccase@ZIF-8 (1 h bei RT in Wasser), d) Laccase@ZIF-8 (6 h bei 70 °C in Wasser).

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme der REM-Bilder von reinem ZIF-8 und der hergestellten Laccase@ZIF-8-Komposite.
- Durchführung von EDX-Analysen zur Bestimmung der Elementzusammensetzung.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.8 Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumarate-Based Hafnium(IV)-Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Sorption Properties

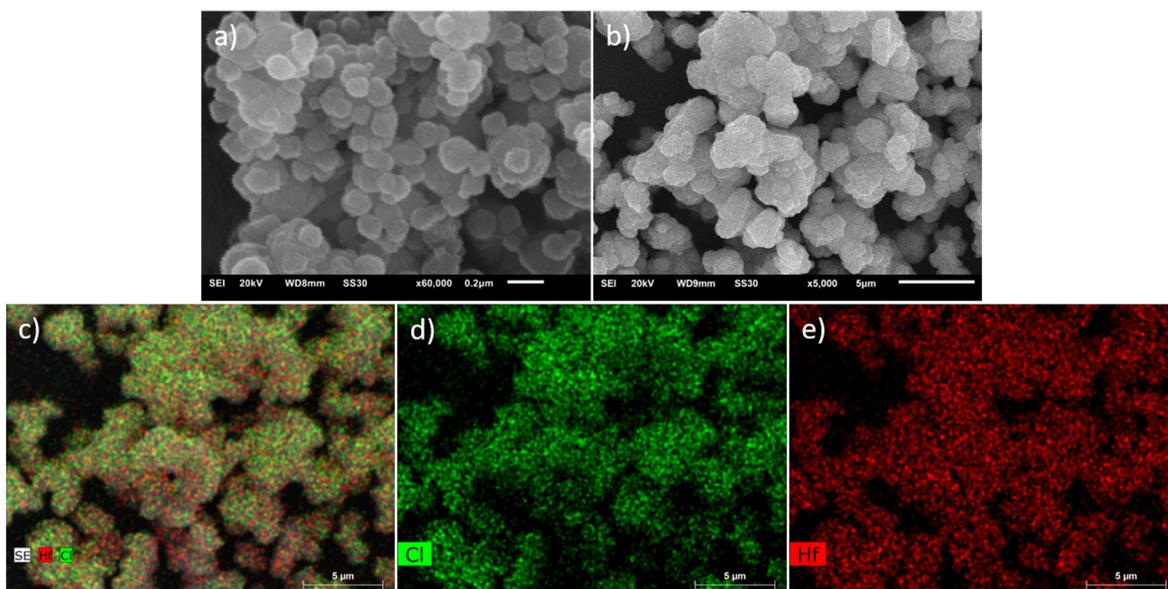
Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Carsten Schlüsener, Anna Goldman, Hergen Breitzke, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak

*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10965–10973.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01408, Referenz [134]

Aufgrund der Ähnlichkeit von  $Zr^{4+}$  und  $Hf^{4+}$  wurde in dieser Publikation, aufbauend auf den Ergebnissen von Kapitel 3.3.1, die Synthese von Hf-HHU-1 und Hf-HHU-2 untersucht.  $Zr^{4+}$  und  $Hf^{4+}$  besitzen beide eine  $d^0$ -Konfiguration und zeigen nur geringe Unterschiede in ihren Eigenschaften. Infolgedessen bilden sie häufig isostrukturelle MOFs aus.<sup>123,135,136</sup> Die erfolgreiche Synthese von Hf-HHU-1/2 beweist die Arbeitshypothese, dass isostrukturelle MOFs mit Zr- und Hf-Ionen dargestellt werden können. Bei den durchgeführten Synthesen zeigte sich, dass die unübliche *in situ*-Hydrochlorierung des ADC-Linkers auch bei den Hafniumderivaten auftritt und somit funktionalisiertes Hf-HHU-2 hergestellt werden konnte. Die gleichmäßige Verteilung von Cl in dem hergestellten Hf-HHU-2 konnte durch REM-EDX-Mapping nachgewiesen werden (Abbildung 28).

Aufgenommene  $Ib-H_2O$ -Sorptionisothermen bewiesen die hydrophilen Eigenschaften der hergestellten Produkte, wohingegen Hf-HHU-2 auch interessante Eigenschaften bei der  $CO_2$ - sowie bei der Iodadsorption zeigte.



**Abbildung 28** Beispielhafte REM-Aufnahmen von Hf-HHU-1 (a), Hf-HHU-2 (b) und EDX-Mapping-Aufnahme (c – e) für die Bestimmung der Elementverteilung von Hf und Cl in Hf-HHU-2.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologien von Hf-HHU-1 und Hf-HHU-2.
- Ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenanalyse zur Bestimmung der Elementzusammensetzung des hergestellten Hf-HHU-2.
- Ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenanalyse (EDX-Mapping) zur Bestimmung der homogenen Verteilung von Chlor in Hf-HHU-2.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

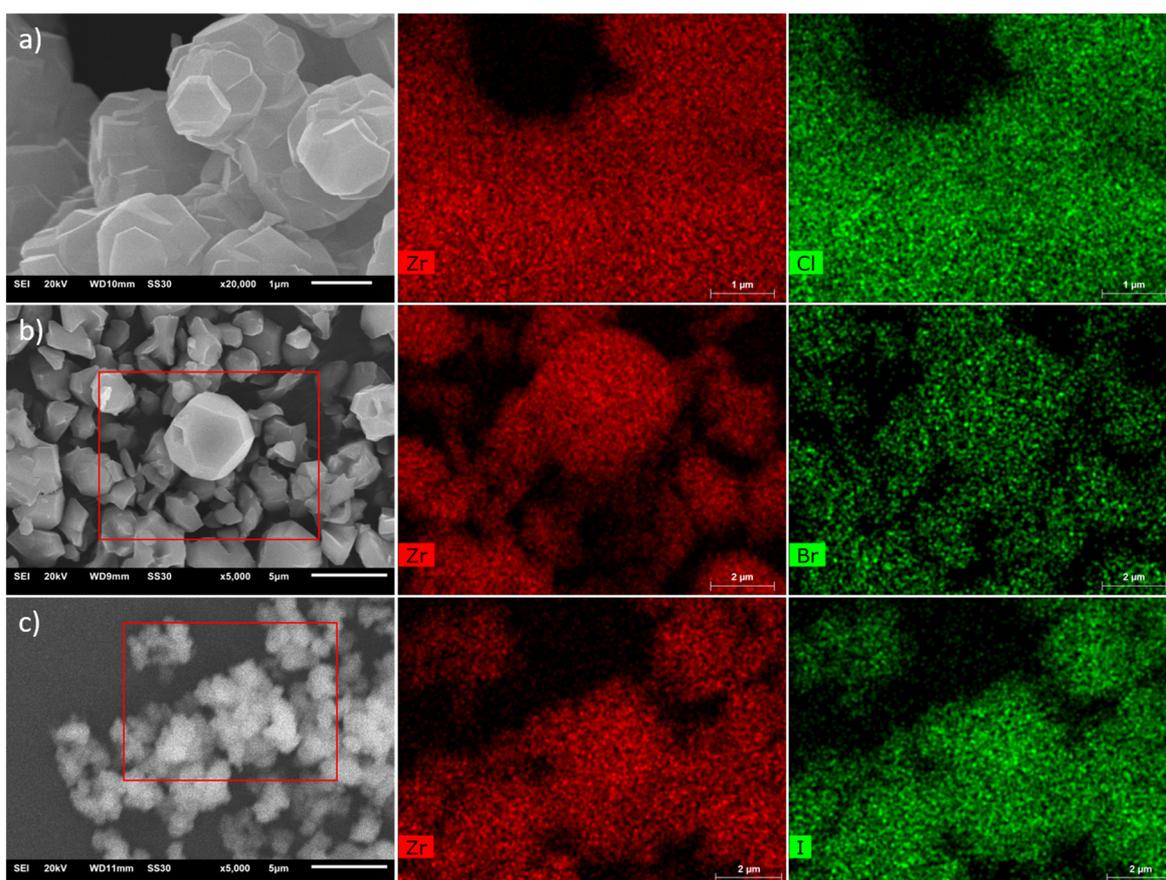
### 3.3.9 Facile in Situ Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumarate-Based Zr(IV)-Metal-Organic Frameworks

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Hergen Breitzke, Laura Schmolke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Simon Millan, Niels Tannert, Ilias El Aita, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak  
*Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8629–8638.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00524, Referenz [137]

Die in Kapitel 3.3.1 beschriebene *in situ*-Hydrochlorierung von ADC in der Synthese von Zr-HHU-2 sollte in dieser Veröffentlichung auf die Anwendbarkeit mit anderen Halogenen hin untersucht werden.

Hierzu wurden verschiedene Zirkoniumhalogenide ( $ZrCl_4$ ,  $ZrBr_4$  und  $ZrI_4$ ) in der Synthese eingesetzt. Die erhaltenen Produkte wiesen eine Funktionalisierung des Linkers abhängig von dem eingesetzten Metallsalz auf und belegen die mögliche Erweiterung der *in situ*-Hydrochlorierung auf andere Halogenide (Abbildung 29).



**Abbildung 29** Beispielhafte REM-Aufnahmen von Zr-HHU-2-Cl (a), Zr-HHU-2-Br (b) und Zr-HHU-2-I und deren entsprechenden EDX-Mapping-Aufnahmen für die Bestimmung der Elementverteilung von Zr und X (X = Cl, Br oder I) in Zr-HHU-2-X.

Insbesondere Zr-HHU-2-Cl zeigte deutlich veränderte und teils verbesserte Gassorptionseigenschaften ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{SO}_2$ ) im Vergleich zum unfunktionalisierten ZrFUM und eröffnet die Anwendbarkeit in der Abgasreinigung.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme der REM-Bilder der hergestellten Produkte.
- Durchführung von EDX-Analysen (Elementzusammensetzung und EDX-Mapping von Zr und dem jeweiligen Halogenid) der hergestellten HHU-2- und HHU-2-X-Verbindungen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.10 Chirally-Modified Graphite Oxide as Chirality Inducing Support for Asymmetric Epoxidation of Olefins with Grafted Manganese Porphyrin

Elahe Ahadi, Hassan Hosseini-Monfared, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak, Afsaneh Farokhi

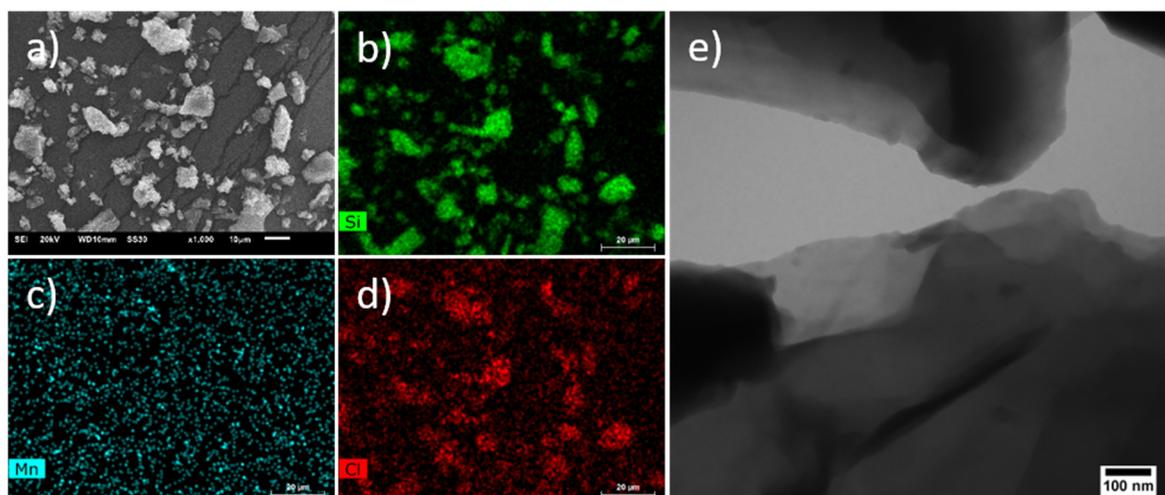
*Catal. Lett.* **2020**, *150*, 861–873.

DOI: 10.1007/s10562-019-02933-1, Referenz [138]

In dieser Veröffentlichung wurde der homogene Katalysator  $[\text{Mn}(\text{TPyP})\text{OAc}]$  auf funktionalisiertem Graphenoxid immobilisiert.

Die Funktionalisierung bestand in einem chiralen Molekül, wodurch der hergestellte heterogene Katalysator sich als effizienter und enantioselektiver Katalysator für die asymmetrische Epoxidierung von Olefinen erwies.

Der hergestellte Katalysator wurde mittels REM, EDX-Mapping und TEM charakterisiert (Abbildung 30).



**Abbildung 30** Beispielhafte Charakterisierung von  $\text{GO}(\text{NH}_2)\text{-}[\text{Mn}(\text{TPyP})\text{OAc}]^+\text{Cl}^-$ ; a) REM-Aufnahme, b) – d) EDX-Mapping von Si, Mn und Cl; e) TEM-Aufnahme.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologien der hergestellten Verbindungen.
- Ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenanalyse zur Bestimmung der Elementzusammensetzung.
- Durchführung von  $\text{N}_2$ -Sorptionmessungen bei 77 K und anschließende Bestimmung der BET-Oberfläche der hergestellten Verbindungen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.11 Shaping of MOFs via freeze-casting method with hydrophilic polymers and their effect on textural properties

Emrah Hastürk, Simon-Patrick Höfert, Burhan Topalli, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak

*Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, 295, 109907.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109907, Referenz [139]

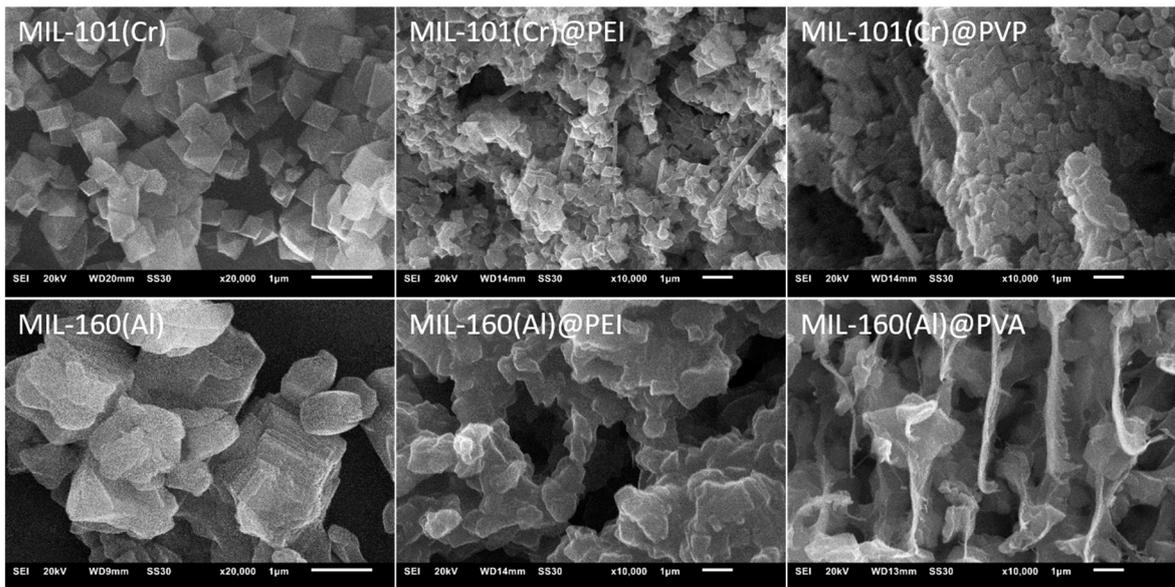
Für eine bessere Verwendbarkeit von MOFs, die zumeist als mikrokristalline Pulver hergestellt werden, wurden MOF@Polymer-Komposite hergestellt.

Die drei stabilen MOFs, MIL-160, ALFUM und MIL-101(Cr), wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Sorptionseigenschaften ausgewählt und in der Synthese von MOF@Polymer-Kompositen untersucht. Als Polymere wurden hierbei Polyacrylsäure (PAA), Natriumpolyacrylat (PAANa), Polyethylenglykol (PEG), Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) verwendet. Die einzelnen Bestandteile unterscheiden sich hierbei in der jeweiligen Hydrophilie, so nehmen z. B. die MOFs in unterschiedlichen relativen Druckbereichen Wasser auf.

Bei ALFUM@PVA-Kompositen zeigte sich, dass bei höheren MOF-Beladungen, die zugängliche Oberfläche sich erhöhte. Bei einem Komposit mit 80 wt% ALFUM wurden 80% der berechneten Oberfläche erhalten. Anhand dieses Systems wurde auch der Einfluss des Molekulargewichts des verwendeten Polymers untersucht. Hierbei zeigte sich eine Erhöhung der Zugänglichkeit bei steigendem Molekulargewicht, was auf eine geringere Porenblockierung zurückgeführt werden kann.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass die verwendeten MOFs unterschiedlich kompatibel zu den eingesetzten Polymeren waren. Eine Evaluation unterschiedlicher Polymere für die jeweiligen MOFs muss demnach durchgeführt werden.

Des Weiteren wurde insbesondere bei MIL-101(Cr)@Polymer-Kompositen eine Verschiebung der Wasseraufnahme zu niedrigeren relativen Drücken beobachtet. Die hergestellten Komposite wurden mittels REM auf die erhaltenen Morphologien hin untersucht (Abbildung 31)



**Abbildung 31** Beispielhafte REM-Aufnahmen von MIL-101(Cr), MIL-160(Al) und einige der damit hergestellten MOF@Polymer-Komposite.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme von REM-Bildern aller hergestellten Verbindungen.
- Messung von Infrarotspektren einiger Verbindungen.
- Durchsicht und Korrektur des Manuskriptentwurfs.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.12 Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles Using Guava (*Psidium guajava*) Leaf Extract and Its Larvicidal Action against *Anopheles gambiae*

Agnes A. Ntomba, Francois E. Meva, Wolfgang E. Ekoko, Loick P. K. Foko, Etoile N. Hondt, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Gisele E. Loe, Philippe B. E. Kedi, Jean Y. S. Fouda, Christoph Janiak, Leopold G. Lehman

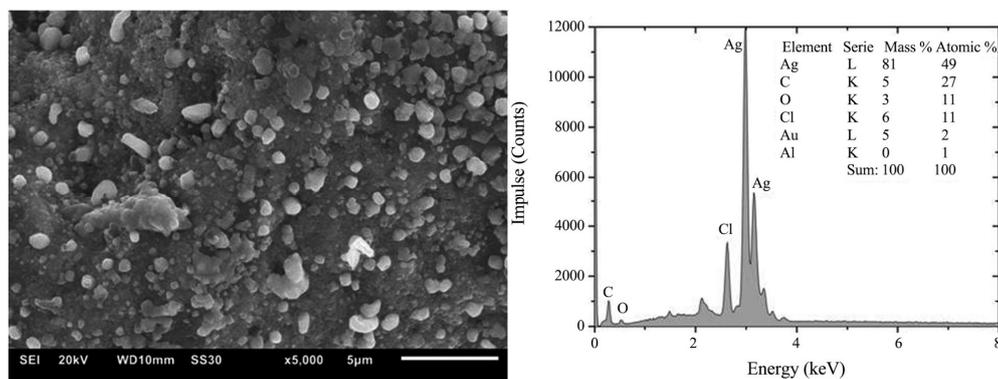
*JBNB* 2020, 11, 49–66.

DOI: 10.4236/jbnp.2020.111004, Referenz [140]

Der wässrige Extrakt von *Psidium guajava* (Echte Guave) wurde auf eine reduzierende Wirkung hin untersucht. Hierbei wurden Silberionen zu Silbernanopartikeln umgesetzt. Die entstandenen Partikel besitzen Kristallitgrößen von 35 nm für Silberpartikel und 17 nm für AgCl-Partikel, die als Nebenprodukt bei der Synthese entstanden sind. In REM-Aufnahmen wurde die agglomerierte Morphologie der entstandenen Partikel nachgewiesen. Zusätzlich konnte das Auftreten von Chlor in den Partikeln durch EDX-Messungen nachgewiesen werden (Abbildung 25).

Die entstandenen Partikel wurden auf die larventötenden Eigenschaften gegen *Anopheles gambiae* (Malariaüberträger) hin untersucht und erwiesen sich als geeignete Kandidaten für den Einsatz in Entwicklungsländern.

Als Vorteil dieser Synthesemethode ist die Verwendung von einem pflanzlichen und vor Ort verfügbaren Reduktionsmittel.



**Abbildung 32** Beispielhafte REM-Aufnahme der Ag- und AgCl-Partikel und EDX-Spektrum.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der hergestellten Silberpartikel.
- Ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenanalyse zur Bestimmung der Elementzusammensetzung.

### 3.3.13 Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids

Alexa Schmitz, Hajo Meyer, Michael Meischein, Alba Garzón-Manjón, Laura Schmolke, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Paul Simon, Yuri Grin, Roland A. Fischer, Christina Scheu, Alfred Ludwig, Christoph Janiak

*RSC Adv.* **2020**, *10*, 12891–12899.

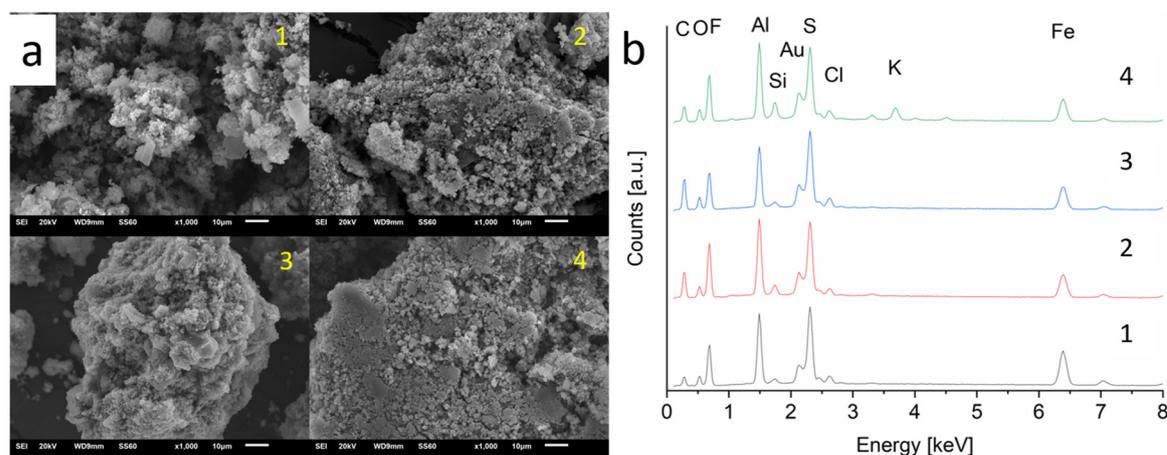
DOI: 10.1039/D0RA01111H, Referenz [141]

Bimetallische Nanopartikel (NP) besitzen unterschiedliche katalytische Eigenschaften im Vergleich zu monometallischen NP, weshalb in dieser Arbeit verschiedene Synthesansätze, *bottom-up* und *top-down*, für die Synthese von  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ -NP untersucht wurden. Bei den *bottom-up*-Synthesen wurden *single-source*- und *dual-source*-Ansätze durchgeführt. Hierbei wurden eine bzw. zwei Präkursor(en) mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in einer Mikrowellensynthese umgesetzt. Die Synthesemethode scheiterte allerdings an der Reinheit der erhaltenen Phasen und führte zu einem amorphen Metalloxid-Hintergrund.

Bei der *top-down*-Synthesemethode wurde eine Sputtersynthese durchgeführt. Aus der Oberfläche von zwei verschiedenen *Sputtertargets* (Eisen und Aluminium) wurden Atome herausgelöst und in einer darunter befindlichen IL aufgefangen. Hierbei bildeten sich kleine Metall-NP in einem Größenbereich von 2 – 4 nm, die nach einer nachträglichen thermischen Behandlung kristallin wurden.

Die so hergestellten NP zeigten vor und nach der Behandlung eine rote Färbung, die auf eine ähnliche elektronische Struktur, wie bei Au-NP hindeuten könnte. Dies würde für eine auftretende Plasmonenresonanz bei den erhaltenen NP sprechen.

Über EDX-Messungen wurden Fe/Al-Verhältnisse der verschiedenen hergestellten Produkte bestimmt. (Abbildung 33).



**Abbildung 33** a) Beispielhafte REM-Aufnahmen von dem Produkt einer Mikrowellensynthesen von  $\text{FeCl}_2/\text{LiAlH}_4$  in IL und b) den jeweiligen EDX-Spektren.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme von REM-Bildern der hergestellten Fe/Al-Partikel.
- Durchführung von EDX-Analysen zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der hergestellten Fe/Al-Partikel
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.14 Acylselenoureato bis(chelates) of lead: Synthesis, structural characterization and microwave-assisted formation of PbSe nano- and microstructures

Karsten Klauke, Alexa Schmitz, Ann-Christin Swertz, Björn B. Beele, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak, Fabian Mohr

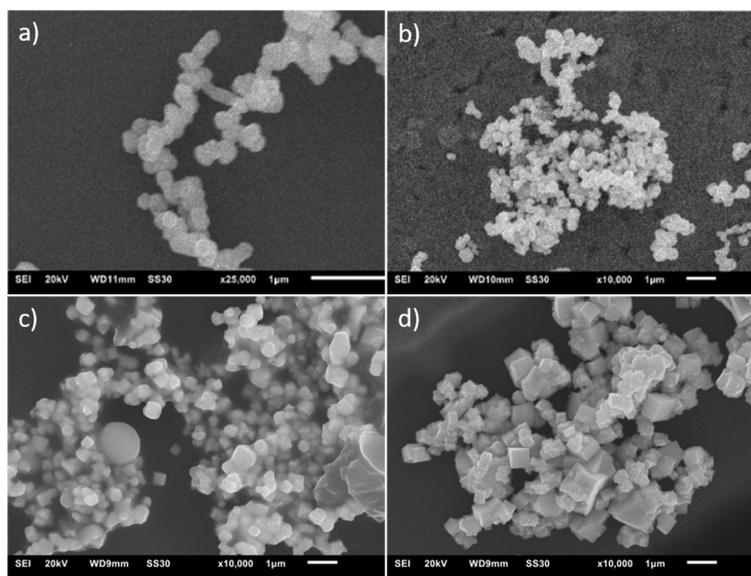
*New J. Chem.* **2020**, *44*, 7719–7726.

DOI: 10.1039/D0NJ01433H, Referenz [142]

In dieser Veröffentlichung wurde die Synthese von PbSe-Materialien aus *single-source*-Vorläuferverbindungen in einer Mikrowellen-gestützten Synthese untersucht.

Hierzu wurden zunächst drei verschiedene Vorläuferverbindungen synthetisiert und anschließend in verschiedenen Lösungsmitteln ([BMIm][NTf<sub>2</sub>], PC) und Lösungsmittelgemischen (Trioctylphosphin (TOP), 1-Octadecen (ODC) und [BMIm][NTf<sub>2</sub>]; [BMIm][NTf<sub>2</sub>] und PC) umgesetzt.

Mithilfe von TEM- und REM-Messungen (Abbildung 34) konnte die Morphologie der hergestellten Produkte untersucht werden. In Abhängigkeit von dem eingesetzten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisches wurden neben Nanopartikeln auch Submikrometer-Strukturen oder stark aggregierte Partikel erhalten.



**Abbildung 34** Beispielhafte REM-Aufnahmen hergestellter Partikel bei unterschiedlichen Synthesebedingungen. a) [BMIm][NTf<sub>2</sub>], 180 °C, 50 W; b) [BMIm][NTf<sub>2</sub>], 200 °C, 50 W; (c) [BMIm][NTf<sub>2</sub>] in PC (50 Vol.%), 200 °C, 50 W; (d) PC, 200 °C, 50 W.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme von REM-Bildern der hergestellten Bleiselenid-Partikel.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

### 3.3.15 Encapsulation of Phosphorescent Pt(II) Complexes in Zn-Based Metal-Organic Frameworks toward Oxygen-Sensing Porous Materials

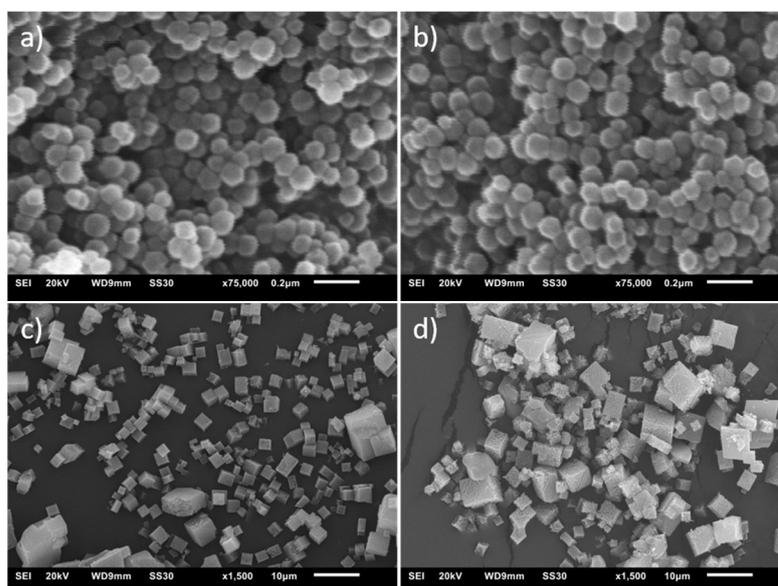
Tim-Oliver Knedel, Stefan Buss, Ivan Maisuls, Constantin G. Daniliuc, Carsten Schlüsener, Philipp Brandt, Oliver Weingart, Annette Vollrath, Christoph Janiak, Cristian A. Strassert  
Inorg. Chem. **2020**, 59, 7252–7264.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00678, Referenz [143]

In dieser Arbeit wurden zwei phosphoreszierende Pt-Komplexe in die literaturbekannten Zn-MOFs ZIF-8 und MOF-5 eingelagert. Es wurden *in situ*- und *ex situ*-Synthesevarianten durchgeführt. Bei der *in situ*-Synthese wurden die einzubauenden Komplexe zu der Synthese des jeweiligen MOFs hinzugegeben und wurden während der Bildung des MOFs in das Porensystem mit eingebaut. Bei der *ex situ*-Synthese wurde zunächst das jeweilige MOF hergestellt und anschließend in einer Lösung des einzulagernden Komplexes suspendiert. Durch Diffusion wurde der Komplex in die Poren des MOFs eingelagert.

Die Phosphoreszenzmessungen konnte durch die Ausbildung einer sog. *Solid-Solution*-Umgebung erhöht werden, dabei wird das sonst im Festkörper auftretende intermolekulare *Quenchen* der Komplexe verhindert.

Die hergestellten Produkte wurden durch REM auf ihre Morphologie und mögliche einlagerungsbedingte Unterschiede hin untersucht (Abbildung 35).



**Abbildung 35** Beispielhafte REM-Aufnahmen von a) ZIF-8, b) [PtCN(L)]@ZIF-8, c) MOF-5 und d) [PtCN(L)]@MOF-5.

Anteile an der Publikation:

- Aufnahme von REM-Bildern der hergestellten MOFs und Kompositmaterialien.

## 4. Unveröffentlichte Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die weiteren Ergebnisse diskutiert, die nicht in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht wurden.

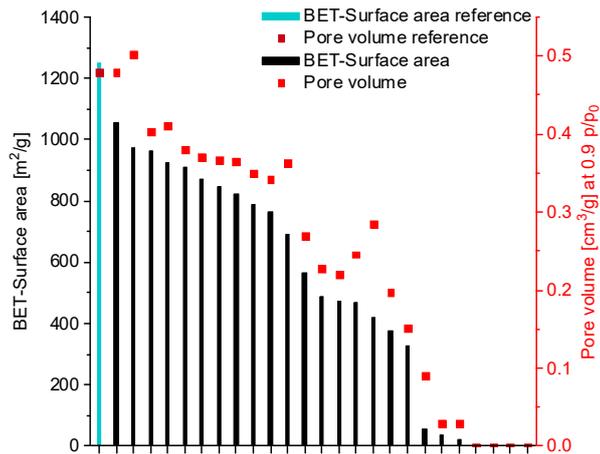
### 4.1 Weitere Untersuchungen zu CAU-23 und Mixed-Linker-Ansätzen

Die Synthese von CAU-23 wurde bereits bei den Arbeiten für die Veröffentlichung von Schlüsener *et al.* in Kapitel 3.2 untersucht.<sup>122</sup> Hierbei zeigte sich, dass die erhaltenen Produkte die beschriebenen Sorptionseigenschaften von Lenzen *et al.* nicht erreichten.<sup>63</sup> In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse ergänzender Versuche zu der Veröffentlichung aus Kapitel 3.2 beschrieben. Im Wesentlichen handelt es sich um Untersuchungen zu der schlechten Reproduzierbarkeit der CAU-23-Synthesen und deren Verbesserung durch die Zugabe von 2,5-Furandicarboxylat (FDC). Zusätzlich wird auf die Porengrößenverteilung und die Reproduktion des *Mixed*-TF-MOFs (TF 53:47) eingegangen. Das Material besteht aus mehreren parallel vorliegenden MOF-Phasen und besitzt ein Linkerverhältnis von 53% 2,5-Thiophendicarboxylat (TDC) und 47% FDC. Bei Synthesen mit zwei Linkern wurden die Anteile *post-synthetisch* durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurden die Produkte vor der Messung in 5 wt% NaOD in D<sub>2</sub>O aufgelöst.

#### 4.1.1 Ergebnisse zu Synthesen von CAU-23

Für die Synthese von CAU-23 wurden verschiedene Parameter (Metallsalz(e), Reaktionszeit, Ansatzgröße und Waschprozedur) variiert, um ein Material mit ausreichenden Sorptionseigenschaften zu erhalten. Die BET-Oberfläche von CAU-23 beträgt nach Lenzen *et al.* 1250 m<sup>2</sup>/g.<sup>63</sup>

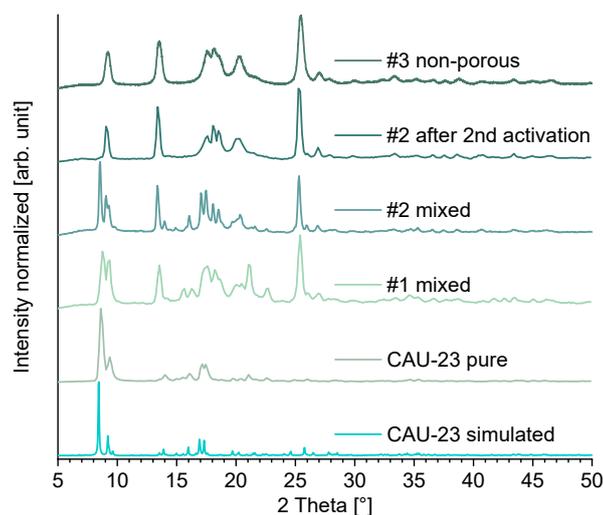
Die Reproduktion dieser hohen Oberfläche gelang nur unzureichend, die höchste BET-Oberfläche für CAU-23 betrug maximal 1056 m<sup>2</sup>/g. Die erhaltenen Werte bei der Synthese von CAU-23 variierten stark und lagen im Bereich zwischen 1056 m<sup>2</sup>/g und unporösen Materialien, mit einer zu vernachlässigenden Oberfläche von unter <100 m<sup>2</sup>/g für Synthesen mit AlCl<sub>3</sub> und NaAlO<sub>2</sub> als Metallsalze. Die Ergebnisse sind in einer Übersicht in Abbildung 36 dargestellt.



**Abbildung 36** BET-Oberflächen und Porenvolumina von hergestellten CAU-23-Produkten und Literaturwerten von Lenzen *et al.*<sup>63</sup>

Zusätzlich zu den niedrigeren BET-Oberflächen zeigten auch andere Eigenschaften der hergestellten Materialien Unterschiede zu dem von Lenzen *et al.* publizierten CAU-23. In einigen Fällen schlug die Synthese fehl und ein Produkt mit einer unterschiedlichen nicht-porösen Phase oder Gemischt-Phasen wurden erhalten (Abbildung 37).

Die Unterscheidung zwischen CAU-23-, Gemischt- und unporösen Phasen ist anhand aufgenommener PXRD möglich (Abbildung 37). Die gemischten und unporösen Phasen wurden hierbei mittels N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen untersucht und zeigten eine deutliche geringere Oberfläche mit zunehmender Intensität der zusätzlichen Phase. Die intensivsten Reflexe von CAU-23 sind bei 8.4, 9.2, 17.0 und 17.3 ° 2 Theta und sind in der Simulation und dem Spektrum der reinen CAU-23-Phase zu erkennen.



**Abbildung 37** PXRDs von ausgewählten Produkten mit unterschiedlichen Phasen (CAU-23, Gemischt- und unporöse Phasen). Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von CAU-23 aufgetragen (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820).<sup>63</sup>

Für Produkte mit “mixed”-Annotation, ist die Intensität des Reflexes bei 8.4 ° 2 Theta verringert, wohingegen andere Reflexe eine verstärkte Intensität aufweisen. Zusätzlich

treten weitere neue starke Reflexe bei  $13.5$  und  $25.4$  ° $2$  Theta (#1 und #2) auf. Die zusätzlichen Reflexe in den aufgenommenen Diffraktogrammen, belegen die Ausbildung einer weiteren Phase, neben der gewünschten CAU-23-Phase.

Ein versuchter zweiter Waschvorgang von #2, um die nicht identifizierte Phase zu entfernen, schlug fehl. Der intensivste Reflex von CAU-23 bei  $8.4$  ° $2$  Theta fehlte anschließend und das Diffraktogramm wies nur noch die zusätzlichen Reflexe einer unporösen Phase (#3) auf.

Die im Vergleich zu der Literatur verlängerte Syntheszeit auf 24 h führte vermehrt zu der Ausbildung von unporösen Phasen und geringeren BET-Oberflächen. Die besten Ergebnisse wurden bei Einhaltung der veröffentlichten Synthesemethode von Lenzen *et al.* erhalten, allerdings traten auch bei diesen Synthesen teilweise unporöse sowie Gemischt-Phasen auf.

#### 4.1.2 Synthese von CAU-23 unter Zugabe von geringen Mengen H<sub>2</sub>FDC.

Im Folgenden wurde die Synthesemethode von Lenzen *et al.* verwendet, mit der Anpassung, dass nur ein Viertel der angegebenen Ansatzgrößen verwendet wurde.<sup>63</sup> Aufbauend auf den Ergebnissen aus dem Kapitel 3.2, wurde die Wirkung einer geringen Zugabe von H<sub>2</sub>FDC zu der Synthese von CAU-23 untersucht.

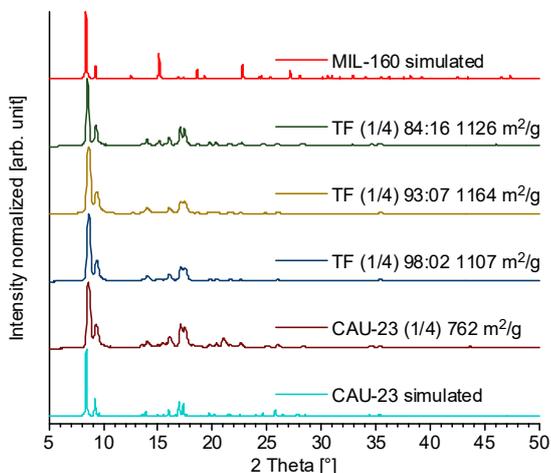
In der Veröffentlichung (Kapitel 3.2) zeigte sich, dass durch eine Zugabe von 10 – 20% FDC zu der Synthese von CAU-23 die Oberfläche deutlich gesteigert werden konnte.<sup>122</sup> Hierbei lagen die BET-Oberflächen über  $1200$  m<sup>2</sup>/g. Die Reproduzierbarkeit dieser Steigerung wurde für TDC:FDC = 90:10, 80:20; 70:30 in jeweils dreifacher Ausführung untersucht.

Die reinen CAU-23-Produkte aus *Single-Linker*-Synthesen wurden nach folgendem Schema benannt: CAU-23 (1/x) YYY m<sup>2</sup>/g. 1/x entspricht hierbei der gewählten Ansatzgröße im Vergleich zu der publizierten Synthesemethode von Lenzen *et al.*<sup>63</sup> YYY m<sup>2</sup>/g gibt die berechnete BET-Oberfläche des jeweiligen Produktes an.

Produkte, die mit einer geringen Menge von FDC synthetisiert wurden, werden im Folgenden mit TF (1/x) a:b YYY m<sup>2</sup>/g benannt. TF steht für ein Produkt aus TDC und FDC als Linker. Die gewählte Ansatzgröße wird im Vergleich zur Literatursynthese (1/x). Die letztlich eingebauten Anteile von TDC (a) und FDC (b) sind als Prozentzahlen in a:b angegeben. YYY m<sup>2</sup>/g zeigt die berechnete BET-Oberfläche des Produktes.

Durch die Zugabe von geringen Mengen FDC zu der Synthese von CAU-23, konnte das Auftreten der Gemischt- und der nicht porösen Phasen verhindert werden.

Die hergestellten Produkte wurden alle als mikrokristalline Pulver erhalten und weisen nur geringfügige Unterschiede zu der simulierten Referenz von CAU-23 auf. Bei Produkten mit höherem FDC-Anteil, sind kleine Reflexe bei 15.3 und 22.8 °<sup>2</sup> Theta vorhanden, welche verhältnismäßig starke Reflexe in der Simulation von MIL-160 sind (Abbildung 38).



**Abbildung 38** PXRDs von ausgewählten *Single-Linker*- und *Mixed-Linker*-Produkten. Als Referenz sind die simulierten Diffraktogramme von CAU-23 (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820)<sup>63</sup> und MIL-160 (CSD-Refcode: PIBZOS; CCDC 1828694)<sup>144</sup> aufgetragen. PXRDs von allen hergestellten Produkten befinden sich in Kapitel 5.4.1.

Die BET-Oberflächen wurden anhand von N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen bei 77 K bestimmt. Die Sorptionsisothermen der Produkte mit den höchsten BET-Oberflächen der gewählten Syntheseverhältnisse sind in Abbildung 39 (links) dargestellt. Die erhaltenen BET-Oberflächen der hergestellten CAU-23-Materialien weichen mit 473 – 762 m<sup>2</sup>/g deutlich von dem Literaturwert (1250 m<sup>2</sup>/g) ab.<sup>63</sup>

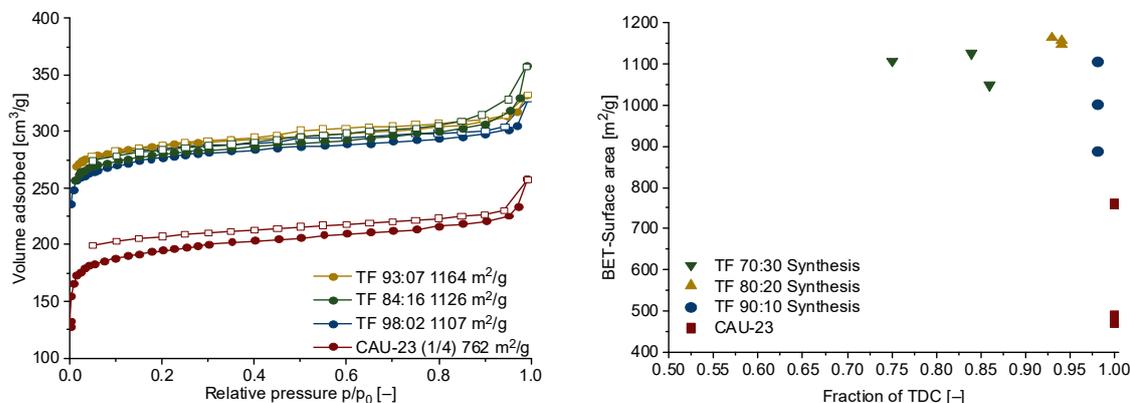
Die Produkte, bei denen FDC als zweiter Linker hinzugegeben wurden, weisen deutlich höhere BET-Oberflächen auf und liegen für alle hergestellten Produkte (TDC:FDC = 70:30 – 90:10) im Bereich von 888 – 1164 m<sup>2</sup>/g (Tabelle 1).

Trotz der vergleichsweise hohen eingesetzten Anteile von FDC in der Synthese der MOFs, wird nur ein Bruchteil in das entstehende MOF eingebaut. So wurden nur 2% (TF: 90:10), 6 – 7% (TF: 80:20) and 14 – 25% (TF: 70:30) FDC in die MOFs eingebaut. Die Anteile wurden über Auflösungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt (<sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind in Kapitel 7 aufgeführt; Tabelle 12).

Die Synthesen mit höheren FDC-Anteilen (70:30) weisen eine deutlich höhere Verteilung des eingebauten FDCs auf (14 – 25%; Abbildung 39, rechts).

In Abbildung 39 (rechts) sind die erhaltenen BET-Oberflächen gegen den Anteil von TDC im MOF aufgetragen, dabei zeigt sich eine deutliche Steigerung der BET-Oberfläche durch einen geringen Einbau von FDC. Die gemessenen BET-Oberflächen stimmen durch den

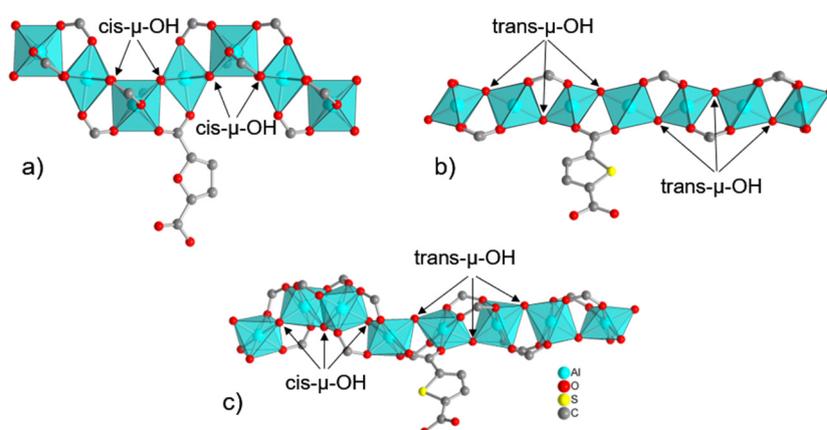
Zusatz von FDC besser mit der Literatur überein. Die Synthese mit einem TDC:FDC-Verhältnis von 80:20 zeigt die beste Reproduzierbarkeit. Die BET-Oberfläche variierte in den hergestellten Produkten zwischen 1147 – 1164 m<sup>2</sup>/g und liegt somit in der Standardabweichung der Messmethode.



**Abbildung 39** Links: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von ausgewählten CAU-23- und TF-Mixed-Linker-MOFs bei 77 K. N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von allen hergestellten Produkten sind in Abbildung 84 dargestellt. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption. Rechts: BET-Oberfläche aufgetragen gegen den TDC-Anteil.

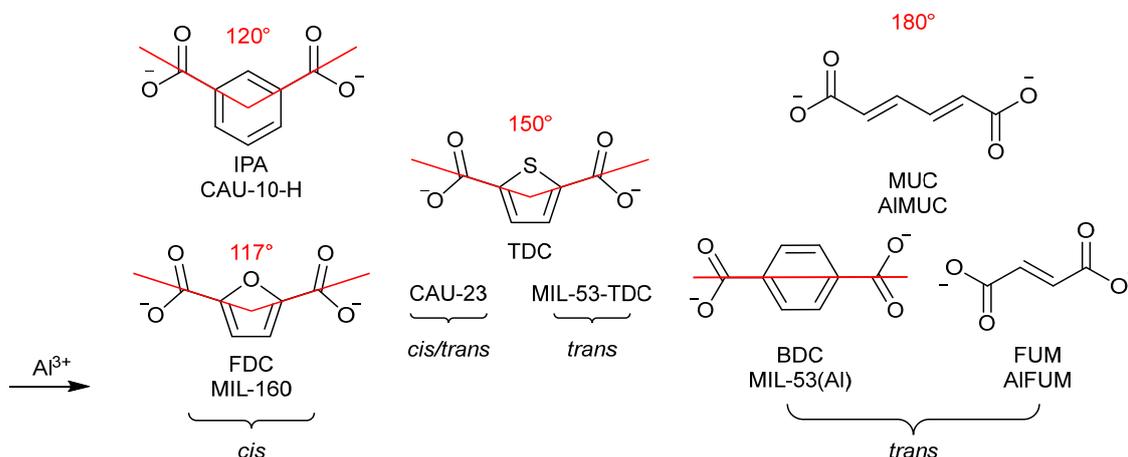
Im Vergleich mit dem *Single-Linker*-CAU-23 kann die Erhöhung der Oberfläche nicht durch die Bildung einer zusätzlichen MIL-160-Phase neben der CAU-23-Phase erklärt werden, da hierfür die bestimmten Anteile des FDCs zu gering sind.

Der Unterschied zwischen CAU-23 [Al(OH)TDC] und MIL-160 [Al(OH)FDC] ist die Verknüpfung der AlO<sub>6</sub>-Oktaeder über die Hydroxidionen. Während MIL-160 eine *cis*-Verknüpfung aufweist, die zu einer helikalen Al-O-Kette führt, besteht CAU-23 aus helikalen (*cis*-verknüpft) und geraden (*trans*-verknüpft) Abschnitten, welche aus jeweils vier Einheiten bestehen und sich periodisch wiederholen. CAU-23 stellt demnach eine Kombination aus den Strukturtypen von MIL-160 und MIL-53-TDC dar (vgl. Abbildung 40).



**Abbildung 40** Schematische Darstellung der Al-O-Ketten von a) MIL-160 (*cis*-verknüpft), b) MIL-53-TDC (*trans*-verknüpft) und c) CAU-23 (*cis*- und *trans*-verknüpft). Die Abbildung wurde mit dem Programm Diamond<sup>145</sup> erstellt. Für die Erstellung wurden CIF-Dateien der jeweiligen MOFs verwendet: MIL-160 (CSD-Refcode: PIBZOS; CCDC 1828694)<sup>144</sup>; MIL-53-TDC (erhalten von Serre und Mitarbeitern) und CAU-23 (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820).<sup>63</sup>

Der Grund der unterschiedlichen Strukturen liegt in den verschiedenen Winkeln der Carboxylatgruppen der Linker zueinander. „Gerade“ Linker (180°; BDC, FUM, MUC) führen zu einer *trans*-Verknüpfung, wohingegen „V“-förmige Linker (120°; IPA, 116°; FDC) *cis*-förmige helikale Ketten ausbildet. TDC besitzt dagegen einen Öffnungswinkel von 150° und liegt somit genau zwischen den „V“-förmigen und „geraden“ Linkern (Abbildung 41).<sup>63</sup>



**Abbildung 41** Schematische Darstellung verschiedener Linker und ihrer Carboxylatöffnungswinkel.

Die geringe Zugabe des Linkers FDC, der hier als Modulator eine *cis*-dirigierende Funktion hat, zu der Synthese von CAU-23, könnte den Wechsel von *trans*- zu den *cis*-förmigen Abschnitten unterstützen und somit zu einer besseren Reproduzierbarkeit führen.

Während das *Upscaling* von Synthesen ein großes Problem in der chemischen Industrie darstellt, kann auch bei dem *Downscaling* von bekannten chemischen Synthesen Probleme auftreten, die einen Erfolg der Synthese verhindern.<sup>146</sup>

Aus diesem Grund wurde die Synthese von CAU-23 mehrfach gemäß der Synthesevorschrift von Lenzen *et al.* durchgeführt.<sup>63</sup>

Die Sorptionseigenschaften der so hergestellten Materialien sind größtenteils deutlich denen der 1/4-Synthesen (473 – 762 m<sup>2</sup>/g) überlegen und liegen meist im Bereich von 872 – 1056 m<sup>2</sup>/g (Tabelle 1). Ein Ansatz zeigte jedoch im gemessenen PXRD die #3 nicht-poröse Phase (37 m<sup>2</sup>/g, Abbildung 37).

**Tabelle 1** Sorptionseigenschaften von CAU-23- und TF-Materialien bestimmt aus den N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen bei 77 K.

	Verbindung <sup>a,b</sup>	S(BET) [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>Pore(Total)</sub> <sup>c</sup> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>Pore(Mikro)</sub> <sup>d</sup> [cm <sup>3</sup> /g]
CAU-23	CAU-23 (1/4) 762 m <sup>2</sup> /g	762	0.34	0.26
	CAU-23 (1/4) 473 m <sup>2</sup> /g	473	0.22	0.16
	CAU-23 (1/4) 489 m <sup>2</sup> /g	489	0.23	0.18
	CAU-23 (1/1) 923 m <sup>2</sup> /g	923	0.41	0.33
	CAU-23 (1/1) 872 m <sup>2</sup> /g	872	0.37	0.30
	CAU-23 (1/1) 1056 m <sup>2</sup> /g	1056	0.48	0.39
	CAU-23 (1/1) 37 m <sup>2</sup> /g	37	0.03	0.01
TF 98:10	TF 98:02 1107 m <sup>2</sup> /g	1107	0.46	0.41
	TF 98:02 888 m <sup>2</sup> /g	888	0.39	0.31
	TF 98:02 1003 m <sup>2</sup> /g	1003	0.45	0.37
TF 80:20	TF 93:07 1164 m <sup>2</sup> /g	1164	0.48	0.41
	TF 94:06 1147 m <sup>2</sup> /g	1147	0.47	0.42
	TF 94:06 1157 m <sup>2</sup> /g	1157	0.47	0.41
TF 70:30	TF 84:16 1126 m <sup>2</sup> /g	1126	0.47	0.40
	TF 86:14 1048 m <sup>2</sup> /g	1048	0.44	0.37
	TF 75:25 1107 m <sup>2</sup> /g	1107	0.48	0.40

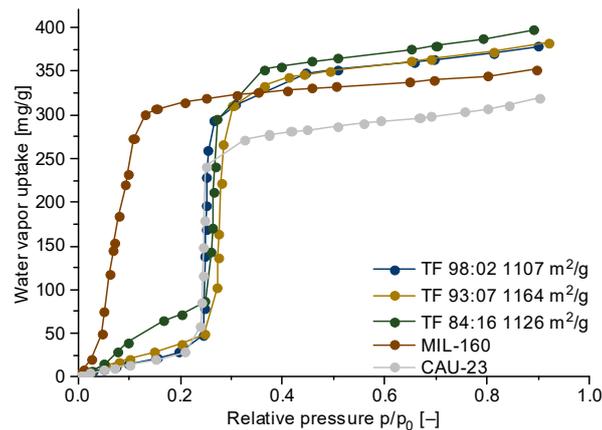
<sup>a</sup> *Single-Linker*-CAU-23-Materialien werden als CAU-23 (1/x) YYY m<sup>2</sup>/g bezeichnet (1/x steht für die verwendete Ansatzgröße, entweder ein Viertel oder die Ansatzgröße, die von Lenzen *et al.* beschrieben wurde.<sup>63</sup>; YYY m<sup>2</sup>/g zeigt die berechnete BET-Oberfläche). <sup>b</sup> *Mixed-Linker*-MOFs werden als TF a:b YYY m<sup>2</sup>/g bezeichnet (T = TDC, F = FDC; a = TDC-Anteil, b = FDC-Anteil; YYY m<sup>2</sup>/g zeigt die berechnete BET-Oberfläche). <sup>c</sup> Gesamtporenvolumen (V<sub>Pore(Total)</sub>) bei p/p<sub>0</sub> = 0.90 für Poren ≤ 20 nm. <sup>d</sup> Mikroporenvolumen (V<sub>Pore(Mikro)</sub>) bezieht sich auf das Porenvolumen, das nur aus Mikroporen besteht und durch die V-t-Methode 'DeBoer' in dem Bereich von 0.15 < p/p<sub>0</sub> < 0.55 bestimmt wurde.

Die erhaltenen Werte für die *full-scale*-Ansätze liegen auch deutlich unterhalb der Literatur und den mit FDC modulierten Ansätzen.

Aus den Ergebnissen kann dennoch geschlossen werden, dass die Größe des Reaktionsansatzes auch ein wichtiger Faktor bei der Bildung von hochporösen Materialien darstellt.

Nichtsdestotrotz besteht die Notwendigkeit die Synthesebedingungen von CAU-23 zu untersuchen, um auch ohne Zugabe von Modulatoren bzw. Additiven eine robuste und reproduzierbare Synthese zu finden.

Von den besten Materialien der TF-*Mixed-Linker*-Synthesen wurden H<sub>2</sub>O-Sorptionisothermen aufgenommen. Die Sorptionisothermen sind in Abbildung 42 zusammen mit den Isothermen von MIL-160 (1162 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche) und einer CAU-23-Probe (825 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche) dargestellt. Die BET-Oberfläche des vermessenen CAU-23 und die erwartete Wasseraufnahme dieser Probe sind somit geringer als der Literaturwert von 375 mg<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub>/g<sub>(Sorberent)</sub> bei 0.33 p/p<sub>0</sub> (25 °C).<sup>63</sup>



**Abbildung 42** H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von ausgewählten CAU-23-, TF-Mixed-Linker- und MIL-160-MOFs bei 293 K. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die Adsorptionsisotherme (in Abbildung 86 sind die vollen Isothermen einschließlich Ad- und Desorptionsisothermen) gezeigt.

Die Sorptionsisothermen weisen alle einen steilen sigmoidalen (S-förmigen) Anstieg auf. Im Fall von MIL-160 beginnt der steile Anstieg bei ca. 0.05  $p/p_0$ , während bei CAU-23 erst ab ca. 0.25  $p/p_0$  die Wasseraufnahme beginnt. Die Hydrophilie des Linkermoleküls und die letztliche Struktur des MOFs beeinflusst den Aufnahmebereich. Hydrophileres MIL-160 (FDC) besitzt eine frühere Aufnahme als CAU-23 (TDC).

Neben der generellen Anordnung der Linker in dem entstehenden MOF ist auch das Entstehen von mehreren MOF-Phasen, in diesem Fall von CAU-23 und MIL-160, nebeneinander möglich und tritt, je nach eingesetzten Edukten, häufiger auf.

TF 84:16 1126  $m^2/g$  weist eine zusätzliche Aufnahmestufe beginnend bei ca. 0.05  $p/p_0$  auf. Aufgrund des höheren FDC-Anteils von 16% ist eine Ausbildung einer zusätzlichen MIL-160-Phase möglich. Das Phänomen der Bildung von mehreren Phasen in der Synthese von *Mixed-Linker*-MOFs mit TDC und FDC als Linker wurde in Kapitel 3.2 bereits beschrieben.

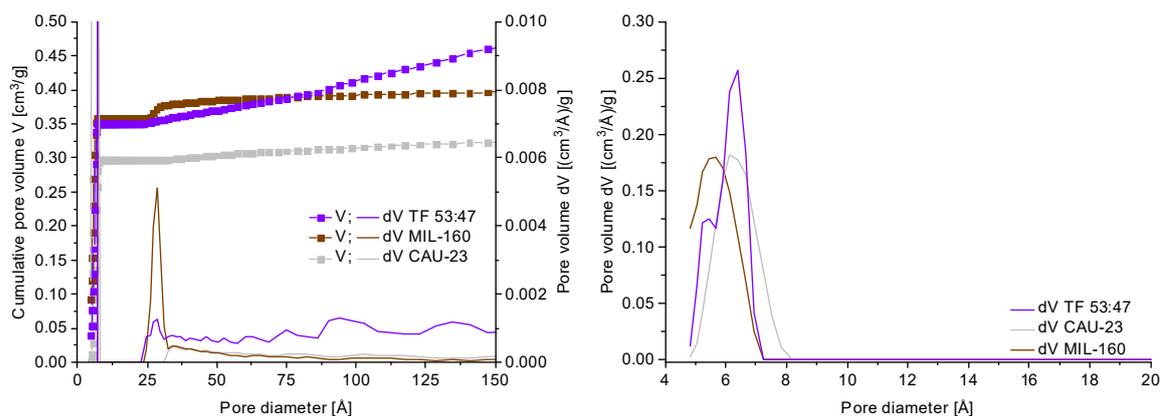
Die Sorptionskapazitäten der einzelnen TF-Materialien sind deutlich höher als die Werte der hergestellten CAU-23- und MIL-160-Produkte und beweisen die modulierende Wirkung der FDC-Zugabe.

#### 4.1.3 Porengrößenuntersuchung von TF 53:47

Die Porengrößenverteilung von „CAU-23“, MIL-160 und TF 53:47 wurden aus Adsorptionsisothermen bestimmt, um eine mögliche Ausbildung von weiteren Porengrößen zu untersuchen, die für eine hierarchische Porosität stehen können (Abbildung 43). Während „CAU-23“ und MIL-160 nur jeweils eine spezifische Porengröße in dem mikroporösen Bereich aufweisen („CAU-23“:  $\sim 6.2 \text{ \AA}$ ; MIL-160:  $\sim 5.7 \text{ \AA}$ ), zeigt TF 53:47 zwei Porengrößen, die einer Überlagerung der Poren von CAU-23 und MIL-160 entsprechen. Im

mesoporösen Bereich ( $>20 \text{ \AA}$ ), zeigt MIL-160 eine weitere Pore bei  $24.8 \text{ \AA}$ . Diese zusätzliche Pore, wenn auch im weit geringeren Umfang, ist auch bei TF 53:47 vorhanden.

Im Vergleich zu den beiden *Single-Linker*-MOFs zeigt TF 53:47 allerdings eine höhere Aufnahme im kumulativen Porenvolumen über den gesamten mesoporösen Bereich ( $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$  zwischen  $20 - 150 \text{ \AA}$ ). Die Porengrößenverteilung von TF 53:47 deutet auf nebeneinander vorliegende Phasen von CAU-23 und MIL-160 in dem Produkt hin, eine weitere Pore ist nicht zu erkennen. Des Weiteren kann TF 53:47 in geringen Anteilen aus *Mixed-Linker*-Bereichen bestehen (vgl. Kapitel 3.2).



**Abbildung 43** Links: Kumulatives Porenvolumen und Porengrößenverteilung in dem mesoporösen Bereich für „CAU-23“, MIL-160 und TF 53:47. Rechts: Auszug des mikroporösen Bereichs der Porengrößenverteilung ( $< 20 \text{ \AA}$ ).

#### 4.1.4 Versuchte Reproduktion von TF 53:47

In diesem Kapitel wird die Robustheit der Reproduktion des TF 53:47-Materials (siehe Kapitel 3.2) untersucht, welches aufgrund sehr guter vorhandener Sorptionseigenschaften von besonderem Interesse ist. Die Reproduzierbarkeit von *Mixed-Linker*- bzw. *Mixed*-MOF-Kompositen ist häufig durch die Zufälligkeit des Einbaus der Linker in das entstehende MOF-Gerüst eingeschränkt. Für die spätere Anwendung ist eine gute Reproduzierbarkeit jedoch notwendig.

Für die Reproduktion wurde die Synthese bei gleichen Bedingungen mehrfach durchgeführt, zudem wurden auch die Reihenfolgen der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{NaAlO}_2$  verändert und andere Metallsalze für die Synthese verwendet.

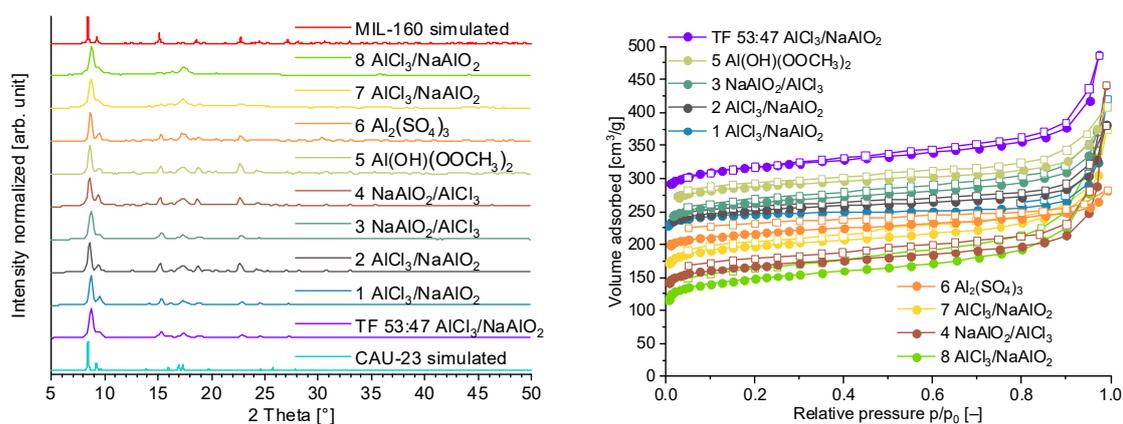
In Tabelle 2 sind die verschiedenen Synthesen mit den erhaltenen Linkerverhältnissen aufgezeigt, aus denen ersichtlich ist, dass Synthesen mit gleichen Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Verhältnissen führen. Der TDC-Anteil variierte bei den Synthesen mit gleichen Reaktionsbedingungen zwischen  $48 - 64\%$  (Synthesen: 1, 2, 7 und 8).

**Tabelle 2**
**Übersicht zu den Syntheseansätzen der Reproduktionen von TF 53:47.**

Verbindung <sup>a</sup>	mol. Verhältnis Synthese TDC : FDC	mol. Verhältnis <sup>1</sup> H-NMR TDC : FDC <sup>b</sup>
TF 53:47 <sup>122</sup>	0.5 : 0.5	0.53 : 0.47
1 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.5 : 0.5	0.49 : 0.51
2 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.5 : 0.5	0.48 : 0.52
3 NaAlO <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub>	0.5 : 0.5	0.47 : 0.53
4 NaAlO <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub>	0.5 : 0.5	0.55 : 0.45
5 Al(OH)(OOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5 : 0.5	0.47 : 0.53
6 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.5 : 0.5	0.63 : 0.37
7 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.5 : 0.5	0.54 : 0.46
8 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.5 : 0.5	0.64 : 0.36

<sup>a</sup> Die TF 53:47-Reproduktionen werden mit einer Nummer angegeben und dem verwendeten Metallsalz. <sup>b</sup> Die molaren Linkerverhältnisse wurde *post*-synthetisch durch Zersetzungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, die Proben wurden vorher in 5 wt% NaOD in D<sub>2</sub>O aufgelöst.

Die Kristallinität der erhaltenen Produkte wurde durch PXRD-Messungen untersucht und welche teils deutliche Unterschiede zeigten. So weisen die Produkte 7 und 8 eine deutlich geringere Kristallinität und verbreiterte Reflexe auf (Abbildung 44). Zusätzlich zu der geringen Kristallinität weisen diese beiden Produkte, zusammen mit Produkt 4, die geringsten BET-Oberflächen im Bereich von 565 – 776 m<sup>2</sup>/g auf (Abbildung 44).



**Abbildung 44** Links: PXRDs von TF 53:47-Reproduktionen. Als Referenz sind die simulierten Diffraktogramme von CAU-23 (ZOVHUQ; CCDC 1878820)<sup>63</sup> und MIL-160 (CSD-Refcode: PIBZOS; CCDC 1828694)<sup>144</sup> aufgetragen. Rechts: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen von TF 53:47 und aller Reproduktionen bei 77 K. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

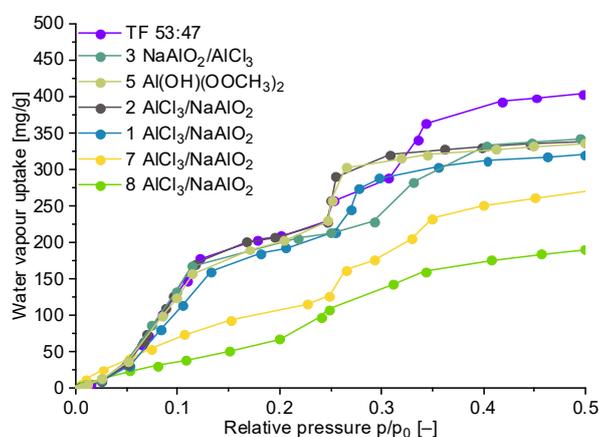
Die ermittelten BET-Oberflächen sind im Vergleich zu TF 53:47 (Kapitel 3.2) alle geringer, trotzdem variieren die Ergebnisse der BET-Oberflächen meist in einem akzeptablen Bereich von 1019 – 1069 m<sup>2</sup>/g für Synthesen mit AlCl<sub>3</sub> und NaAlO<sub>2</sub> als Metallsalzquellen (Tabelle 3), mit Ausnahme von 7 und 8.<sup>122</sup>

**Tabelle 3** Sorptionseigenschaften der TF 53:47-Reproduktionen.

Verbindung	mol. Verhältnis <sup>1</sup> H-NMR TDC : FDC <sup>a</sup>	S(BET) [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>Pore (Total)</sub> <sup>b</sup> [cm <sup>3</sup> /g]	Wasseraufnahme [mg/g] bei 293 K
TF 53:47 (AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub> ) <sup>122</sup>	0.53 : 0.47	1272	0.58	393 (0.42 p/p <sub>0</sub> ) 465 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
1 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.49 : 0.51	1019	0.41	312 (0.40 p/p <sub>0</sub> ) 356 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
2 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.48 : 0.52	1069	0.44	331 (0.40 p/p <sub>0</sub> ) 372 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
3 NaAlO <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub>	0.47 : 0.53	1051	0.48	332 (0.40 p/p <sub>0</sub> ) 396 (0.91 p/p <sub>0</sub> )
4 NaAlO <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0.55 : 0.45	651	0.33	— <sup>c</sup>
5 Al(OH)(OOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.47 : 0.53	1132 <sup>d</sup>	0.50	327 (0.41 p/p <sub>0</sub> ) 393 (0.89 p/p <sub>0</sub> )
6 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0.63 : 0.37	894	0.39	— <sup>c</sup>
7 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.54 : 0.46	776	0.39	250 (0.40 p/p <sub>0</sub> ) 349 (0.90 p/p <sub>0</sub> )
8 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.64 : 0.36	565	0.32	160 (0.34 p/p <sub>0</sub> ) 297 (0.89 p/p <sub>0</sub> )

<sup>a</sup> Die molaren Linkerverhältnisse wurde *post-synthetisch* durch Zersetzungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, die Proben wurden vorher in 5 wt% NaOD in D<sub>2</sub>O aufgelöst. <sup>b</sup> Gesamtporenvolumen bei p/p<sub>0</sub> = 0.90 für Poren ≤20 nm. <sup>c</sup> Aufgrund von geringen Oberflächen wurden keine H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen gemessen. <sup>d</sup> Rouquerol-plot zeigt eine stetige Abnahme. Keine positive C-Konstante möglich.

Ein deutlicher Unterschied der hergestellten Produkte ist bei den gemessenen H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen zu erkennen. Hierbei zeigt TF 53:47 mit 465 mg/g (0.89 p/p<sub>0</sub>) die mit Abstand höchste Gesamtkapazität der hergestellten Produkte (Abbildung 45).



**Abbildung 45** H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen bei 293 K für TF 53:47-Reproduktionen. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die Adsorptionsisothermen im relativen Druckbereich 0.0 – 0.5 p/p<sub>0</sub> gezeigt (siehe Abbildung 87 für die vollen Ad- und Desorptionsisothermen sowie die volle Adsorptionsisotherme).

Die Reproduktion des porösen TF 53:47 war aufgrund des Auftretens mehrerer Phasen nicht möglich. Hierbei ist das Entstehen von MIL-160, CAU-23 und MIL-53-TDC nebeneinander und die Ausbildung von *Mixed-Linker*-MOFs mit niedrigen Substitutionsgraden möglich und findet in den Synthesen zufällig statt. Für einige Produkte wurde demnach eine Kombination aus allen drei MOFs, mit Aufnahmeschritten

bei den jeweiligen relativen Drücken festgestellt. Weiterhin gab es auch Produkte die neben einer MIL-160- entweder eine CAU-23- oder eine MIL-53-TDC-Phase aufwiesen.

## 4.2 Untersuchungen zu weiteren *Mixed-Linker*-Synthesen

Im folgenden Kapitel werden weitere *Mixed-Linker*-Systeme mit unterschiedlichen Linkerkombinationen beschrieben (Isophthalat (IPA)/2,5-Thiophencarboxylat (TDC); TDC/2,5-Furandicarboxylat (FDC)). Hierbei wurde eine rein wässrige Synthese eines 1:1 Gemisches von IPA und TDC analog zu der in Kapitel 3.2 beschriebenen Synthese durchgeführt. Bei dem zweiten System wurden, wie in Kapitel 3.2, TDC und FDC als Linker verwendet. Der Unterschied bestand in dem verwendeten Lösungsmittel (DMF/H<sub>2</sub>O-Gemisch).

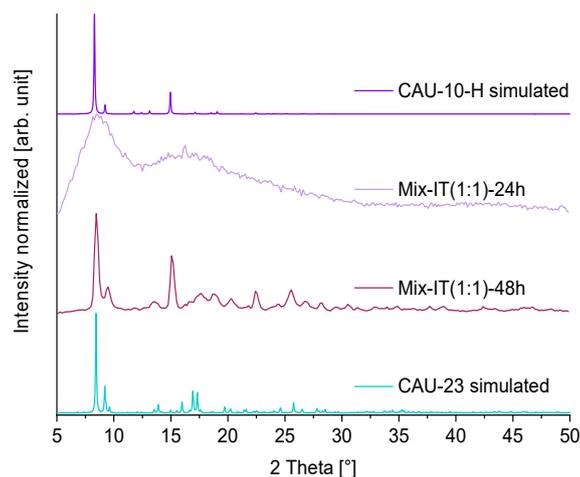
Das Ziel war es, weitere *Mixed-Linker*-Systeme auf ein mögliches Feintuning der Hydrophilie und eine letztliche Anwendung in der sorptionsbasierten Wärmetransformation zu untersuchen.

### 4.2.1 Mix-IT-MOF

Die rein wässrige Synthese eines *Mixed-Linker*-Al-MOFs mit TDC und IPA wurde testweise an einem System mit einem Linkerverhältnis von 1:1 durchgeführt. Die entsprechenden Carbonsäuren wurden vorgelegt und mit zwei eq. NaOH deprotoniert. Als Al-Quelle wurden zwei wässrige Lösungen von AlCl<sub>3</sub> und NaAlO<sub>2</sub> in einem molaren Verhältnis von 3:1 zu der Linkerlösung hinzugegeben und anschließend für 24 h bzw. 48 h zum Rückfluss erhitzt.

Die Produkte wurden als weiße Feststoffe erhalten, das Produkt der 24 h Synthese zeigt keine Kristallinität, wohingegen der 48 h-Ansatz eindeutige Reflexe der simulierten Referenzen von CAU-23 und CAU-10-H besitzt (Abbildung 46).

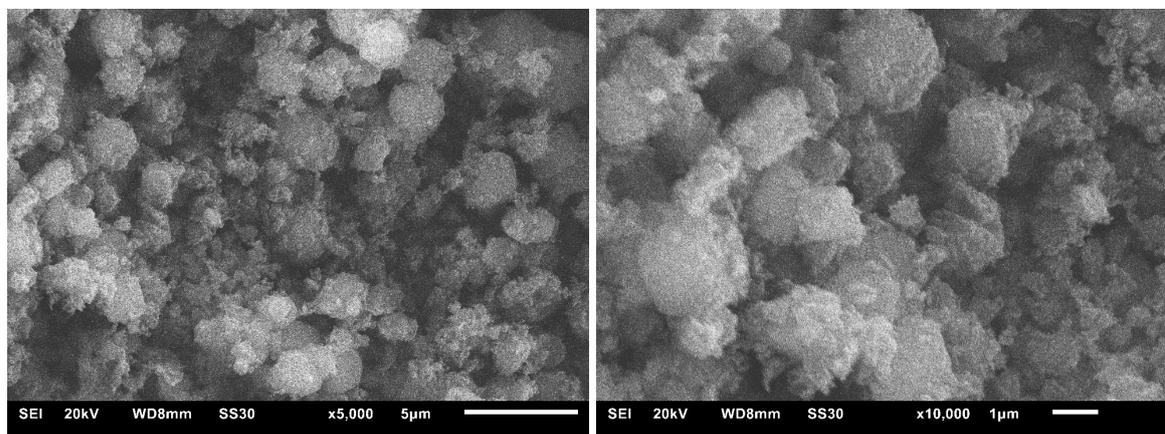
Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit ist eine generelle Unterscheidung, ob eine *Mixed-Linker*- oder eine *Mixed*-Phase vorliegt, nicht möglich. Lediglich der charakteristische Reflex von CAU-10-H bei 15 °2 Theta ist eindeutig im hergestellten Produkt des 48 h-Ansatzes zu erkennen. Eine Synthesezeit von 24 h ist für eine Umsetzung der Edukte zu dem gewünschten MOF nicht ausreichend.



**Abbildung 46** PXRDs von hergestellten Mix-IT-Ansätzen. Als Referenz sind die simulierten Diffraktogramme von CAU-23 (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820)<sup>63</sup> und CAU-10-H (CSD-Refcode: OQOBUT; CCDC 1454066)<sup>65</sup> aufgetragen.

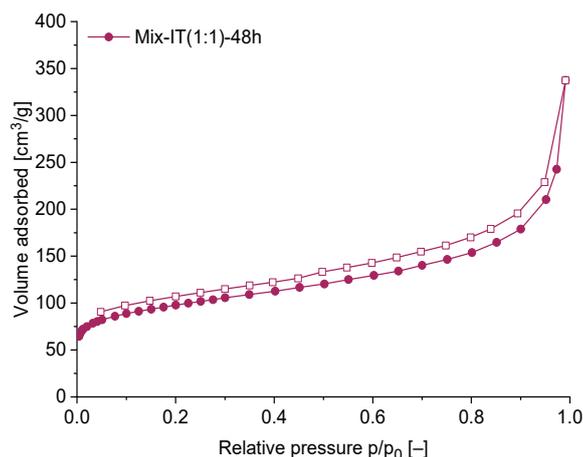
Durch die Bildung des Netzwerkes fehlen in dem aufgenommenen IR-Spektrum von Mix-IT(1:1)-48h die charakteristischen Carbonsäureschwingungen von H<sub>2</sub>TDC und H<sub>2</sub>IPA, dafür sind charakteristische Carboxylatschwingungen bei  $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1567 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1413 cm<sup>-1</sup> und  $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{COO}^-}$  746 cm<sup>-1</sup> im Produkt vorhanden (Abbildung 88).<sup>147</sup>

Aufgenommene REM-Bilder zeigen, dass das hergestellte Produkt keine charakteristische Mikrokristallmorphologie aufweist und zur Aggregation einzelner Partikel neigt (Abbildung 47).



**Abbildung 47** Beispielhafte REM-Aufnahmen von Mix-IT(1:1)-48h.

Für das hergestellte Produkt ergibt sich eine BET-Oberfläche von 355 m<sup>2</sup>/g, welche aus einer aufgenommenen N<sub>2</sub>-Sorptionsisotherme bestimmt wurde (Abbildung 48). Die erhaltene BET-Oberfläche liegt weit unter den Literaturwerten von CAU-23 (1250 m<sup>2</sup>/g)<sup>63</sup> und CAU-10-H (635 m<sup>2</sup>/g)<sup>60,75,148</sup> und zeigt, dass die gewählte Synthesemethode nicht geeignet war, für die Synthese eines hochporösen MOFs. Aus diesem Grund ist Mix-IT(1:1)-48h ungeeignet für sorptionsbasierte Anwendungen.



**Abbildung 48**  $N_2$ -Sorptionisotherme von Mix-IT(1:1)-48h bei 77 K. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

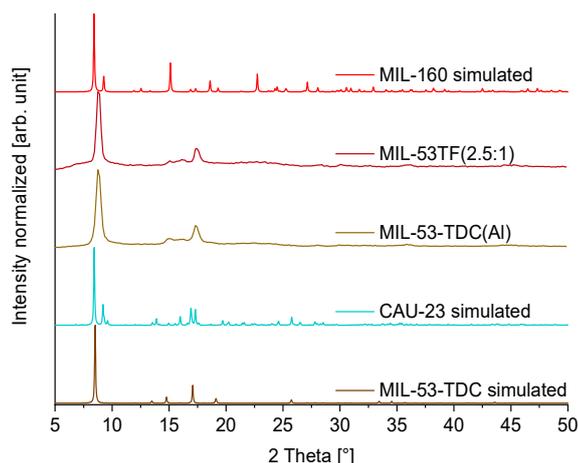
#### 4.2.2 MIL-53TF

In diesem Kapitel wurde die gezielte Ausbildung eines *trans*-verknüpften *Mixed-Linker*-MOFs auf Basis des literaturbekannten MIL-53-TDC durchgeführt, unter der Verwendung von TDC und FDC als Linker.

Im Vergleich zu der in Kapitel 3.2 durchgeführten Synthesen wurde als Lösungsmittel ein DMF/Wasser-Gemisch verwendet, da MIL-53-TDC nur unter der Zugabe von DMF entsteht. Das polymorphe CAU-23 wird dagegen in einer rein wässrigen Synthese gebildet. Zusätzlich wurde auf die Zugabe von NaOH verzichtet, da beide verwendeten Linker in dem eingesetzten Lösungsmittelgemisch löslich waren.<sup>62,63</sup>

Im Vergleich zu den in Kapitel 3.2 hergestellten Kompositen, wurde die Synthese adaptiert. Zunächst wurde das Linkergemisch in DMF gelöst und anschließend wässrige Lösungen von  $AlCl_3$  und  $NaAlO_2$  (molares Verhältnis 3:1) zu der Linkerlösung hinzugegeben. Die Reaktion erfolgte anschließend unter Rückfluss für 24 h. Die Synthese wurde für reines MIL-53-TDC (nur TDC als Linker) und für ein 1:1 Linkergemisch aus TDC und FDC durchgeführt. Das bestimmte TDC:FDC-Linkerverhältnis von 2.5:1 des *Mixed-Linker*-Produktes im Auflösungs-NMR, zeigt einen deutlich größeren Anteil von TDC in dem Produkt (Abbildung 92). Dies kann gegebenenfalls auf die unterschiedliche Struktur der beiden Ausgangs-MOFs (MIL-53-TDC: *trans*, MIL-160: *cis*) zurückgeführt werden.

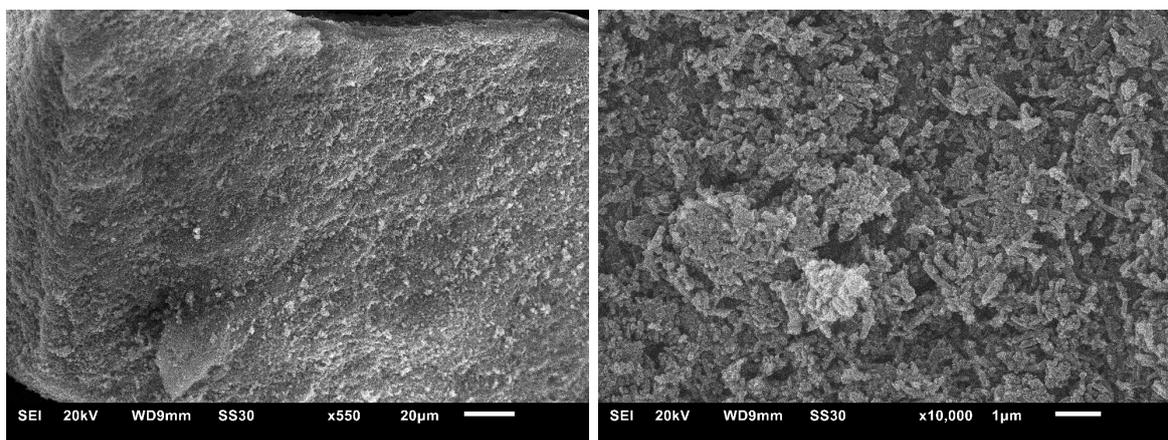
Aufgenommene PXRDs der hergestellten Produkte weisen große Ähnlichkeiten zu dem simulierten Diffraktogramm von MIL-53-TDC auf. Eindeutige Reflexe möglicher Phasen von CAU-23 und MIL-160 sind hingegen nicht vorhanden (Abbildung 49).



**Abbildung 49** PXRDs von MIL-53-TDC und *Mixed-Linker*-MIL-53TF(2.5:1). Als Referenz sind die simulierten Diffraktogramme von CAU-23 (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820),<sup>11</sup> MIL-160 (CSD-Refcode: PIBZOS; CCDC 1828694)<sup>144</sup> und MIL-53-TDC (erhalten von Serre und Mitarbeitern) aufgetragen.

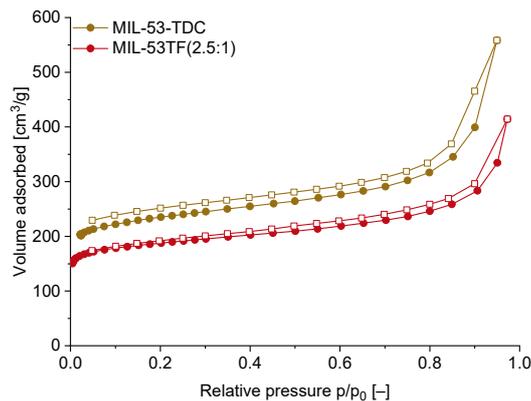
Aufgenommene IR-Spektren der beiden hergestellten MOFs zeigen im Vergleich zu den Eduktspektren von H<sub>2</sub>TDC und H<sub>2</sub>FDC keine charakteristischen Banden für Carbonsäuregruppen. Dagegen sind charakteristische Banden für Carboxylatgruppen und für koordiniertes Aluminium bei  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1591 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1415 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{COO}^-}$  777 cm<sup>-1</sup> und  $\nu(\text{Al}-\text{O})$  575 cm<sup>-1</sup> in den Spektren vorhanden (Abbildung 90).<sup>147</sup>

Aufgenommene REM-Bilder zeigen, dass die hergestellten Produkte keine charakteristische Mikrokristallmorphologie aufweisen und zur Aggregation einzelner Partikel neigen (Abbildung 50).



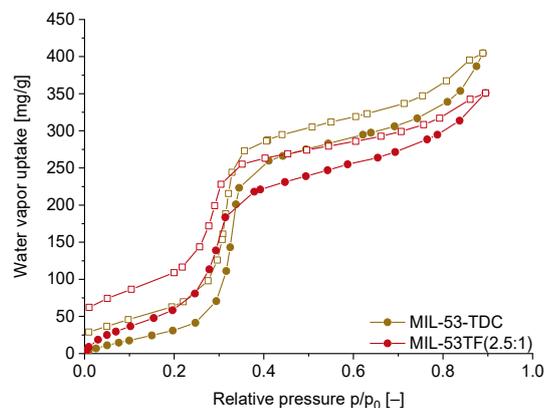
**Abbildung 50** REM-Aufnahmen von MIL-53-TDC (links) und MIL-53TF(2.5:1) (rechts).

Für die hergestellten Produkte ergeben sich aus aufgenommenen N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen 892 m<sup>2</sup>/g (MIL-53-TDC) und 719 m<sup>2</sup>/g (MIL-53-TF(2.5:1)). Der Literaturwert für MIL-53-TDC liegt bei 1150 m<sup>2</sup>/g und ist damit deutlich höher als die erreichten Werte. Tschense *et al.* führten hierbei allerdings eine Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Edukten, Aufreinigung und Aktivierung durch.<sup>62,69</sup>



**Abbildung 51** N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen von MIL-53-TDC und MIL-53TF(2.5:1) bei 77 K. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

Der Effekt der Einbringung eines weiteren Linkermoleküls auf die resultierende Hydrophilie des entstandenen *Mixed-Linker*-MOFs wurde durch die Aufnahme von H<sub>2</sub>O-Sorptionisothermen untersucht (Abbildung 52). Die Kurvenverläufe der aufgenommenen Isothermen ähneln sich, wobei MIL-53TF(2.5:1) bereits eine geringfügige Aufnahme ab einem niedrigeren relativen Druck von  $p/p_0 = 0.0$  aufweist. Der steile S-förmige Anstieg ist bei dem *Mixed-Linker*-MOF leicht zu einem niedrigeren relativen Druck verschoben, was für eine geringfügige Erhöhung der Hydrophilie steht. Allerdings ist die Aufnahmekapazität nach dem Aufnahmeschritt und die Gesamtaufnahme von MIL-53TF(2.5:1) (221 mg/g bei 0.39  $p/p_0$  und 351 mg/g bei 0.89  $p/p_0$ ) deutlich niedriger als bei dem *Single-Linker*-MIL-53-TDC (260 mg/g bei 0.41  $p/p_0$  und 405 mg/g bei 0.89  $p/p_0$ ).



**Abbildung 52** H<sub>2</sub>O-Sorptionisothermen von MIL-53-TDC und MIL-53TF(2.5:1) bei 293 K. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

Analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 3.2, wurde für diesen Ansatz auch eine Ausbildung mehrerer Phasen nebeneinander erwartet. Dies kann allerdings durch die gemessenen H<sub>2</sub>O-Sorptionisothermen nicht bestätigt werden. MIL-53TF(2.5:1) weist dagegen eine frühere Aufnahme aber auch deutlichere Hysterese auf. Zusätzlich konnte das MOF in der Desorption nicht vollständig desorbiert werden. Aus diesen Gründen ist das Material ungeeignet für den Einsatz in der Wärmetransformation.

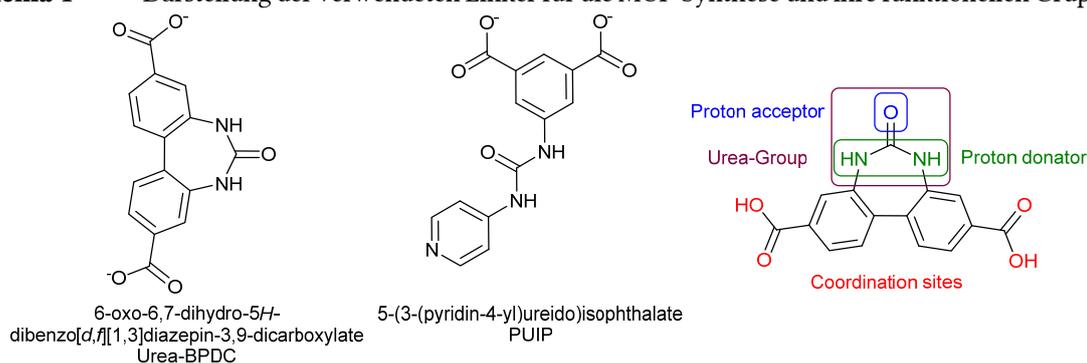
### 4.3 Synthese von Harnstoff-modifizierten MOFs

Die Einbringung funktioneller Gruppen kann die Eigenschaften der herzustellenden MOFs gezielt verändern und somit für die Anwendung in bestimmten Gebieten optimiert werden. Ein Beispiel für eine funktionelle Gruppe ist die Harnstoffgruppe (R-NH-CO-NH-R), welche aufgrund der potenziellen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, interessant für die Anwendung als Friedel-Crafts-Katalysator oder in der Abgasreinigung durch Wechselwirkungen mit schädlichen Gasen, wie z. B. SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ist.<sup>149,150</sup>

In diesem Kapitel werden die Synthesen der verwendeten Linker, Urea-BPDC (4.3.1 und 4.3.2) und PUIP (4.3.3), und die jeweilige Darstellung von verschiedenen MOFs (UiO-67-Urea, Zn(Urea-BPDC)-X und Cu/Zn-PUIP) vorgestellt (Schema 1).

Als weiterer Linker wurde PUIP entwickelt, der im Gegensatz zu Urea-BPDC die Harnstoffgruppe in der Nebenkette besitzt. Zudem besitzt PUIP eine weitere Koordinationsstelle an dem Stickstoffatom des Pyridins.

**Schema 1** Darstellung der verwendeten Linker für die MOF-Synthese und ihre funktionellen Gruppen.



Urea-BPDC-H<sub>2</sub> wurde nach einer Synthesemethode von Glomb *et al.* hergestellt, die Synthesemethode wurde jedoch adaptiert, indem konz. HNO<sub>3</sub> zu einer Lösung von (Me)<sub>2</sub>BPDC in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugetropft wurde.<sup>150,151</sup>

Das Ziel war es, die Arbeiten von Glomb *et al.* zu reproduzieren und mit einem weiteren Co-Liganden fortzuführen. Des Weiteren sollte Urea-BPDC für die Synthese von modifiziertem UiO-67 evaluiert werden.

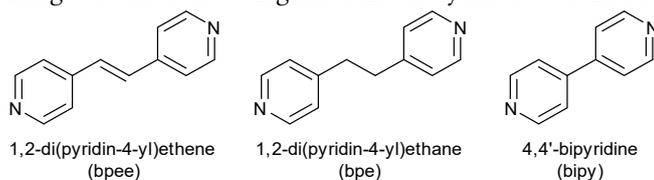
#### 4.3.1 Zn-Urea-BPDC

Die Synthese von MOFs basierend auf Zn<sup>2+</sup> und Urea-BPDC wurde bereits 2017 von Glomb *et al.* für verschiedene Lösungsmittel und mit verschiedenen Co-Liganden beschrieben.<sup>150</sup> Hierbei wurde festgestellt, dass ein 3D-Netzwerk mit der Formel 3D-[Zn<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(Urea-BPDC)<sub>3</sub>] bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel ohne Verwendung von Co-Liganden entsteht. Wird Diethylformamid (DEF) anstelle von DMF

verwendet, wird ein 2D-Netzwerk mit der Formel  $[\text{Zn}_2(\text{Urea-BPDC})_2(\text{DEF})_2 \cdot 2.5\text{DEF}]$  erhalten. Die Zugabe der Co-Liganden 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (bpe) bzw. 4,4'-Bipyridin (bipy) bewirkte eine Verknüpfung zu einem 3D-Netzwerk mit der Formel  $[\text{Zn}_2(\text{Urea-BPDC})_2(\text{X})]$  mit  $\text{X} = \text{bpe}$  oder  $\text{bipy}$ .<sup>150</sup>

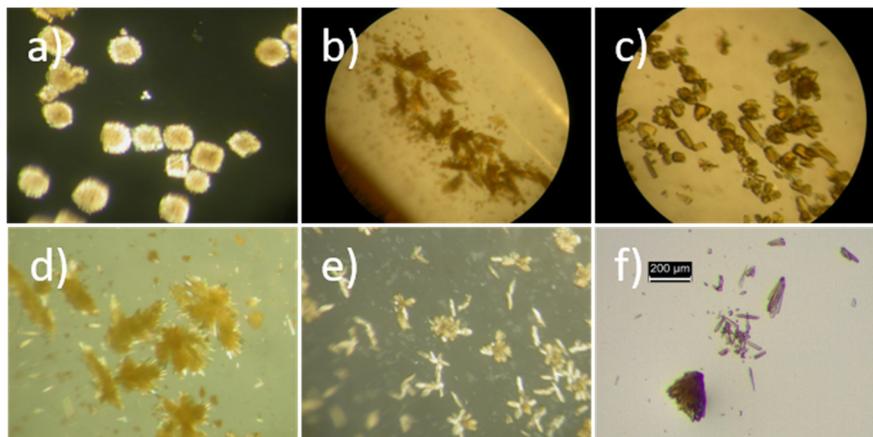
Die Ergebnisse von Glomb *et al.* wurden im Folgenden reproduziert und auf den Co-Liganden 1,2-Bis(4-pyridyl)ethen (bpee) übertragen (Schema 2).<sup>150</sup> Hierzu wurden die Bedingungen (wie z. B. Eduktverhältnisse, Lösungsmittel und Reaktionszeiten) optimiert.

**Schema 2** Darstellung verwendeter Co-Liganden in der Synthese von Zn-MOFs mit Urea-BPDC.



Die Synthese erfolgte analog zu der Arbeit von Glomb *et al.* Das Metallsalz, der Linker und der eventuelle Co-Ligand wurden zunächst in einem Pyrex®-Röhrchen vorgelegt und in DEF dispergiert. Die Suspension wurde anschließend mit Ultraschall behandelt und in einem vorgeheizten Reaktionsofen für mehrere Tage gelagert, bis kristallförmige Produkte erkennbar waren.<sup>150</sup>

Für alle Ansätze wurden kristalline Produkte erhalten, welche jedoch aus verwachsenen Kristallen bestanden und somit nicht für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 53).

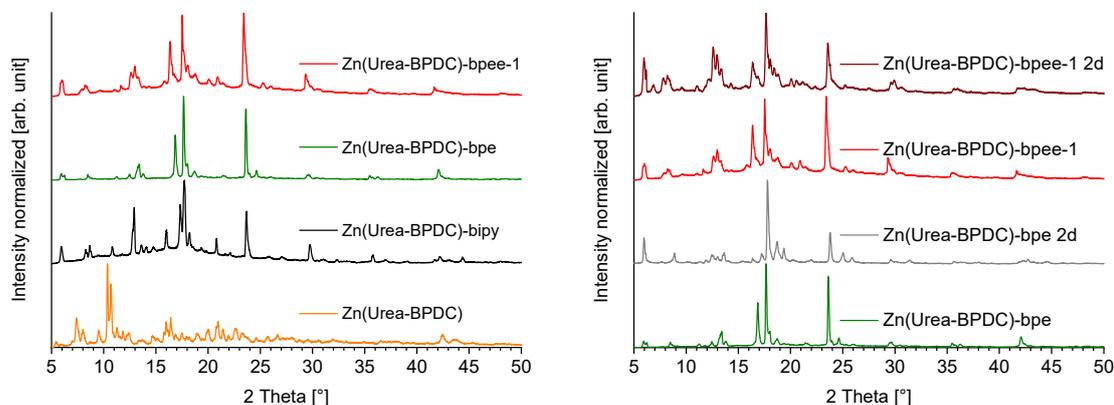


**Abbildung 53** Fotografien verschiedener Kristallansätze mit unterschiedlichen Co-Liganden und Synthesebedingungen. a)  $\text{Zn}(\text{Urea-BPDC})$ ; b)  $\text{Zn}(\text{Urea-BPDC})\text{-bpe}$ ; c)  $\text{Zn}(\text{Urea-BPDC})\text{-bipy}$ ; d – f)  $\text{Zn}(\text{Urea-BPDC})\text{-bpee}$  (mit variierten Reaktionsbedingungen).

Während  $\text{Zn}(\text{Urea-BPDC})$  (a) ohne Co-Ligand hergestellt wurde, wurde bei den restlichen Synthesen bpe (b), bipy (c) und bpee hinzugegeben (d – f). Die reproduzierten Produkte (a-c) ähnelten den erhaltenen Kristallen von Glomb *et al.*<sup>150</sup>

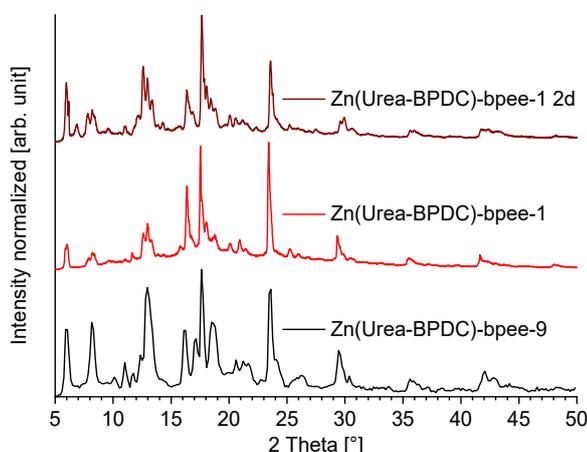
Für die ersten Versuche mit bpee als Co-Ligand wurden die molaren Verhältnisse ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ :Urea-BPDC:bpee von 4:1:2 bis 4:1:4), die Reaktionstemperatur (50 – 80 °C) und die Reaktionszeiten (2 – 7 d) variiert.

In Abbildung 54 (links) sind exemplarisch einige PXRDs der hergestellten Produkte dargestellt. Die Diffraktogramme von  $\text{Zn}(\text{Urea-BPDC})\text{-bpe}$  und  $\text{Zn}(\text{Urea-BPDC})\text{-bpee}$  wiesen einige Gemeinsamkeiten auf, welche auf die ähnliche Struktur der beiden Co-Liganden zurückgeführt werden können. Jedoch zeigte sich, dass sich bei der Lagerung an Luft, die PXRDs der beiden Produkte verändern (Abbildung 54, rechts). Dies kann auf eine Entfernung des Lösungsmittels und der Trocknung des Produktes zurückgeführt werden. Das Lösungsmittel in MOF-Poren kann im PXRD einen Streubeitrag besitzen. Zusätzlich ist es bei flexiblen MOFs möglich, dass durch das eingelagerte Lösungsmittel eine Änderung der Struktur auftritt.<sup>150</sup>



**Abbildung 54** PXRDs von hergestellten Zn-(Urea-BPDC)-MOFs mit und ohne Co-Linker (links). Rechts: Vergleich frisch aktivierter Proben von Zn-(Urea-BPDC)-bpe/-bpee und nach zweitägiger Lagerung.

Der Kristallansatz, der für die versuchte Einkristallstrukturanalyse verwendet wurde, zeigt im aufgenommenen PXRD deutliche Unterschiede in der Intensität einzelner Reflexe zu den vorher gemessenen Produkten der Einkristall-MOF-Synthesen (Abbildung 55).



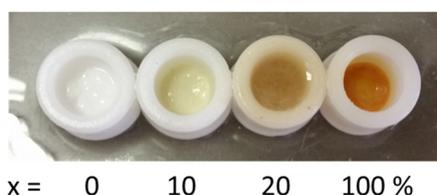
**Abbildung 55** PXRD des Einkristallansatzes von Zn-(Urea-BPDC)-bpee-9, der in der Einkristalldiffraktometrie vermessen wurde.

Bei dem Vergleich der Diffraktogramme fällt eine deutlich Reflexverbreiterung und unterschiedliche Reflexintensitäten bei Zn-(Urea-BPDC)-bpee-9 zu den anderen Proben auf. Eine mögliche Erklärung wäre eine schlechtere Auskristallisation des Produktes, zusätzlich wäre auch das Auftreten weiterer unterschiedlicher kristalliner Phasen denkbar.

### 4.3.2 UiO-67-Urea

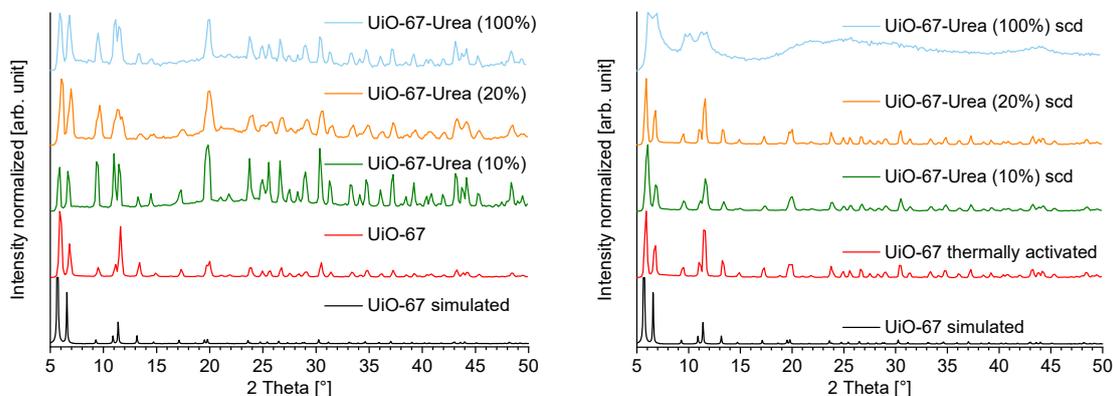
Das literaturbekannte MOF UiO-67 besitzt sehr gute Stabilitäts- und Sorptionseigenschaften. Es besteht aus  $Zr^{4+}$ -Ionen und BPDC-Linkern und wurde bereits 2008 von Lillerud und Mitarbeitern entdeckt.<sup>152</sup>

In diesem Kapitel wird die Synthese von Harnstoff-funktionalisiertem UiO-67 beschrieben. Die Synthese erfolgte hierbei nach der Vorschrift von Schaate *et al.* für die Darstellung von unfunktionalisiertem UiO-67.<sup>153</sup>  $ZrCl_4$ , BPDC, Urea-BPDC (in den gewählten Verhältnissen) und Benzoesäure (BA), als Modulator, wurden in einer Solvothermalsynthese umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde hierbei DMF verwendet. Die hergestellten Produkte wiesen mit zunehmendem Anteil von Urea-BPDC eine stärkere orange Färbung auf (Abbildung 56).<sup>153</sup>



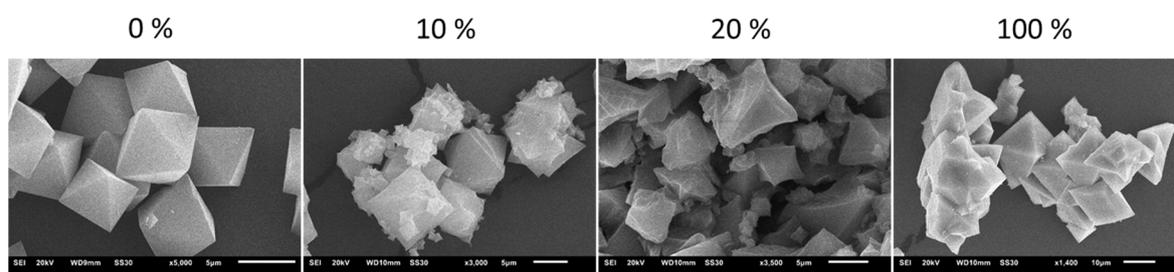
**Abbildung 56** Exemplarische Fotos der hergestellten UiO-67 und *Mixed-Linker*-UiO-67-Urea-Produkte mit unterschiedlichem Anteil von Urea-BPDC.

Aus der Mutterlösung entnommene Proben wurden anschließend pulverdiffraktometrisch untersucht und mit einem simulierten Diffraktogramm von UiO-67 verglichen. Hierbei zeigten alle hergestellten Produkte eine hohe Übereinstimmung, weshalb von einer erfolgreichen Synthese von UiO-67 ausgegangen werden kann (Abbildung 57, links).



**Abbildung 57** PXRDs von UiO-67 und *Mixed-Linker*-UiO-67-Urea-MOFs. Links: wie synthetisiert; Rechts: nach Aufreinigung und Aktivierung. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von UiO-67 aufgetragen (CSD-Refcode: WIZMAV; CCDC 960486).<sup>154</sup>

Die hergestellten Produkte wurden anschließend aufgereinigt und überkritisch mit CO<sub>2</sub> getrocknet, bis auf UiO-67, welches thermisch aktiviert wurde. Im Anschluss aufgenommene PXRDs zeigten, dass die Struktur des reinen UiO-67-Urea (100%) durch die durchgeführte Aufreinigung und Trocknung zerstört wurde. Die hergestellten *Mixed-Linker*-MOFs zeigten weiterhin eine hohe Übereinstimmung mit der simulierten Referenz. Aufgenommene REM-Aufnahmen der hergestellten Produkte zeigen für UiO-67 die literaturbekannte oktaedrische Form der Kristalle, mit zunehmenden Anteil des funktionalisierten Urea-BPDC werden die Kanten der weiterhin erkennbaren Oktaeder jedoch unregelmäßiger. Für das reine UiO-67-Urea zeigen sich dagegen ausgeprägte Kanten und oktaedrische Kristalle, die jedoch stark verwachsen vorliegen.



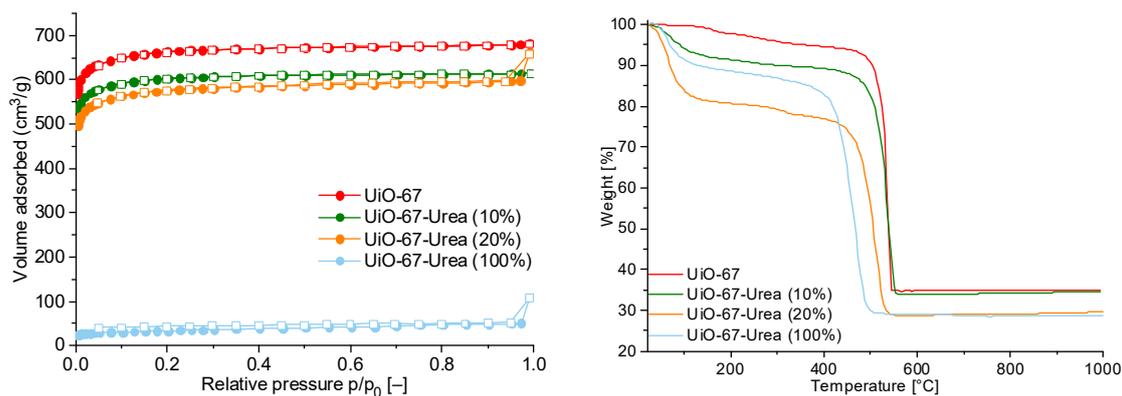
**Abbildung 58** Beispielhafte REM-Aufnahmen der hergestellten UiO-67- und *Mixed-Linker*-UiO-67-Urea MOFs.

Die hergestellten UiO-67- und *Mixed-Linker*-UiO-67-Urea-MOFs weisen eine permanente Porosität auf und besitzen BET-Oberflächen im Bereich zwischen 2299 – 2660 m<sup>2</sup>/g (Tabelle 4 und Abbildung 59). Das hergestellte UiO-67-Urea (100%) besitzt eine Oberfläche von 119 m<sup>2</sup>/g und entspricht damit der Vermutung, dass das Produkt durch die durchgeführte Aufreinigung und Aktivierung die Struktur verloren hat. Der Literaturwert für die BET-Oberfläche von UiO-67 beträgt 3000 m<sup>2</sup>/g, die Produkte weisen demnach eine geringfügig niedrigere Oberfläche auf.<sup>152,153</sup> Eine abnehmende Oberfläche für *Mixed-Linker*-MOFs wird erwartet, da durch die zunehmende Einbringung der funktionellen Gruppe in die Pore und die geringfügig höhere Masse des funktionellen Linkers die BET-Oberfläche verringert wird.

**Tabelle 4** Sorptionseigenschaften der hergestellten UiO-67 und *Mixed-Linker*-UiO-67-Urea-MOFs und bestimmten Linkerfehlstellen sowie Strukturformeln der hergestellten Produkte.

Verbindung	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g] (p/p <sub>0</sub> =0.90)
UiO-67	2660	1.05
UiO-67-Urea (10%)	2426	0.95
UiO-67-Urea (20%)	2299	0.92
UiO-67-Urea (100%)	119	0.07

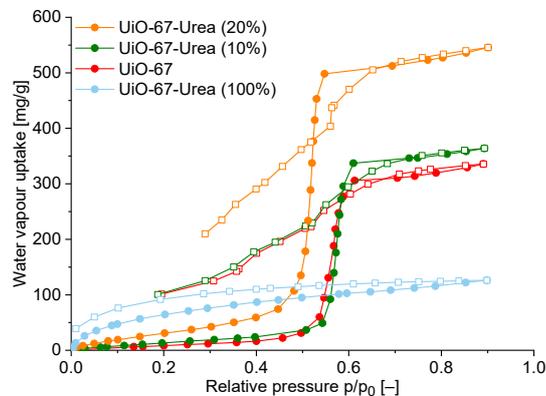
Die Sorptionseigenschaften wurden anhand aufgenommener  $N_2$ -Sorptionisothermen bei 77 K bestimmt. Die Temperaturstabilität wurde durch aufgenommene TGAs bestimmt (Abbildung 59, rechts). Bis etwa 100 °C findet die Abgabe von Lösungsmittel bzw. adsorbiertes Wasser statt. Im Fall von UiO-67-Urea (20%) befand sich noch mehr Lösungsmittel in den Poren des MOFs. Abhängig von dem Urea-BPDC-Anteils findet dann anschließend die Zersetzung des MOFs statt. UiO-67-Urea (100%) zersetzte sich bereits ab ca. 420 °C, UiO-67-Urea (20%) ab ca. 460 °C und UiO-67-Urea (10%) sowie UiO-67 erst ab ca. 500 °C, was auf eine geringere Stabilität des Harnstoff-Linkers zurückzuführen ist.



**Abbildung 59**  $N_2$ -Sorptionisothermen bei 77 K (links) und aufgenommene TGAs im Temperaturbereich von 20 – 1000 °C (rechts) von hergestellten UiO-67- und funktionalisierten UiO-67-MOFs. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

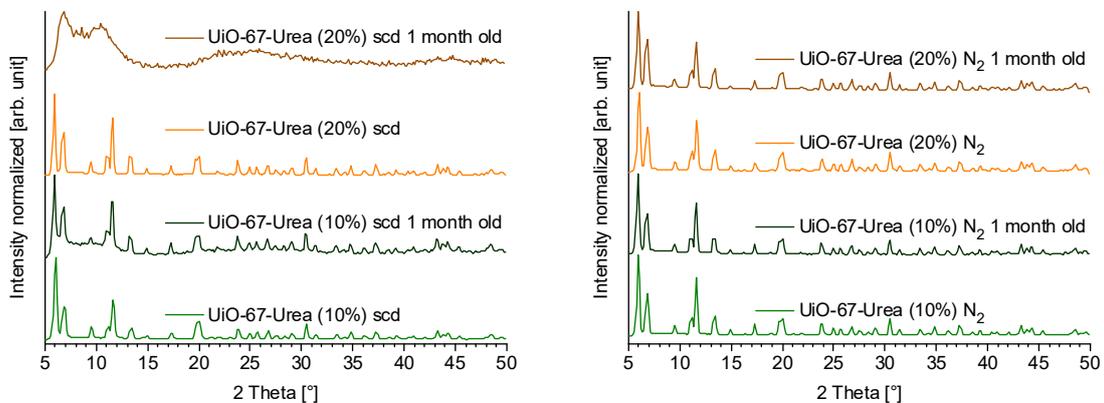
Für die eingebrachte Harnstofffunktionalität wurde eine deutliche Änderung der Sorptionseigenschaften bei unterschiedlichen Gasen erwartet, so sollte z. B. die Hydrophilie durch die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen deutlich erhöht werden. Die  $H_2O$ -Sorptionisothermen der hergestellten Produkte zeigen, dass insbesondere bei UiO-67-Urea (20%) eine deutliche Verschiebung der Wasseraufnahme zu niedrigeren relativen Drücken und dementsprechend eine höhere relative Hydrophilie des MOFs erreicht wurde. Die Wasseraufnahme findet in einer steilen S-förmigen Kurve bei ca. 0,51  $p/p_0$  statt, im Vergleich zu dem reinen UiO-67 bei ca. 0,58  $p/p_0$ . Der Effekt der früheren Aufnahme von funktionalisiertem UiO-67-Urea ist bei UiO-67-Urea (10%) nicht zu erkennen, die Probe weist jedoch im Vergleich zu dem unfunktionalisiertem MOF eine deutlich erhöhte Aufnahme auf (UiO-67-Urea (10%): 364 mg/g bei 0,89  $p/p_0$ ; UiO-67: 336 mg/g bei 0,89  $p/p_0$ ; Lit.: 293 mg/g bei 0,90  $p/p_0$ ).<sup>155</sup> UiO-67-Urea (20%) zeigt zusätzlich auch die höchste Aufnahme mit 545 mg/g bei 0,90  $p/p_0$ . UiO-67-Urea (100%) zeigt keine signifikante Wasseraufnahme (126 mg/g bei 0,90  $p/p_0$ ), wobei die Aufnahme bereits bei 0,0  $p/p_0$  beginnt.

Allerdings schneiden die Desorptionskurven von UiO-67 und der beiden *Mixed-Linker*-MOFs die Adsorptionskurve und zeigen eine sehr große Hysterese, was für eine Zersetzung der MOF-Struktur bei der Desorption des Wassers spricht.



**Abbildung 60** H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von hergestellten UiO-67- und funktionalisierten UiO-67-Urea-MOFs bei 293 K. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

Des Weiteren zeigte sich, dass die gelagerten *Mixed-Linker*-MOFs innerhalb eines Monats deutlich an Kristallinität verloren haben. UiO-67-Urea (20%) war nahezu unkristallin bzw. es wies einen großen amorphen Untergrund auf (vgl. Abbildung 61). Die separat gelagerten Proben, die für die N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen verwendet wurden, zeigen dagegen diesen Verlust der Kristallinität nicht.



**Abbildung 61** PXRDs von *Mixed-Linker*-UiO-67-Urea nach Aktivierung und nach einmonatiger Lagerung. Links: gelagerte Probe; Rechts: abgefüllte Sorptionsprobe.

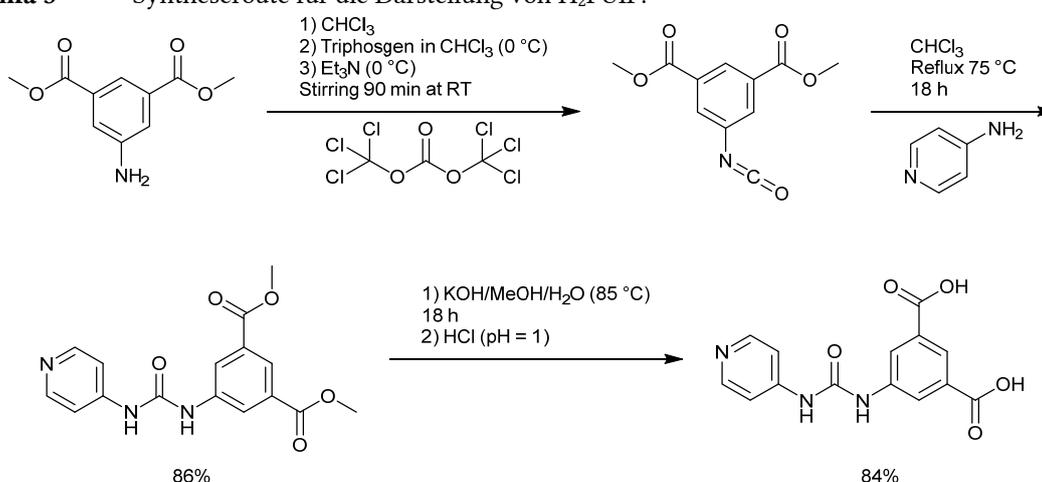
Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der Kristallinität ist, dass sich die Proben unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit, wie in den Wassersorptionsmessungen, zersetzt haben. Die Proben der N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen wurden hingegen vor und nach der Messung evakuiert, weshalb hier eine Zersetzung möglicherweise verzögert wurde.

Während der experimentellen Arbeiten zu diesem Projekt wurde eine Publikation von Das *et al.* veröffentlicht, die eine erfolgreiche Synthese eines vollständig funktionalisierten UiO-67-Urea beschreibt.<sup>156</sup> Aus diesem Grund wurde dieses Projekt nicht weiterverfolgt.

### 4.3.3 Synthese von H<sub>2</sub>PUIP und durchgeführte MOF-Experimente

Die Verbindung 5-(3-(Pyridin-4-yl)ureido)isophthalsäure (H<sub>2</sub>PUIP) wurde in einer dreistufigen Synthese dargestellt (Schema 3). Die Synthese wurde dabei in Anlehnung an Arbeiten von Glomb *et al.* und Yamanaka *et al.* durchgeführt.<sup>150,157,158</sup> Zur Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde das veresterte Dimethyl-5-aminoisophthalat verwendet. Dieses wird zunächst mit Triphosgen zu dem intermediären Isocyanat umgesetzt und anschließend durch eine *in situ*-Reaktion mit 4-Aminopyridin zum Me<sub>2</sub>PUIP umgesetzt. H<sub>2</sub>PUIP wurde durch eine basische Verseifung in einem Methanol/Wasser-Gemisch mit KOH und anschließendem Ansäuern erhalten.

**Schema 3** Syntheseroute für die Darstellung von H<sub>2</sub>PUIP.

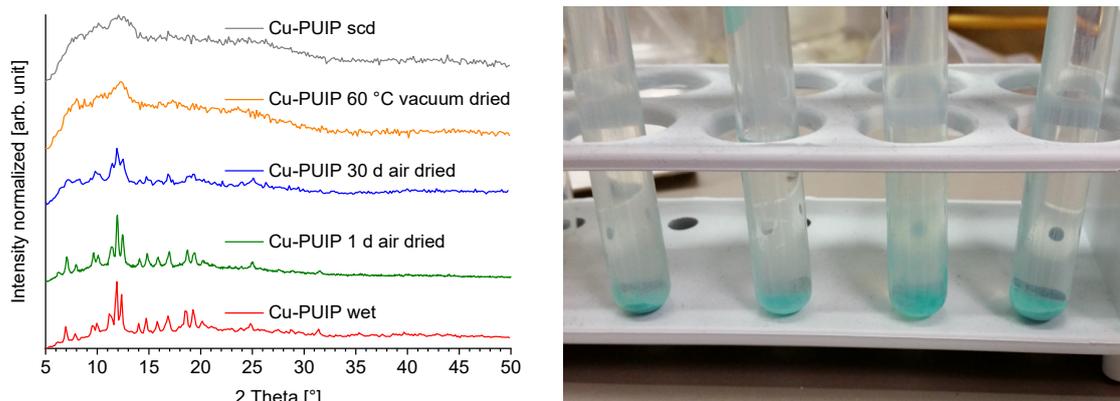


Die Synthese von MOFs basierend auf dem V-förmigen Linker H<sub>2</sub>PUIP wurde mit Cu<sup>2+</sup>- und Zn<sup>2+</sup>-Ionen untersucht, da diese in der Literatur häufig für die Synthese von Harnstoffhaltigen MOFs verwendet wurden.<sup>159–161</sup> Das Ziel war die Synthese von Harnstoff-funktionalisierten MOFs, die sich für die Anwendung in der Gassorption oder der Katalyse eignen.<sup>149,150</sup>

Die Synthese für die Darstellung von Cu-MOFs wurde mit Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durchgeführt. Die weiteren Reaktionsparameter, wie Lösungsmittel, Konzentration, Verhältnisse der einzelnen Edukte und Reaktionstemperatur wurden variiert, sowie etwaige Additive (Säuren) hinzugegeben. Für alle Synthesen wurden mikrokristalline Pulver erhalten werden (s. Tabelle 18).

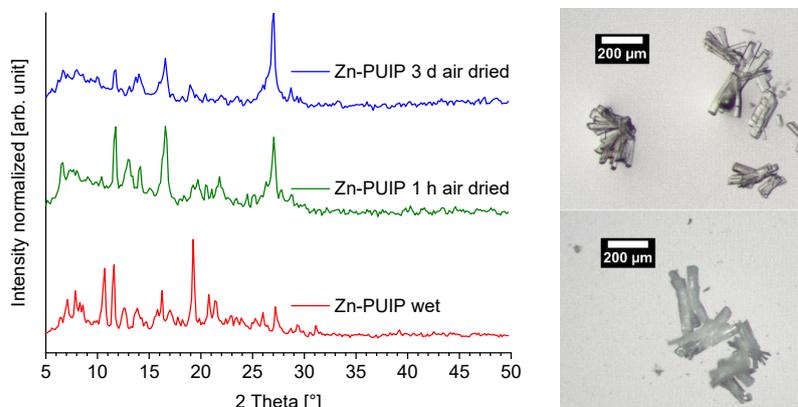
Die Produkte wurden durch PXRD charakterisiert. Die aufgenommenen Diffraktogramme zeigten, dass die entstandenen Produkte aus der Mutterlauge kristallin waren und eindeutige Reflexe aufwiesen. Es zeigte sich jedoch, dass mit zunehmender Trocknungszeit an der Luft bzw. durch aktive Trocknung (Vakuum, Temperatur und überkritischem CO<sub>2</sub>)

die Kristallinität abnahm und teils zu einer Zerstörung des Netzwerks führte (Abbildung 62).



**Abbildung 62** Links: Exemplarische PXRDS eines Produktes einer Cu-PUIP-Synthese nach unterschiedlichen Aufreinigungs- und Aktivierungsschritten. Rechts: Fotografien einiger Produkte der Cu-PUIP-Synthesen.

Aufgrund der Instabilität der Produkte mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen wurden Synthesen mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass große einkristalline Produkte erhalten wurden. Allerdings zeigte sich eine noch geringere Stabilität der erhaltenen Produkte gegenüber Trocknung als bei Cu-PUIP-Produkten. Die durchsichtigen farblosen Kristalle wurden nach kurzer Zeit trüb und wiesen eine rissige Oberfläche auf. Die Veränderung der Kristallinität ist auch in aufgenommenen PXRDS der Produkte ersichtlich (Abbildung 63).



**Abbildung 63** Links: Exemplarische PXRDS eines Produktes einer Zn-PUIP-Synthese nach unterschiedlichen Trocknungszeiten. Rechts: Fotografien eines Produktes der Zn-PUIP-Synthesen in Mutterlösung (oben) und nach dem Austrocknen (unten).

Aufgrund der Instabilität der hergestellten Produkte wurden keine weiteren MOF-Synthesen mit  $\text{H}_2\text{PUIP}$  durchgeführt.

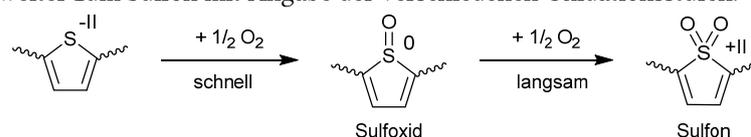
#### 4.4 Synthese von schwefelhaltigen MOFs in verschiedenen Oxidationsstufen

Eine weitere Möglichkeit die Hydrophilie von MOFs einzustellen ist, neben der *Mixed-Linker*-Strategie oder der Verwendung von speziell hergestellten funktionalisierten

Linkern, die *pre*- oder *post*-synthetische Modifikation der verwendeten Linker. In diesem Kapitel wird die Oxidation des TDC-Linkers zum Sulfoxid bzw. zum Sulfon untersucht. Das Ziel war es oxidierte Derivate von den polymorphen MIL-53-TDC und CAU-23 zu erhalten. Die schrittweise Oxidation sollte hierbei eine eindeutige Änderung der Hydrophilie und der daraus resultierenden Wassersorptionseigenschaften der hergestellten Produkte bewirken.

Bei der gezielten Oxidation von Thiophen-Derivaten besitzen die Oxidationsschritte unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Während die Oxidation von Thiophenderivaten zu den entsprechenden Sulfoxiden schnell abläuft, findet die weitere Oxidation zu den Sulfonen langsam statt (Schema 4).<sup>162</sup> Eine gezielte Synthese von Sulfonen ist demnach schwierig und es besteht die Möglichkeit ein Gemisch der verschiedenen Oxidationsstufen herzustellen.

**Schema 4** Schematische Darstellung der schrittweisen Oxidation Thiophen-basierter Verbindungen zum Sulfoxid und weiter zum Sulfon mit Angabe der verschiedenen Oxidationsstufen.



#### 4.4.1 *Pre*-synthetische Modifizierung

Die *pre*-synthetische Oxidation bezeichnet die vorherige Oxidation des Moleküls in die gewünschte Oxidationsstufe, vor dem eigentlichen Einsatz in der Synthese des gewünschten Produktes.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Oxidationen von Thiophen-basierten Molekülen beschrieben.

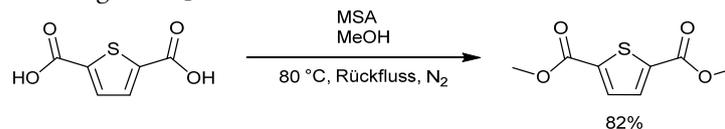
Als Edukte der durchgeführten Oxidationen wurde je nach Reaktionsweg entweder H<sub>2</sub>TDC oder 2,5-Thiophendicarbonsäuredimethylester ((Me)<sub>2</sub>TDC) verwendet, da eine Löslichkeit von H<sub>2</sub>TDC nicht in allen eingesetzten Lösungsmitteln gegeben war.

Ein angefügtes „\*“ zeigt, dass bei der Synthese ein unzureichendes Produkt erhalten wurde.

##### 4.4.1.1 Darstellung von (Me)<sub>2</sub>TDC und durchgeführte Oxidationsreaktionen mit R<sub>2</sub>TDC (R = H; (Me)<sub>2</sub>)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von H<sub>2</sub>TDC in den meisten organischen Lösungsmitteln, die in den meisten durchgeführten Oxidationsrouten verwendet werden, wurde einer Veresterung der Säure nach Butkevich *et al.* durchgeführt (Schema 5).<sup>163</sup>

**Schema 5** Veresterung von H<sub>2</sub>TDC nach Butkevich *et al.*

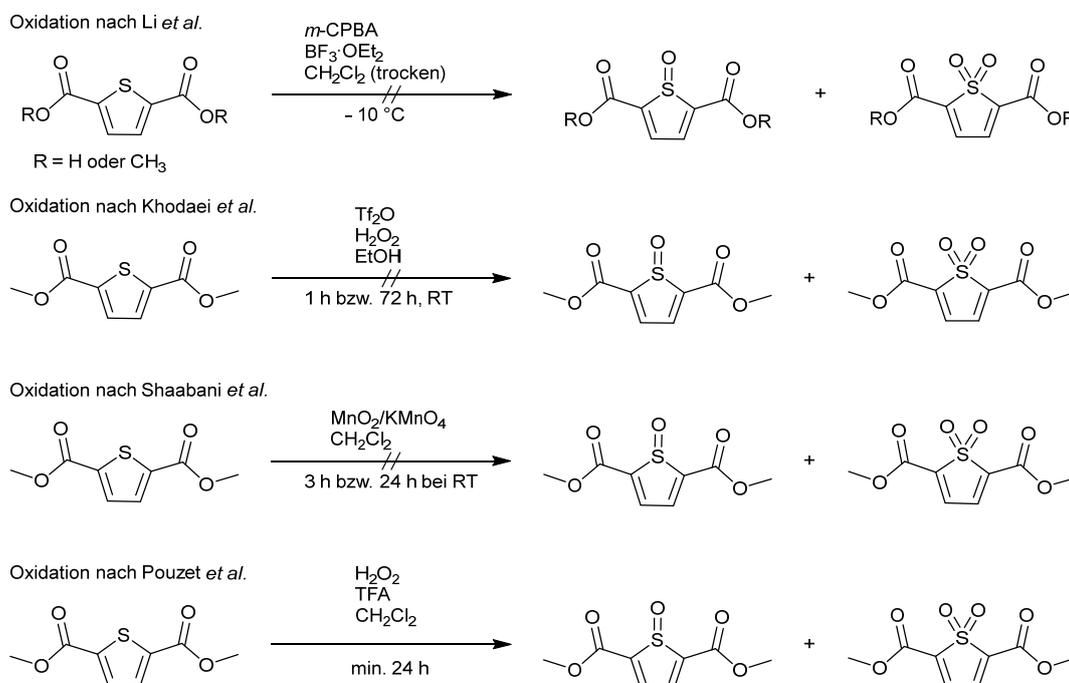


Für die Umsetzung von (Me)<sub>2</sub>TDC wurden unterschiedliche Oxidationsprotokolle aus verschiedenen Veröffentlichungen durchgeführt, um eine geeignete Reaktion zu finden.

Die Oxidationen wurden nach Li *et al.*<sup>164</sup>, Khodaei *et al.*<sup>165</sup>, Shaabani *et al.*<sup>166</sup> und Pouzet *et al.*<sup>167</sup>, durchgeführt. Hierbei unterschieden sich die Oxidationsprotokolle z. B. in dem verwendeten Oxidationsmittel, dem eingesetzten Lösungsmittel, den Reaktionszeiten und weiteren Reaktionsparametern (Schema 6).

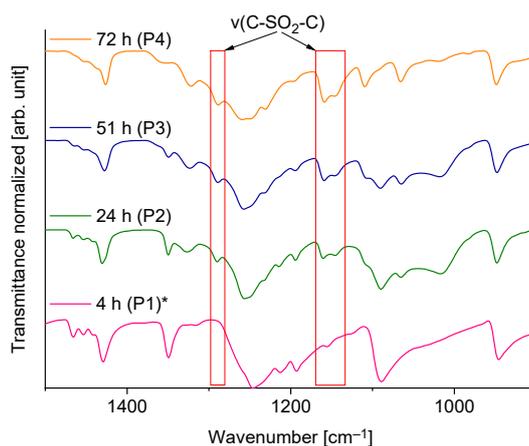
Es wurden verschiedene Oxidationsverfahren durchgeführt. Details zu den einzelnen Synthesen befinden sich in Kapitel 5.4.4.1.

**Schema 6** Durchgeführte Oxidationsreaktionen von (Me)<sub>2</sub>TDC nach unterschiedlichen Protokollen.



Die durchgeführte Reaktion nach Pouzet *et al.* zeigte in den durchgeführten Analysemethoden eine mögliche Bildung von Sulfoxiden bzw. Sulfonen.

IR-Banden bei 1285 cm<sup>-1</sup>, 1159 cm<sup>-1</sup> und 1090 cm<sup>-1</sup>, die mit zunehmender Reaktionszeit stärker wurden, können alle dem Sulfon zugeordnet werden (Abbildung 64). Eine stärkere Bande bei diesen Wellenzahlen impliziert einen höheren Sulfon-Anteil im jeweiligen Produkt.<sup>168</sup>



**Abbildung 64** IR-Spektren der Produkte (Me)<sub>2</sub>TDC (P1)\*, (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (P2) bis (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (P4). Ein angefügtes „\*“ zeigt, dass bei der Synthese ein nicht gewünschtes Produkt erhalten wurde.

Die spätere Hydrolyse der (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>)-Produkte wurde nach verschiedenen Synthesevorschriften durchgeführt, welche jedoch nicht erfolgreich waren.

Durchgeführte MOF-Synthesen mit (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) lieferten keine kristallinen Produkte.

#### 4.4.2 *Post-synthetische Modifizierung*

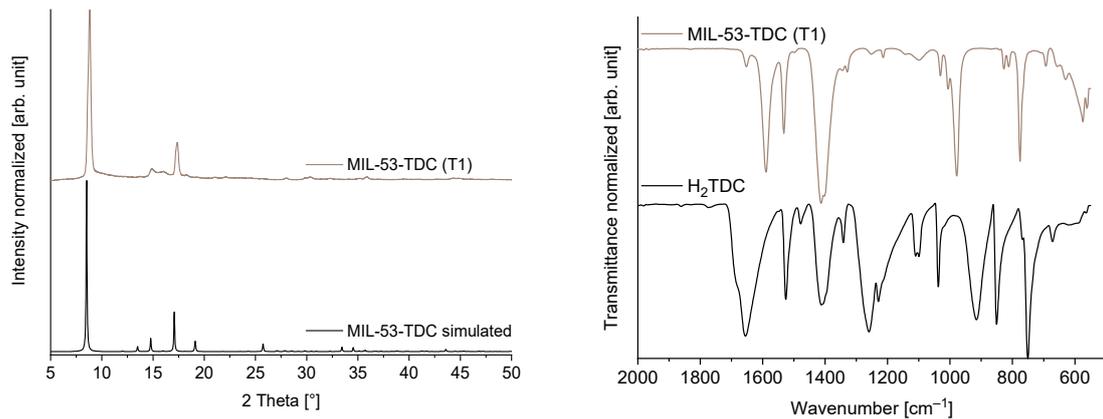
Die *post-synthetische* Oxidation von schwefelhaltigen MOFs wurde an den literaturbekannten MOFs MIL-53-TDC<sup>62</sup> und CAU-23<sup>63</sup> untersucht. Ausgehend von den MOFs wurden Modifizierungsreaktionen durchgeführt. Die Synthese der Ausgangs-MOFs und der durchgeführten Reaktionen ist in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Die Benennung der Produkte folgt dabei dem folgenden Schema: MOF (XY) wobei MOF für die Abkürzung des jeweiligen MOFs steht, X den ersten Buchstaben des Autors der Synthesevorschrift angibt und Y die wievielte Synthese nach dieser Vorschrift angibt. Ein angefügtes „\*“ zeigt, dass bei der Synthese ein nicht gewünschtes Produkt erhalten wurde.

##### 4.4.2.1 *Synthese von MIL-53-TDC*

Die Synthese von MIL-53-TDC erfolgte nach Tannert *et al.* (gekennzeichnet mit T1).<sup>166</sup> Zu einer Lösung von H<sub>2</sub>TDC in DMF wurde eine Lösung von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O in deion. H<sub>2</sub>O gegeben. Die entstandene Suspension wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt.

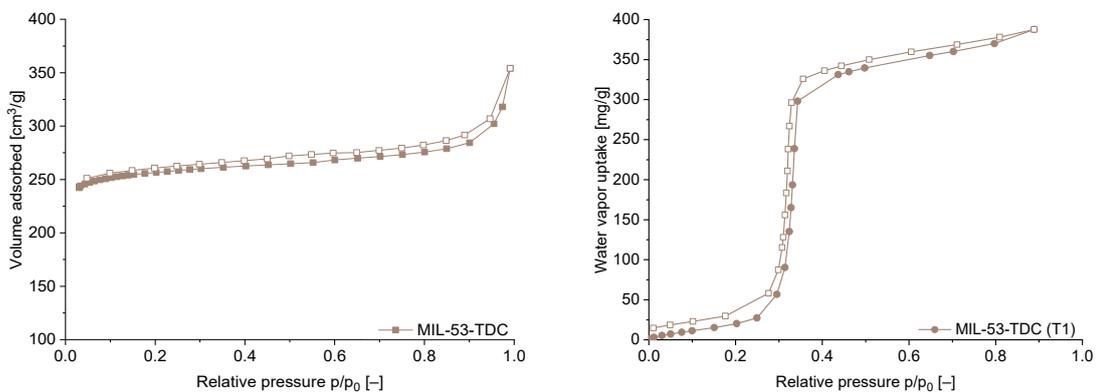
Das Diffraktogramm des weißen Pulvers weist große Übereinstimmungen mit der simulierten Referenz auf, weshalb auf eine erfolgreiche Synthese von MIL-53-TDC geschlossen werden kann (Abbildung 65, links).



**Abbildung 65** Links: Vergleich des aufgenommenen Diffraktogramms von MIL-53-TDC (T1) mit dem simulierten Diffraktogramm von MIL-53-TDC (simuliert aus einer CIF-Datei, welche von Tschense *et al.* bezogen wurde). Rechts: Vergleich des IR-Spektrums von MIL-53-TDC (T1) mit dem von H<sub>2</sub>TDC.

Im Vergleich der IR-Spektren von MIL-53-TDC (T1) und H<sub>2</sub>TDC sind die charakteristischen Banden für die Carboxylatschwingungen ( $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1589 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1413 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{COO}^-}$  776 cm<sup>-1</sup>) im IR-Spektrum von MIL-53-TDC (T1) zu erkennen (Abbildung 65, rechts). Sowohl die hohe Intensität dieser Banden, als auch das Vorhandensein der  $\nu(\text{Al}-\text{O})$ -Bande bei 574 cm<sup>-1</sup> weist auf einen erfolgreichen Einbau des Linkers in das Gerüst hin. Das Fehlen der intensiven Carbonsäureschwingungen ( $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$  1655 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{OH}-\text{O})_{\text{COOH}}$  915 cm<sup>-1</sup>) aus H<sub>2</sub>TDC bestätigt die Deprotonierung des Linkers und die vollständige Entfernung von nicht reagierten Eduktmolekülen.<sup>[147]</sup>

Die über die N<sub>2</sub>-Sorptionisotherme bei 77 K (Abbildung 66, links) berechnete BET-Oberfläche beträgt 1010 m<sup>2</sup>/g und liegt leicht unter dem Literaturwert von 1102 m<sup>2</sup>/g, was auf eine geringfügig unvollständige Aktivierung zurückzuführen sein könnte. Das Porenvolumen beträgt 0.44 cm<sup>3</sup>/g ( $p/p_0 = 0.90$ ) und liegt damit geringfügig unter dem bestimmten Literaturwert von 0.46 cm<sup>3</sup>/g ( $p/p_0 = 0.90$ ).<sup>69</sup>



**Abbildung 66** Links: N<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von MIL-53-TDC (T1) bei 77 K. Rechts: H<sub>2</sub>O-Sorptionisotherme von MIL-53-TDC (T1) bei 293 K.

Die S-förmige H<sub>2</sub>O-Sorptionisotherme bei 293 K (Abbildung 66, rechts) ist mit der Literatur gut vergleichbar. In beiden Fällen kommt es bei einem relativen Druck von

~0.3 p/p<sub>0</sub> zu einer steilen Wasseraufnahme. Auch die maximale Kapazität liegt in beiden Fällen bei ungefähr 400 mg/g (p/p<sub>0</sub> = 0.9).<sup>69</sup>

Aus den gesammelten Analysenergebnissen lässt sich die Herstellung einer qualitativ guten MIL-53-TDC-Probe bestätigen, die sich für die geplanten Versuche der postsynthetischen Oxidation eignet.

#### 4.4.2.2 Synthese von CAU-23

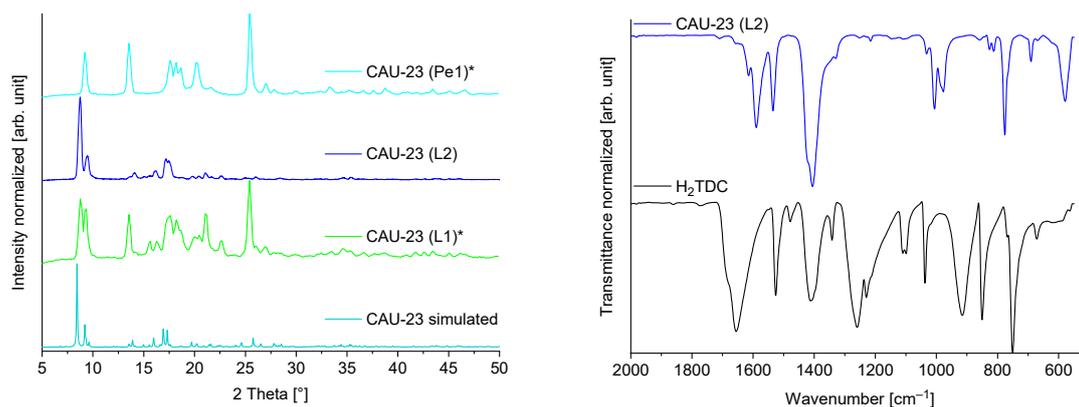
Die Synthese von CAU-23 erfolgt über zwei Synthesemethoden. Die erste Syntheseroute basierte auf der publizierten Synthesemethode von Lenzen *et al.* (gekennzeichnet mit L1 und L2), welche sich jedoch in den verwendeten Ansatzgrößen, einer längeren Syntheszeit und einem abgewandelten Aufreinigungsprozess von der Vorschrift unterschied.<sup>63</sup>

Für die Synthese wurde H<sub>2</sub>TDC mit zwei eq. NaOH in deion. H<sub>2</sub>O gelöst. Danach wurde zu der Lösung jeweils Lösungen von AlCl<sub>3</sub>- und NaAlO<sub>2</sub> hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde anschließend für 24 h unter Rückfluss erhitzt.

Bei der zweiten Syntheseroute handelte es sich um eine Vorschrift von Permyakova *et al.* (gekennzeichnet mit Pe1), welche für die Synthese von MIL-160 publiziert wurde.<sup>68</sup> Anstelle von H<sub>2</sub>FDC wurde H<sub>2</sub>TDC verwendet. Der Linker wurde zusammen mit Al(OH)(OOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in deion. H<sub>2</sub>O suspendiert und für 24 h unter Rückfluss erhitzt.

In Abbildung 67 (links) sind die Diffraktogramme der synthetisierten MOFs dargestellt. Die Produkte CAU-23 (L1)\* und CAU-23 (Pe1)\* weisen keine bzw. eine sehr geringe Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm von CAU-23 auf. Da in den beiden Diffraktogrammen neue Reflexe auftauchen und teilweise erwartete Fehlen, könnte dies durch eine neue, unbekannte Phase erklärt werden (vgl. 4.1.1).

Im Vergleich mit der simulierten Referenz weist CAU-23 (L2) eine hohe Übereinstimmung auf und kann somit als erfolgreiche Synthese der gewünschten MOF-Phase angesehen werden.



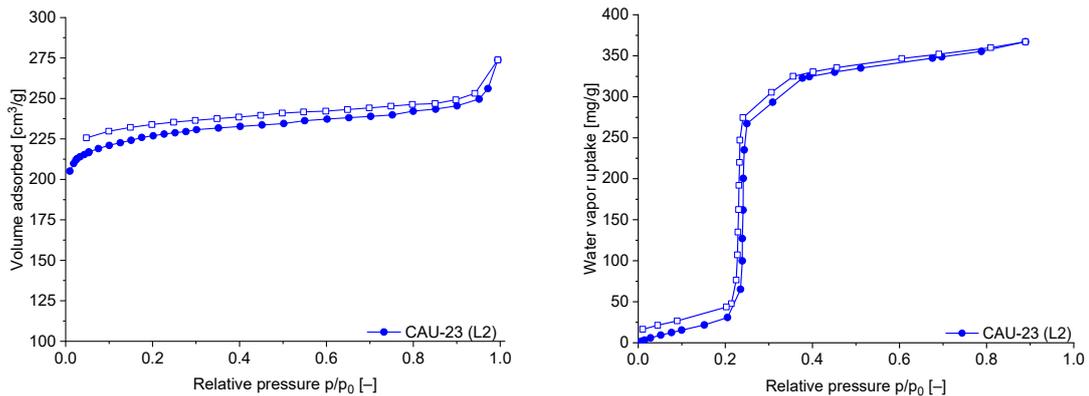
**Abbildung 67** Links: PXRDs der erhaltenen Produkte der verschiedenen CAU-23-Synthesen. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von CAU-23 aufgetragen (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820).<sup>63</sup> Rechts: Vergleich der IR-Spektren von CAU-23 (L2) und H<sub>2</sub>TDC.

Im Vergleich der IR-Spektren von CAU-23 (L2) und H<sub>2</sub>TDC in Abbildung 67 (rechts) fallen die neu vorkommenden charakteristischen Banden für die Carboxylatschwingungen ( $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1589 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1406 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{COO}^-}$  776 cm<sup>-1</sup>) bei dem hergestellten MOF auf und sind ein Hinweis auf die Bildung eines MOFs. Sowohl die hohe Intensität dieser Banden, als auch das Vorhandensein der  $\nu(\text{Al}-\text{O})$ -Bande bei 579 cm<sup>-1</sup> weist auf einen erfolgreichen Einbau des Linkers in CAU-23 (L2) hin. Das Fehlen der intensiven Carbonsäureschwingungen ( $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$  1655 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{OH}-\text{O})_{\text{COOH}}$  915 cm<sup>-1</sup>) aus H<sub>2</sub>TDC bestätigt die Deprotonierung des Linkers.<sup>[147]</sup>

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurde von der Verbindung CAU-23 (L2) eine N<sub>2</sub>-Sorptionisotherme bei 77 K aufgenommen (Abbildung 68, links).

Bei der Adsorptionisotherme von CAU-23 (L2) handelt es sich um eine Überlagerung von Typ-I(b) und Typ-III. Hier findet bei niedrigen Partialdrücken die Füllung von Mikro- bzw. kleinen Mesoporen statt. Anschließend kommt es im mittleren Bereich des relativen Druckes zu einer Ausbildung von Multilagen oder Füllung von größeren Mesoporen.<sup>95</sup> Für CAU-23 (L2) nähert sich die Desorption, selbst bei niedrigen Partialdrücken, nicht der Adsorptionisotherme an. Dieses Phänomen wurde bei mehreren Messungen von verschiedenen CAU-23-Proben beobachtet.

Die aus der N<sub>2</sub>-Sorption berechnete BET-Oberfläche (908 m<sup>2</sup>/g) und das Porenvolumen (0.38 cm<sup>3</sup>/g;  $p/p_0 = 0.90$ ) liegen deutlich unter den Literaturwerten von 1250 m<sup>2</sup>/g und 0.48 cm<sup>3</sup>/g ( $p/p_0 = 0.50$ ).<sup>63</sup> Die schwierige Synthese von CAU-23 mit hohen BET-Oberflächen wurde bereits in Kapitel 4.1 näher beschrieben.



**Abbildung 68** Links: N<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von CAU-23 (L2) bei 77 K. Rechts: H<sub>2</sub>O-Sorptionisotherme von CAU-23 (L2) bei 293 K.

Die S-förmige H<sub>2</sub>O-Sorptionisotherme bei 293 K von CAU-23 (L2) (Abbildung 68, rechts) ist vergleichbar mit dem von Lenzen *et al.* gemessenen Verlauf. Die Gesamtkapazität liegt mit 368 mg/g ( $p/p_0 = 0.9$ ) deutlich unter dem Literaturwert von Lenzen *et al.*, die bereits eine Aufnahme von 375 mg/g bei  $p/p_0 = 0.33$  erreichten. Die erreichte Aufnahme bei  $p/p_0 = 0.31$  der vorliegenden Messung beträgt lediglich 293 mg/g.<sup>63</sup>

Anhand der Analyseergebnisse kann auf eine erfolgreiche Synthese von CAU-23 geschlossen werden. Jedoch zeigte sich, dass die publizierten Sorptionseigenschaften von Lenzen *et al.* nicht erreicht werden konnten (vgl. 4.1).

Im Vergleich zu MIL-53-TDC (T1) beginnt die Wasseraufnahme von CAU-23 (L2) deutlich früher. Allerdings ist das Aufnahmemaximum ungefähr 30 mg/g ( $p/p_0 = 0.9$ ) geringer als das von MIL-53-TDC (T1).

#### 4.4.2.3 *Post-synthetische Oxidation von MIL-53-TDC*

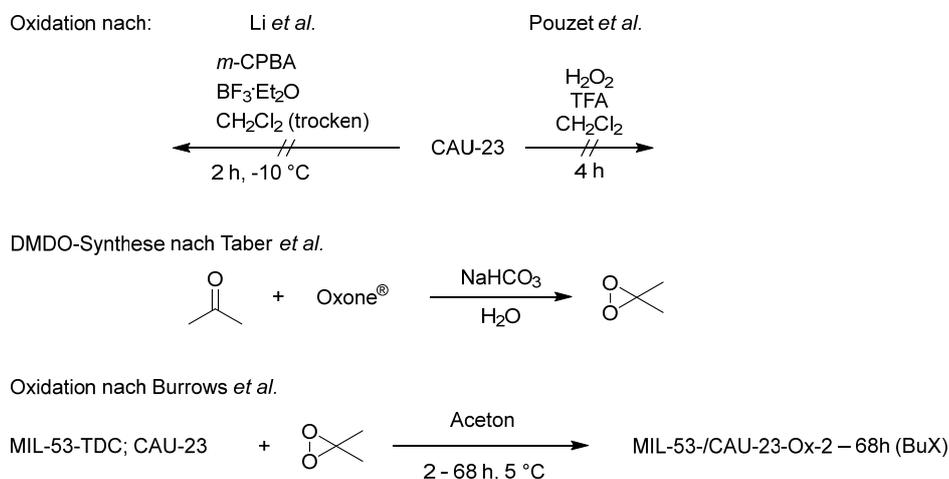
Die *post-synthetischen* Oxidationen von MIL-53-TDC und CAU-23 wurden nach verschiedenen Protokollen durchgeführt. Für CAU-23 wurden zunächst die beiden Protokolle nach Li *et al.*<sup>164</sup> und Pouzet *et al.*<sup>167</sup> getestet. Hierbei konnte jedoch keine Oxidation des Linkers durch verschiedene Analysemethoden festgestellt werden (Schema 7).

In einer Arbeit von Burrows *et al.* wurden Zn-MOFs mit BPDC-Derivaten als Linker hergestellt. Der Linker wurde dabei mit unterschiedlichen Sulfidgruppen modifiziert, die anschließend mit Dimethyldioxiran (DMDO) zu Sulfongruppen oxidiert wurden.<sup>169</sup>

Die Synthese von DMDO wurde in einer vereinfachten Methode nach Taber *et al.* durchgeführt. Hierfür wurde NaHCO<sub>3</sub> zusammen mit deion. H<sub>2</sub>O und Aceton in einem Rundkolben im Eisbad verrührt. Anschließend wurde Oxone® Monopersulfat zu dem Ansatz hinzugegeben, sodass eine DMDO-Aceton-Lösung durch Destillation erhalten

werden konnte.<sup>170</sup> Die Konzentration der DMDO-Lösung wurde in Anlehnung an Adam *et al.* bestimmt.<sup>171</sup>

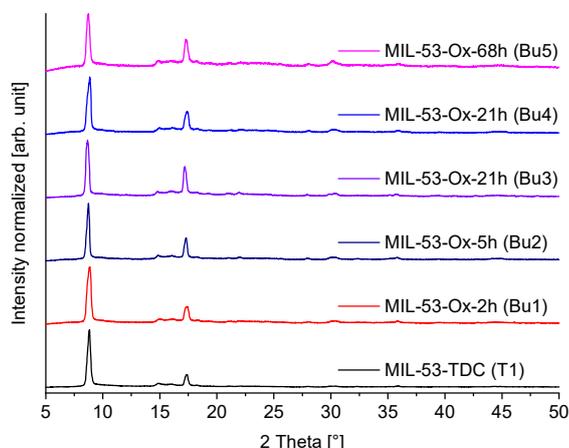
**Schema 7** Durchgeführte Oxidationsreaktionen von CAU-23 und MIL-53-TDC nach unterschiedlichen Protokollen und Syntheseroute von dem Oxidationsmittel Dimethyldioxiran (DMDO).



In diesem Kapitel werden die Oxidationen und Analysenergebnisse beschrieben, die mit DMDO nach Burrows *et al.* durchgeführt wurden.<sup>169</sup> Zunächst werden die Ergebnisse der Oxidation von MIL-53-TDC diskutiert, anschließend wird in Kapitel 4.4.2.4 auf die Ergebnisse von CAU-23 eingegangen.

Die Oxidation erfolgte durch die Zugabe einer DMDO-Aceton-Lösung zu dem entsprechenden MOF und dem Stehenlassen bei ca. 5 °C für eine definierte Zeit. Die flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum abgezogen und das erhaltene Produkt charakterisiert.

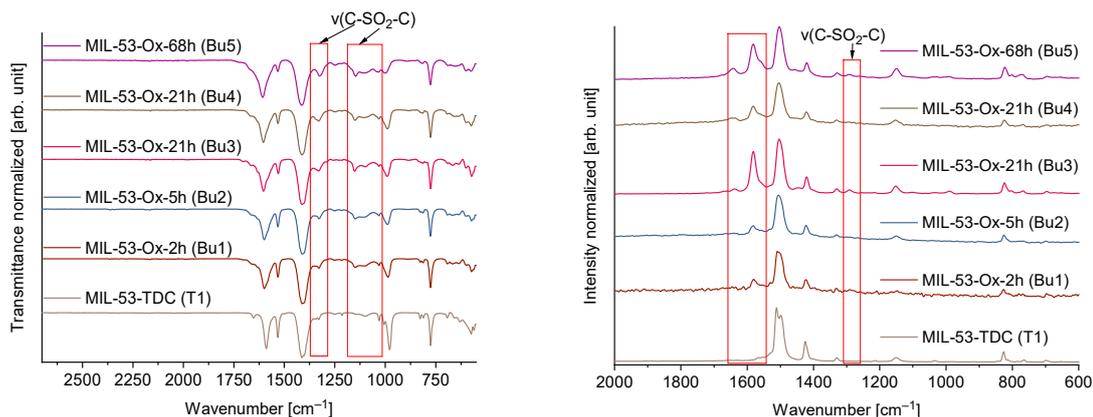
Die Diffraktogramme von MIL-53-Ox-2h (Bu1) bis 68h (Bu5) weisen keinen Unterschied zu dem von MIL-53-TDC (T1) auf (Abbildung 69). Lediglich die Kristallinität nimmt mit zunehmender Reaktionszeit geringfügig ab.



**Abbildung 69** Vergleich der Diffraktogramme von MIL-53-Ox-2h (Bu1) bis MIL-53-Ox-68h (Bu5) mit dem von MIL-53-TDC (T1).

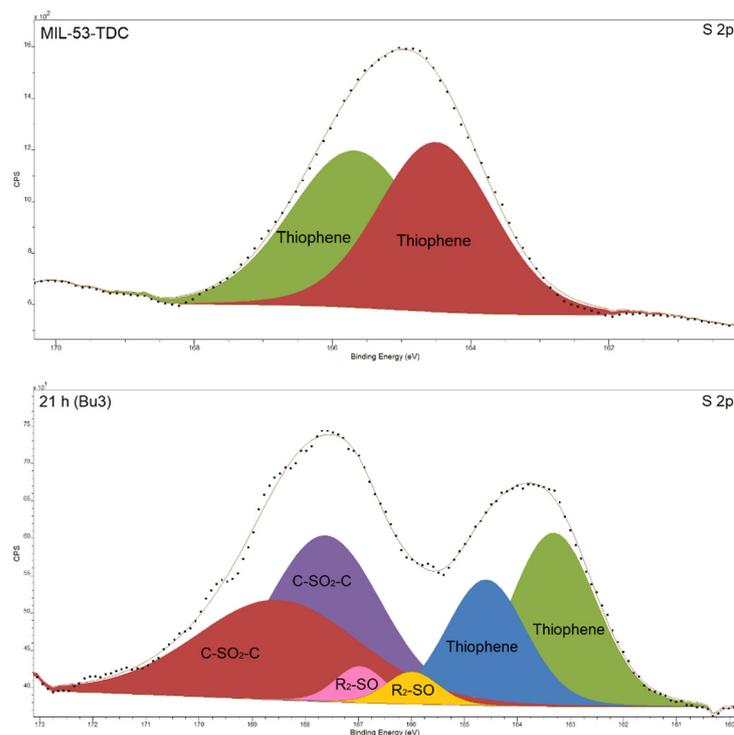
Dies spricht für eine gute Stabilität von MIL-53-TDC unter den oxidativen Bedingungen der eingesetzten DMDO-Lösung.

Anhand aufgenommener IR-Spektren und dem Vergleich von MIL-53-Ox-2h (Bu1) bis MIL-53-Ox-68h (Bu5) mit MIL-53-TDC (T1) fallen neuauftretende Banden bei ungefähr  $1330\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  auf, welche in dem Bereich der Schwingungsbanden von Sulfonen liegen (Abbildung 70, links).<sup>168</sup> Auffällig ist eine Zunahme der Intensität dieser Banden, die jedoch mit zunehmender Reaktionsdauer zu erwarten ist.



**Abbildung 70** IR- (links) und Raman-Spektren (rechts) der Produkte der durchgeführten Oxidationen von MIL-53-TDC (T1) und dem Vergleich des Eduktspektrums.

Aus den Raman-Spektren (Abbildung 70, rechts) der Produkte ist ersichtlich, dass sich mit zunehmender Reaktionsdauer eine Bande bei  $1581\text{ cm}^{-1}$  (s) bildet. Jedoch kann diese Bande nicht eindeutig einer Sulfon- oder Sulfoxid-Schwingung zugeordnet werden. Ab 21 h tritt zudem eine weitere Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  (v) auf, welche ebenfalls mit längeren Reaktionszeiten zunimmt. Bei  $1290\text{ cm}^{-1}$  (w) lässt sich teilweise eine schwache Bande erkennen. In diesem Wellenzahlenbereich werden häufig charakteristische Schwingungen von Sulfonen beschrieben.<sup>172</sup> Um das Vorkommen einer Sulfongruppe zu verifizieren wurde eine XPS-Analyse durchgeführt. Diese Methode eignet sich für die eindeutige Unterscheidung, ob Sulfon- bzw. Sulfoxidgruppen durch die Oxidation entstanden sind. Sowohl in Abbildung 71, als auch in Tabelle 5 sind die Ergebnisse bezüglich des 2p-Orbitals des Schwefels vom Oxidationsprodukt MIL-53-Ox-21h (Bu3) und dem unfunktionalisierten MIL-53-TDC dargestellt.



**Abbildung 71** XPS-Analyse von MIL-53-TDC (T1) (oben) und MIL-53-Ox-21h (Bu3) (unten) bezüglich des 2p-Orbitals des Schwefels.

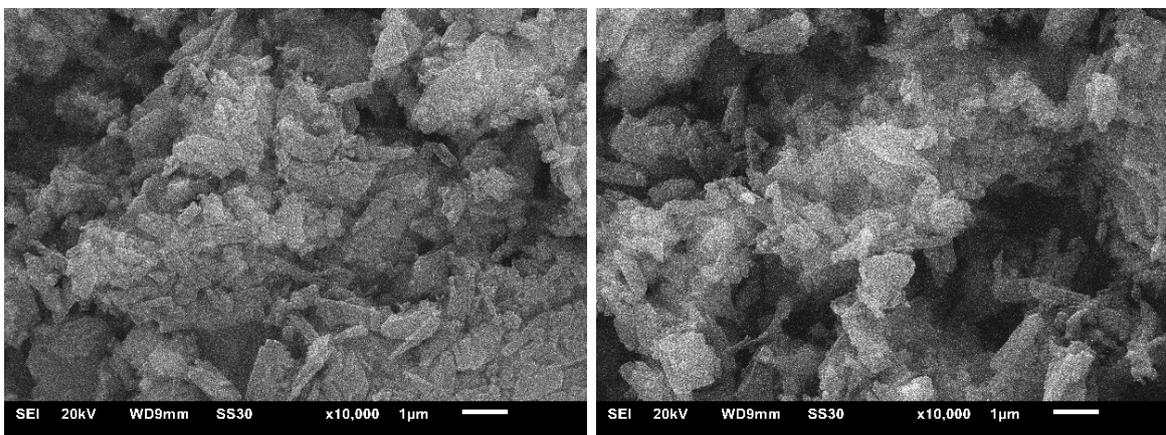
Anhand der Ergebnisse der durchgeführten XPS-Analyse kann die Bildung von Sulfonen, sowie Sulfoxiden bestätigt werden. In den Abbildungen sind die Anzahl der Elektronen gegen die Bindungsenergie die Elektronen aufgetragen. Abhängig von der Bindungssituation und der Oxidationsstufe des Atoms ändert sich die Bindungsenergie des gewählten Elektrons (2p-Orbital Schwefel). Die Bindungsenergie ist dabei charakteristisch für den jeweiligen Zustand. Im Vergleich der beiden Spektren fällt bei dem oxidierten MOF ein neues Signal bei höheren Bindungsenergien auf. Dieses Signal ist dabei eine Überlagerung von mehreren Sulfon- und Sulfoxid-Gruppen. Es wurde festgestellt, dass 6% zum Sulfoxid und 57% zum Sulfon oxidiert wurden.

**Tabelle 5** Vergleich der XPS-Analyse von MIL-53-TDC (T1) und MIL-53-Ox-21h (Bu3) bezüglich des 2p-Orbitals des Schwefels.

Probe	MIL-53-TDC (T1)			MIL-53-Ox-21h (Bu3)		
	Bindungsenergie [eV]	Zuordnung	Rel. Anteil [%]	Bindungsenergie [eV]	Zuordnung	Rel. Anteil [%]
3/2	164.5	Thiophen	33	163.3	Thiophen	16
3/2	–	–	–	166	R <sub>2</sub> -SO	2
3/2	–	–	–	167.6	C-SO <sub>2</sub> -C	21
1/2	165.7	Thiophen	67	164.6	Thiophen	22
1/2	–	–	–	167	R <sub>2</sub> -SO	4
1/2	–	–	–	168.5	C-SO <sub>2</sub> -C	36

Die XPS-Analyse bestätigt das Vorhandensein von Sulfoxid- und Sulfongruppen und somit die erfolgreiche Oxidation mithilfe von DMDO.

Die in Abbildung 72 dargestellten REM-Aufnahmen von MIL-53-TDC (T1) und MIL-53-Ox-21h (Bu3) weisen keine Unterschiede auf, sodass sichtbare strukturelle Veränderungen durch die durchgeführte Oxidation ausgeschlossen sind.



**Abbildung 72** REM-Aufnahmen von MIL-53-TDC (T1) (links) und MIL-53-Ox-21h (Bu3) (rechts).

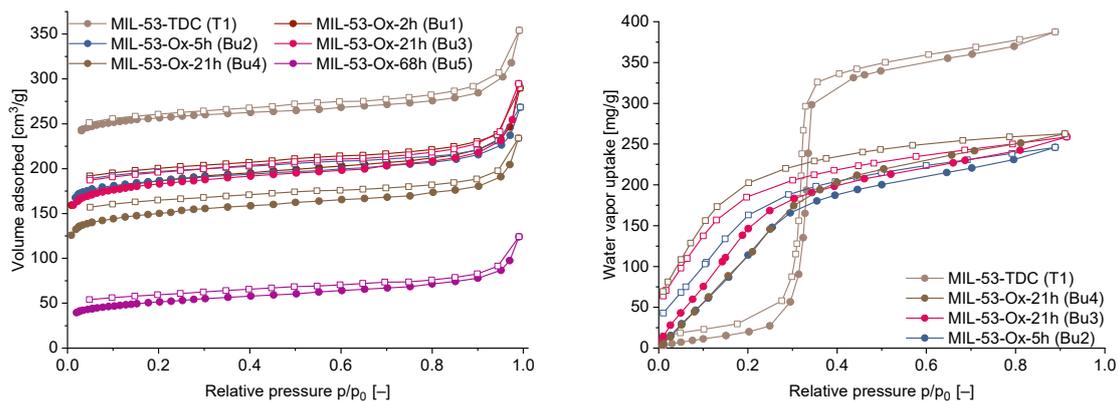
Der Verlauf der  $N_2$ -Sorptionisothermen bei 77 K von den Verbindungen Bu1 bis Bu5 ist mit der Isotherme von MIL-53-TDC (T1) vergleichbar (Abbildung 73). Mit zunehmender Dauer der Oxidation nimmt jedoch die BET-Oberfläche deutlich ab.

In Tabelle 6 sind die berechneten BET-Oberflächen der einzelnen Produkte dem Edukt MIL-53-TDC (T1) gegenübergestellt. Die BET-Oberflächen und Porenvolumina der Produkte MIL-53-Ox-2h (Bu1) bis MIL-53-Ox-21h (Bu3) zeigen bereits eine starke Abnahme im Vergleich zum Ausgangs-MOF.

**Tabelle 6** Sorptionseigenschaften der oxidierten Produkte ermittelt aus  $N_2$ -Sorptionisothermen.

Verbindung	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g] (p/p <sub>0</sub> =0.50)
MIL-53-TDC (T1)	1010	0.41
MIL-53-Ox-2h (Bu1)	721	0.31
MIL-53-Ox-5h (Bu2)	748	0.30
MIL-53-Ox-21h (Bu3) <sup>a</sup>	705	0.30
MIL-53-Ox-21h (Bu4)	578	0.25
MIL-53-Ox-68h (Bu5)	186	0.09

<sup>a</sup> geringere DMDO-Menge.



**Abbildung 73** N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen bei 77 K (links) und H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen bei 293 K (rechts) von ausgewählten Produkten der Oxidation von MIL-53-TDC (T1) mit DMDO. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

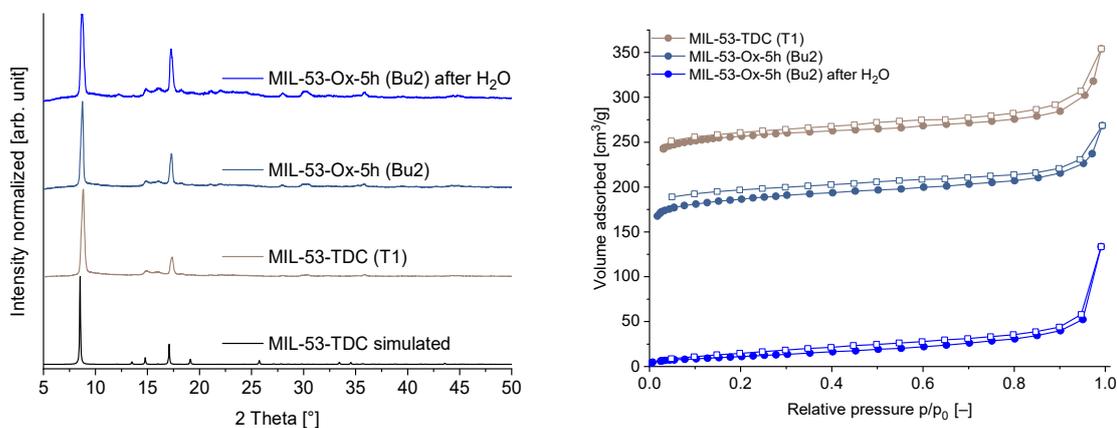
Eine Abnahme der Oberfläche ist bei der Sulfoxid- bzw. Sulfon-Bildung zu erwarten, da hierdurch zum einen das Gewicht des MOFs erhöht wird und andererseits die funktionellen Gruppen in die Pore ragen und somit die vorhandene Oberfläche verringern.<sup>173</sup>

Wird dieselbe DMDO-Stoffmenge verwendet, wie in MIL-53-Ox-2h (Bu1) und MIL-53-Ox-5h (Bu2), lässt sich erkennen, dass die Oberfläche und das Porenvolumen mit zunehmender Reaktionszeit weiter stark abnehmen (vgl. MIL-53-Ox-21h (Bu3) und MIL-53-Ox-21h (Bu4)). Nach 68 h besitzt das Produkt nur noch eine BET-Oberfläche von 186 m<sup>2</sup>/g.

Bei den aufgenommenen H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen der Produkte in Abbildung 73 (rechts) fällt auf, dass bei allen drei Produkten die Wasseraufnahme bereits bei einem relativen Druck von 0.0 beginnt und der typische S-förmige Verlauf von MIL-53-TDC, beginnend bei  $p/p_0 = 0.3$ , nicht zu erkennen ist. Diese Verschiebung ist auf eine erhöhte Hydrophilie bzw. auf die Änderung des Dipolmoments zurückzuführen, die bei einer Oxidation der Sulfid- zu Sulfoxid- bzw. Sulfongruppen zu erwarten ist.<sup>94</sup> Bei allen drei Isothermen ist eine sehr starke Hysterese zu erkennen. Diese ist bei MIL-53-Ox-21h (Bu4) am stärksten.

Aufgrund der starken Hysterese, bei der die Desorptions- auch bei niedrigen Partialdrücken nicht mit der Adsorptionsisotherme schließt, bleiben zwischen 43 mg/g und 69 mg/g Wasser ( $p/p_0 = 0.0$ ) in den Poren zurück. Dies könnte weiterhin auf eine sehr hohe Wasseraffinität des oxidierten Linkers zurückgeführt werden, sodass die verbleibenden Wassermoleküle für eine Desorption, bei den gewählten Bedingungen, zu stark an die entstandenen Gruppen gebunden sind. Die maximale Wasseraufnahme liegt bei allen Produkten zwischen 246 mg/g und 262 mg/g ( $p/p_0 = 0.9$ ) und somit deutlich unter dem

Maximum von MIL-53-TDC (T1) mit ca. 400 mg/g ( $p/p_0 = 0.9$ ). Diese Abnahme der Gesamtkapazität ist vermutlich auf das verringerte Porenvolumen zurückzuführen. Nach der Wasserversorption aufgenommene PXRDs waren vergleichbar mit den vorherigen und zeigten maximal eine geringfügige Abnahme der Kristallinität, was die Stabilität der oxidierten Proben gegenüber Wasser beweist (Abbildung 74, links).



Mit zunehmender Oxidationszeit nahm die BET-Oberfläche und das Porenvolumen ab. Die oxidierten Produkte zeigten deutlich veränderte Wassersorptionseigenschaften, so begann die Aufnahme bereits bei einem relativen Druck von 0.0. Jedoch wiesen die Isothermen eine sehr starke Hysterese auf, welche auch bei niedrigen Partialdrücken nicht mit der Adsorption schloss und somit Wasser in den Poren des MOFs verblieben ist. Dies führte zu deutlich verringerten BET-Oberflächen und Porenvolumina. Eine Zerstörung der oxidierten MOF-Struktur konnte ausgeschlossen werden, da die Diffraktogramme lediglich geringe Veränderungen zeigten.

Die Modifikation hat insgesamt deutliche Änderungen gezeigt und kann als erfolgreich angesehen werden. In dem aufgenommenen XPS-Spektrum konnte eindeutig das Vorhandensein von Sulfoxid- und Sulfongruppen nachgewiesen werden. Die Oxidation führte zudem zu einer deutlichen Änderung des Verlaufs der H<sub>2</sub>O-Sorptionsisotherme.

#### 4.4.2.4 *Post-synthetische Oxidation von CAU-23*

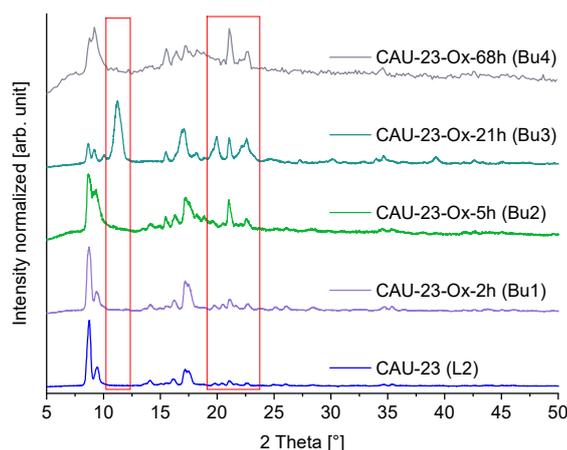
Die durchgeführten *post-synthetischen* Oxidationen von CAU-23 wurden analog zu der Oxidation von MIL-53-TDC durchgeführt (vgl. Kapitel 4.4.2.3).

Die aufgenommenen Diffraktogramme der verschiedenen Oxidationsprodukte zeigen mit zunehmender Dauer der Oxidation immer deutlichere Unterschiede zu CAU-23 (L2) auf (Abbildung 75). Die intensivsten Reflexe von CAU-23 bei 8.7 und 9.2 °2 Theta sind mit deutlich verringerter Intensität in CAU-23-Ox-21h (Bu3) zu erkennen. In CAU-23-Ox-21h (Bu4) ist zu beobachten, dass der eigentlich intensivere erste Reflex nun geringer ist als der Zweite. Ferner sind zwischen 18 – 24 °2 Theta mit zunehmender Reaktionszeit neue Reflexe zu erkennen.

CAU-23-Ox-21h (Bu3) zeigt zwei zusätzliche Reflexe bei 11.2 und 19.9 °2 Theta, die in keinem anderen Diffraktogramm zu erkennen sind. Der Reflex bei 11.2 °2 Theta zeigt die höchste Intensität im Diffraktogramm.

Eine mögliche Ursache für die Unterschiede im Diffraktogramm von CAU-23-Ox-21h (Bu3) zu den anderen Produkten ist eine höhere eingesetzte Stoffmenge an DMDO (1.4 mmol anstelle von 1.1 mmol).

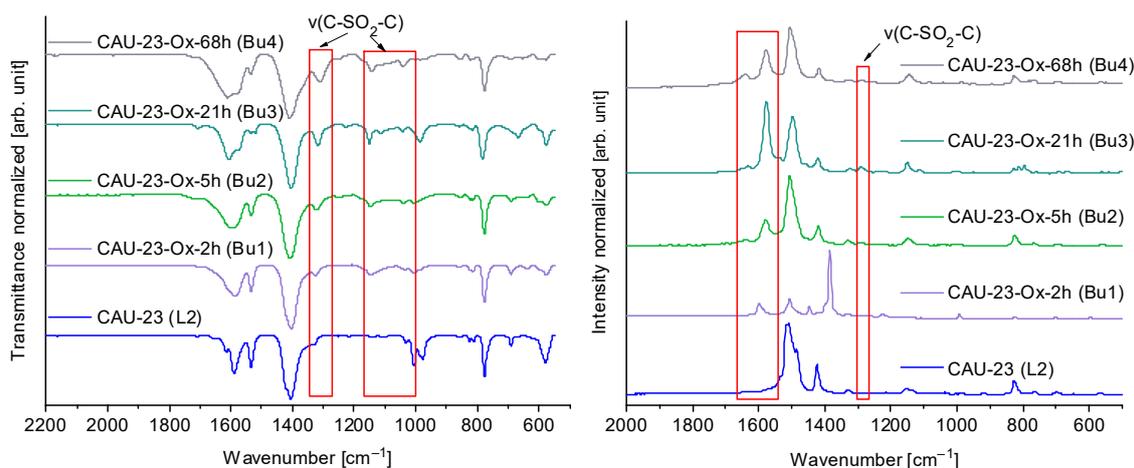
Im Vergleich scheint die Stabilität von CAU-23 gegenüber der Oxidation mit DMDO geringer zu sein, als die Stabilität von MIL-53-TDC. Während die Diffraktogramme von MIL-53-TDC lediglich geringfügige Unterschiede aufweisen, zeigen die oxidierten Produkte von CAU-23 verbreiterte und zusätzliche Reflexe.



**Abbildung 75** Vergleich der Diffraktogramme von CAU-23-Ox-2h (Bu1) bis CAU-23-Ox-68h (Bu4) mit dem von CAU-23 (L2).

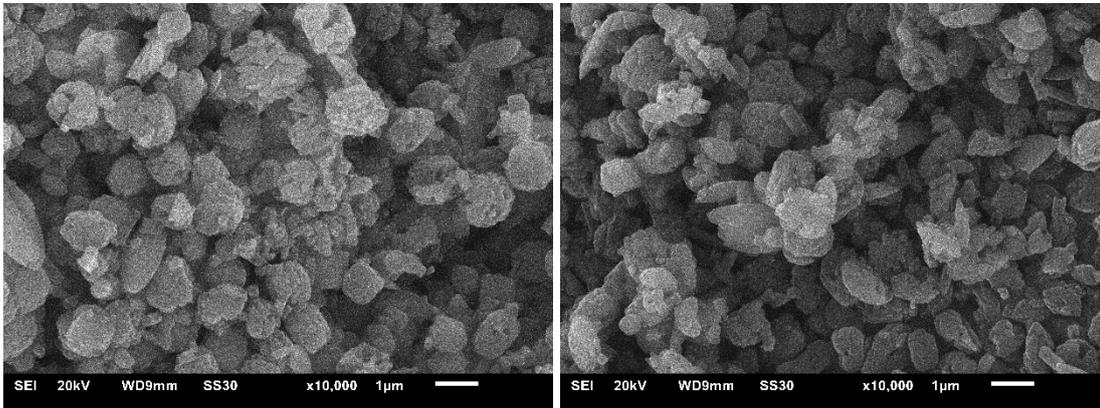
Die IR-Spektren der Oxidationsprodukte von CAU-23-Ox-2h (Bu1) bis CAU-23-Ox-68h (Bu4) weisen neue Banden bei ungefähr  $1320\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  und  $1115\text{ cm}^{-1}$  auf, welche mit zunehmender Reaktionsdauer an Intensität zunehmen. In diesem Wellenzahlbereich treten Schwingungen von Sulfongruppen auf (Abbildung 76, links).<sup>168</sup>

Auch bei dem Vergleich der Raman-Spektren aus Abbildung 76 (rechts) sind Veränderungen zu erkennen. Analog zu Oxidationsprodukten von MIL-53-TDC lassen sich bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  (v) und  $1578\text{ cm}^{-1}$  (s) neue Banden erkennen, welche sich jedoch keiner Sulfon- bzw. Sulfoxidschwingung zuordnen lassen (vgl. Abbildung 70). Die Bande bei  $1288\text{ cm}^{-1}$  (w) könnte einer Sulfonschwingung zugeordnet werden.<sup>172</sup> Die einzig bei CAU-23-Ox-2h (Bu1) auftretende Bande bei  $1383\text{ cm}^{-1}$  (s) kann ebenfalls nicht zugeordnet werden.



**Abbildung 76** IR- (links) und Raman-Spektren (rechts) der Produkte der durchgeführten Oxidationen von CAU-23 (L2) und dem Vergleich des Eduktspektrums.

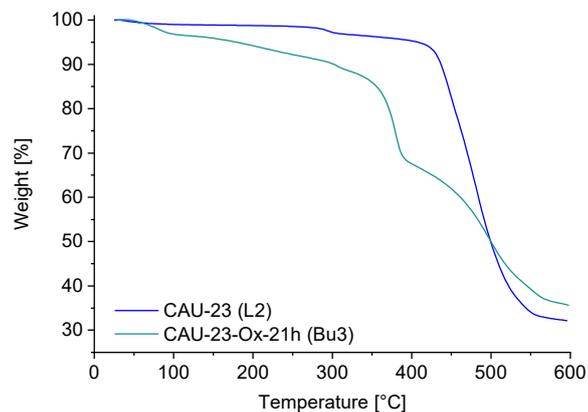
Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen von CAU-23 (L2) und stellvertretend für die oxidierten MOFs CAU-23-Ox-21h (Bu3) fallen keine sichtbaren strukturellen Veränderungen auf (Abbildung 77).



**Abbildung 77** REM-Aufnahmen von CAU-23 (L2) (links) und CAU-23-Ox-21h (Bu3) (rechts).

Im Anschluss wurden von CAU-23 (L2) und CAU-23-Ox-21h (Bu3) thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt. Das Ziel war es eine geeignete Aktivierungstemperatur zu ermitteln, bei der sich das oxidierte Produkt nicht zersetzt.

Die TGAs zeigen, dass sich die Zersetzungskurven von CAU-23 (L2) und CAU-23-Ox-21h (Bu3) deutlich unterscheiden. CAU-23 (L2) zersetzt sich erst ab Temperaturen von etwa 430 °C. CAU-23-Ox-21h (Bu3) hingegen zersetzt sich bereits ab Temperaturen von ca. 300 °C. Zudem zeigt sich, dass CAU-23-Ox-21h (Bu3) bereits bis zur Zersetzungstemperatur einen geringen Massenverlust (ca. 10%) aufweist (Abbildung 78).



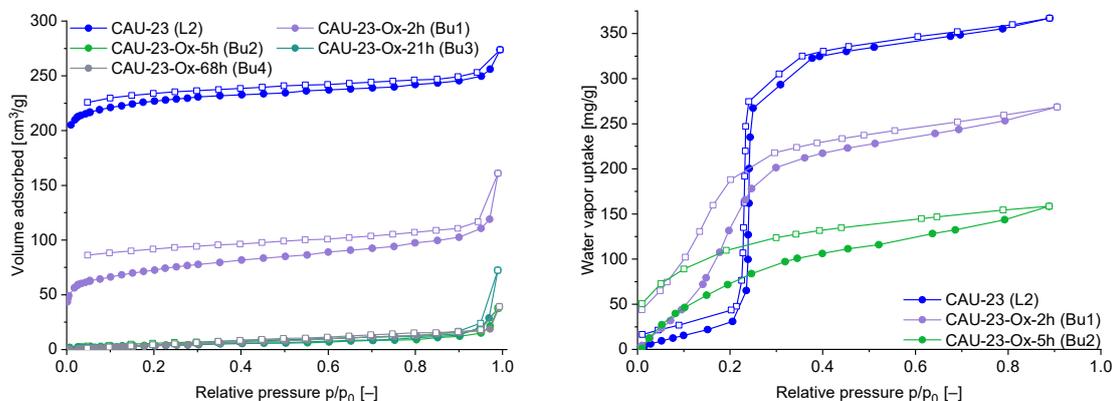
**Abbildung 78** Vergleich der Zersetzungskurven von CAU-23 (L2) und CAU-23-Ox-21h (Bu3).

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurden von den Oxidationsprodukten N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen bei 77 K aufgenommen (Abbildung 79, links).

Der Verlauf der N<sub>2</sub>-Sorptionsisotherme von CAU-23-Ox-2h (Bu1) ist gut mit der Isotherme von CAU-23 (L2) vergleichbar, zeigt jedoch eine deutlich niedrigere N<sub>2</sub>-Aufnahme. CAU-23-Ox-5h (Bu2) bis (Bu4) zeigen nach der Oxidation nahezu keine N<sub>2</sub>-Aufnahme.

In Tabelle 8 sind die berechneten BET-Oberflächen und Porenvolumina der Oxidationsprodukte den Werten von CAU-23 (L2) gegenübergestellt.

Bereits nach einer Reaktionszeit von 5 h ist die Sorptionsfähigkeit der Produkte nicht mehr vorhanden.



**Abbildung 79** N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen bei 77 K (links) und H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen bei 293 K (rechts) von ausgewählten Produkten der Oxidationen von CAU-23 (L2) mit DMDO. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

**Tabelle 8** Vergleich der berechneten BET-Oberflächen und Porenvolumina der Verbindungen CAU-23-Ox-2h (Bu1) bis CAU-23-Ox-68h (Bu4) mit den Werten von CAU-23 (L2).

Verbindung	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Porenvolumen (cm <sup>3</sup> /g bei p/p <sub>0</sub> = 0.90)
CAU-23 (L2)	908	0.38
CAU-23-Ox-2h (Bu1)	263	0.16
CAU-23-Ox-5h (Bu2)	14	0.02
CAU-23-Ox-21h (Bu3) <sup>a</sup>	14	0.02
CAU-23-Ox-68h (Bu4)	18	0.02

<sup>a</sup> Höhere Stoffmenge an DMDO.

Bei den H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von den Verbindungen CAU-23-Ox-2h (Bu1) und -5h (Bu2) fällt auf, dass die Wasseraufnahme nahezu sofort beginnt und keinen S-förmiger Verlauf ab ~0.22 p/p<sub>0</sub>, wie typischerweise von CAU-23 (L2) erwartet, besitzt (Abbildung 79, rechts). Diese Verschiebung ist auf die erhöhte Hydrophilie bzw. auf die Änderung des Dipolmoments zurückzuführen.<sup>94</sup> Beide H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen weisen eine starke Hysterese auf. Nach der Desorption verbleibt bei CAU-23-Ox-2h (Bu1) 44 mg/g und bei -5h (Bu2) 51 mg/g Wasser (p/p<sub>0</sub> = 0.0) in den Poren zurück. Dies könnte auf die hohe Hydrophilie des oxidierten Linkers zurückgeführt werden.

Die maximale Wasseraufnahme ist im Vergleich zu CAU-23 (L2), dessen Maximum bei 368 mg/g (p/p<sub>0</sub> = 0.9) liegt, deutlich niedriger. Das Maximum von CAU-23-Ox-2h (Bu1) liegt bei 269 mg/g und das von -5h (Bu2) bei 159 mg/g (jeweils p/p<sub>0</sub> = 0.9). Die Verschlechterung ist auf die verringerten Sorptionseigenschaften (BET-Oberfläche und Porenvolumen) zurückzuführen.

Die BET-Oberfläche verringert sich von 263 auf 61 m<sup>2</sup>/g und das Porenvolumen von 0.16 auf 0.04 cm<sup>3</sup>/g nach der Wassersorption.

Im Anschluss wurde die Kristallinität der Probe erneut untersucht. Hierbei konnte nur eine geringfügige Veränderung der Kristallinität festgestellt werden. Aufgenommene IR-Spektren zeigten keinen Unterschied zwischen vor und nach der Wassersorption. Somit ist die Unzugänglichkeit der Poren nicht auf eine Zerstörung des MOFs durch die Wassersorption zurückzuführen.

In diesem Abschnitt wurde die *post*-synthetische Oxidation von zwei Thiophen-haltigen MOFs (MIL-53-TDC und CAU-23) mit DMDO untersucht. Hierbei zeigte sich, dass MIL-53-TDC die bessere Stabilität gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen besitzt, wohingegen CAU-23 mit zunehmender Reaktionszeit deutliche Unterschiede im PXRD aufweist. Die Sorptionseigenschaften beider MOFs zeigten durch die Oxidation Änderungen wie z. B. geringere BET-Oberflächen und Porenvolumina, es konnte allerdings auch eine deutliche Erhöhung der Hydrophilie festgestellt werden.

#### 4.5 Evaluation ausgewählter MOFs für die O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung

Die Herstellung von reinem Sauerstoff wird bislang über die sehr energieintensive und dementsprechend teure Luftzerlegung durchgeführt.<sup>174</sup>

Die beiden Hauptbestandteile, N<sub>2</sub> (ca. 78.1 Vol.-%) und O<sub>2</sub> (ca. 20.9 Vol.-%),<sup>123</sup> werden dabei für unterschiedliche Anwendungsgebiete gebraucht. Stickstoff wird als Schutzgas für O<sub>2</sub>-empfindliche Stoffe und als Kühlmittel verwendet. Sauerstoff wird dagegen in medizinischen Anwendungen oder industriell in der Metallurgie für die Herstellung von Roheisen und Stahl verwendet. Hierbei dient der reine Sauerstoff einerseits dem Erreichen hoher Temperaturen und andererseits zum Entfernen von Verunreinigungen.<sup>175,176</sup>

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist das Verwenden von O<sub>2</sub> beim Schweißen, des Weiteren wird in der Wasseraufbereitung O<sub>2</sub> verwendet, um eine schnellere Klärung des Abwassers zu erreichen.<sup>123,176–178</sup>

Die Sorptionseigenschaften von vielen MOFs wurden bereits gut untersucht, wobei diese Materialklasse großes Potenzial für die selektive Gastrennung diverser Gasgemische (Bsp.: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) zeigte.<sup>41,179</sup> Im folgenden Kapitel werden ausgewählte Netzwerke für die selektive O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung untersucht. Die verwendeten Materialien wurden mithilfe von PXRDs (mit Literaturvergleich) und N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen der vermessenen MOFs

vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption untersucht, diese Abbildungen befinden sich im Anhang (Kapitel 7)

#### 4.5.1 Messung von equilibrierten O<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen bei 90 K

Durch die Verwendung von MOFs konnte die Selektivität und Permeabilität von einigen membrangestützten Trennverfahren verbessert werden.<sup>41</sup> Demzufolge sollten in diesem Kapitel ausgewählte MOFs auf ihre Eignung zur Luftzertrennung hin untersucht werden. Hierzu wurden O<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen an dem Siedepunkt von O<sub>2</sub> (90.188 K) durchgeführt, um das Sorptionsverhalten der MOFs zu untersuchen (Messbereich: 0.001 – 1 bar).<sup>123</sup>

Durch die Messung von Sorptionsisothermen zweier verschiedener Gase, bei gleichem Adsorbens und gleicher Messtemperatur, lässt sich die Selektivität für die Trennung dieser beiden Gase bei der gewählten Temperatur bestimmen.

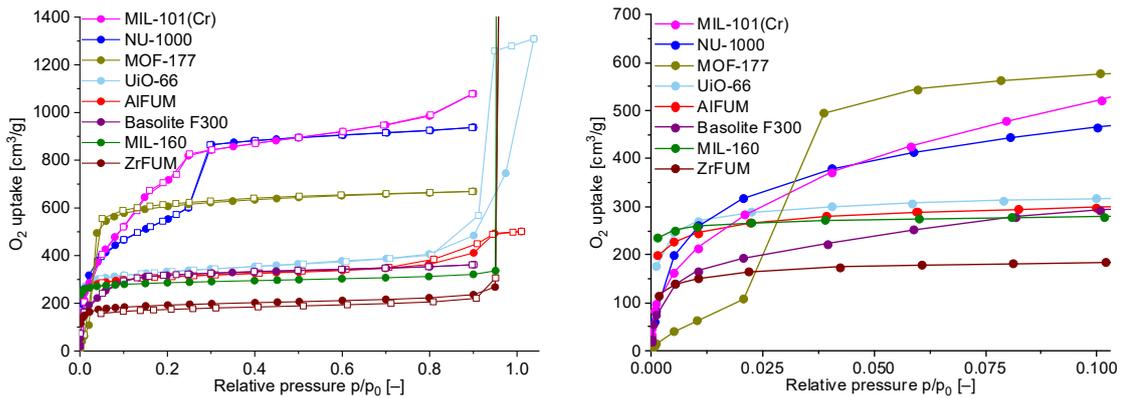
Neben der Aufnahmekapazität des gewünschten Gases bei einem bestimmten relativen Druck ist auch der Isothermenverlauf, sowie potenzielle Sorptionshysteresen für die spätere Anwendung relevant. So sollte das Adsorbens für die selektive Trennung eines gering konzentrierten Stoffes eine hohe Affinität (frühe Aufnahme bei kleinem relativen Druck) zu diesem besitzen.<sup>179</sup>

Die hier verwendeten literaturbekannten Adsorbentien unterscheiden sich in Metallkation, Linker, Struktur und wurden bezüglich der Gassorption (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> etc.) bereits ausführlich untersucht.

Neben mikroporösen MOFs, wie z. B. AlFUM, MIL-160 und ZrFUM, wurden auch MOFs mit Mikro- und Mesoporen (z. B. NU-1000 und MIL-101(Cr)) untersucht.<sup>4,68</sup>

Einerseits besitzen mikroporöse MOFs eine sehr frühe und vergleichsweise hohe Aufnahme bei niedrigen relativen Drücken, andererseits besitzen sie, aufgrund ihres vergleichsweise geringem Porenvolumens, eine begrenzte Gesamtaufnahmekapazität.<sup>95</sup>

Für die Trennung von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> aus der Luft ist eine hohe Affinität von O<sub>2</sub> gegenüber N<sub>2</sub> erwünscht.<sup>174,180</sup>



**Abbildung 80** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen verschiedener MOFs bei 90 K. Rechts: Vergrößerung der O<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen in dem Druckbereich  $0 < p/p_0 < 0.10$ . Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

Die aufgenommenen O<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (Abbildung 80) zeigen deutlich, dass kleinere Porendurchmesser zu einer früheren Aufnahme und schnellerem Erreichen der Gesamtaufnahme führen. So zeigen MIL-160 (5 Å)<sup>68</sup>, AIFUM (5.8 Å)<sup>181</sup>, ZrFUM (5 – 7 Å)<sup>182</sup> und UiO-66 (8.5 Å)<sup>183</sup>, mit Porendurchmessern unter <10 Å, bereits bei einem relativen Druck von 0.01 nahezu die komplette Aufnahmekapazität.

MOF-177 mit einem Porendurchmesser von 10.6 – 12.7 Å zeigt ein ähnliches Aufnahmeverhalten, lediglich zu einem geringfügig höheren relativen Druck (0.1 p/p<sub>0</sub>) verschoben.<sup>184</sup>

Basolite F300 ist das kommerziell erhältliche Fe-BTC (MIL-100(Fe)) und besitzt einen Porendurchmesser von 18 – 22 Å.<sup>185</sup> Hierin unterscheidet sich das kommerzielle Produkt von MIL-100(Fe), welches eine bimodale Porengrößenverteilung besitzt mit Durchmessern von 24 und 29 Å.<sup>186</sup> Basolite F300 zeigt bei sehr geringen relativen Drücken (<0.02 p/p<sub>0</sub>) eine höhere Aufnahme als MOF-177. Die nahezu vollständige Aufnahme von Basolite F300 wird ab einem relativen Druck von 0.2 erreicht und liegt deutlich unter der Aufnahmekapazität von MOF-177.

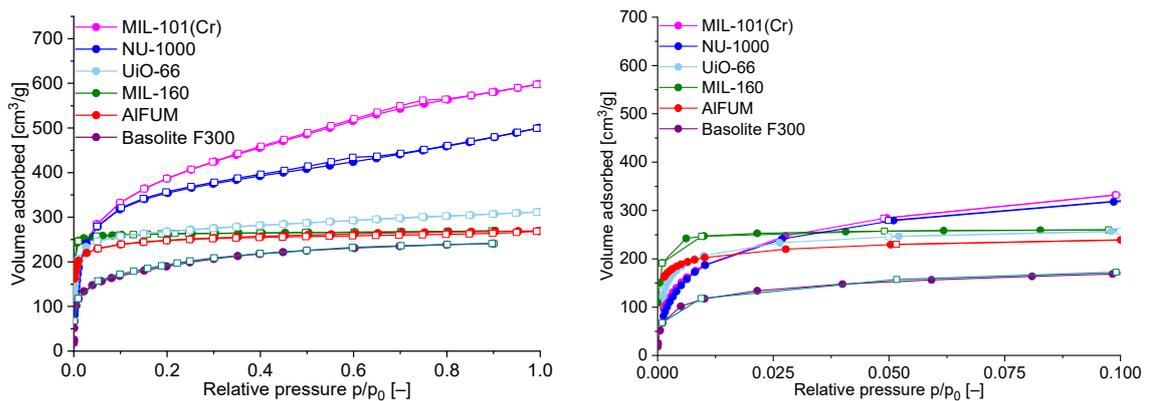
Die zwei vermessenen mesoporösen MOFs NU-1000 (12 und 29 Å)<sup>187</sup> und MIL-101(Cr) (29 und 34 Å)<sup>188</sup> zeigen zu Beginn niedrige Aufnahmen, welche jedoch mit höheren relativen Drücken stark ansteigen. Das Vorhandensein verschiedener Poren (Mesoporen) wird anhand des Kurvenverlaufs der beiden MOFs deutlich, so zeigt sich eine weitere stufenförmige Aufnahme bei ~0.2 p/p<sub>0</sub>.

Aufgrund der hohen Affinität zu O<sub>2</sub> sind die vielversprechendsten MOFs AIFUM, MIL-160 und UiO-66. Die MOFs MIL-101(Cr) und NU-1000 sind infolge ihrer hohen Gesamtaufnahmekapazität für die Anwendung interessant. Als kommerziell gut erhältliches Produkt wurde Basolite F300 auch weiter untersucht.

#### 4.5.2 Messung von equilibrierten N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen bei 90 K

Von den MOFs mit den vielversprechendsten O<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen wurden anschließend zum Vergleich N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen bei 90 K aufgenommen. Aus den Sorptionsisothermen sollten die Selektivitäten der verschiedenen MOFs von O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bestimmt werden.

Die aufgenommenen Sorptionsisothermen ähneln den N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen bei 77 K, jedoch mit verringerter Aufnahme (Abbildung 81). Lediglich die stufenförmige Aufnahme der mesoporösen MOFs, NU-1000 und MIL-101(Cr), ist nicht mehr ausgeprägt.



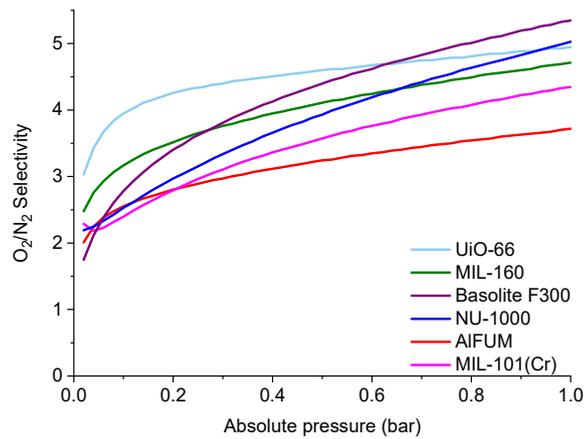
**Abbildung 81** Links: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen verschiedener MOFs bei 90 K. Rechts: Vergrößerung der N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen in dem Druckbereich  $0 < p/p_0 < 0.10$ . Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

#### 4.5.3 Selektivität verschiedener MOFs für die O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung

Die Selektivität der verschiedenen MOFs wurde anschließend mit der „3p sim“-Software der Fa. 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG für 90 K berechnet, dazu wurden die experimentellen Daten mit dem „Dual Site Langmuir“-Isothermenmodell gefittet und anschließend die Selektivitäten für ein 79% N<sub>2</sub> und 21% O<sub>2</sub>-Gasgemisch berechnet.<sup>189</sup>

Es werden generell geringe Selektivitäten für die Trennung von O<sub>2</sub> aus einem O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch erhalten (Abbildung 82). Dies lässt sich durch ähnliche Eigenschaften der beiden Gase erklären, wie z. B. einem ähnlichen Atomdurchmesser (O<sub>2</sub>: 3.01 Å; N<sub>2</sub>: 3.31 Å), kein Dipolmoment und eine ähnliche Polarisierbarkeit (O<sub>2</sub>:  $1.60 \cdot 10^{-40}$  Å<sup>3</sup>; N<sub>2</sub>:  $1.76 \cdot 10^{-40}$  Å<sup>3</sup>). Lediglich das Quadrupolmoment ist für O<sub>2</sub> mit 1.3 cm<sup>2</sup> deutlich geringer als für N<sub>2</sub> mit 4.7 cm<sup>2</sup>.<sup>177</sup>

UiO-66 zeigt bei einer Temperatur von 90 K die höchste Selektivität von 4.3 bei 0.2 p/p<sub>0</sub> und könnte sich für die Anwendung in MMM eignen.



**Abbildung 82** Simulierte O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-IAST-Selektivitäten der vermessenen MOFs mit O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 21:79 bei 90 K.

Die O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung weist durch die Ähnlichkeit der beiden Gase generell niedrige Selektivitäten auf, die sich durch die Verwendung von MOFs mit freien Koordinationsstellen und kleineren Porengrößen verbessern lassen. Zusätzlich sind die Selektivitäten stark von der Temperatur abhängig. Eine Luftzertrennung sollte dabei bestenfalls bei RT erfolgen.<sup>177,178</sup> Aufgrund einer Fokussierung auf andere Themengebiete dieser Arbeit wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

## 5. Experimentalteil

### 5.1 Allgemeine Hinweise

Falls nicht anders angegeben, wurden alle Synthesen unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Ansätze unter inerten Bedingungen sind als solche gekennzeichnet und wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt.

Glasgeräte wurden durch Aufbewahrung in einem KOH/Isopropanol-Bad für mindestens 24 h und anschließender Neutralisierung in einem Bad mit verd. HCl (~0.1 mol/L) für einige Stunden (~3 h) gereinigt. Nach der Aufbewahrung in beiden Bädern wurden die Glasgeräte mit deion. H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 60 °C in einem Trockenschrank getrocknet.

### 5.2 Verwendete Chemikalien

Alle kommerziell erworbenen Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt (Tabelle 9). Die technischen Lösungsmittel *n*-Hexan und Ethylacetat wurden vor ihrer Verwendung in der Säulenchromatographie einmal durch Destillation aufgereinigt.

**Tabelle 9** Übersicht über die für diese Arbeit verwendeten Chemikalien, bei kommerziell erhältlichen Chemikalien mit Angabe des Herstellers und der Reinheit.

Chemikalie	Formel	Hersteller	Reinheit
1,2-Bis(pyridin-4-yl)ethan (bpe)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99%
1,2-Bis(pyridin-4-yl)ethen (bpee)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	Aldrich	97%
2,5-Furandicarbonsäure (H <sub>2</sub> FDC)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	Ox Chem Apollo Scientific	98% 97%
2,5-Thiophendicarbonsäure (H <sub>2</sub> TDC)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	Sigma-Aldrich	99%
4,4'-Bipyridin (bipy)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Alfa Aesar	98%
4-Aminopyridin	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Acros Organics	98%
Aluminium(III)chlorid-Hexahydrat	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	99%
Aluminium(III)sulfat-Octadecahydrat	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	98%
Aluminiumdiacetat, basisch	Al(OH)(OOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Alfa Aesar	–
Ammoniumformiat	NH <sub>4</sub> HCO <sub>2</sub>	Fluka	>97%
Basolite F300	FeBTC	Sigma-Aldrich	–
Benzoessäure	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	Riedel-de Haën	99.5%
Borsäure	B(OH) <sub>3</sub>	Merck	reinst
Bortrifluoriddiethyletherat	BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	Fluka	46.5-49.5% (Anteil BF <sub>3</sub> )
Calciumsulfat	CaSO <sub>4</sub>	Merck	–
Celite	–	Fluka Analytical	–
Chrom(III)nitrat-Nonahydrat	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Acros Organics	99%
Dimethyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-bicarboxylat (Me <sub>2</sub> BPDC)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich TCI Chemicals	99% >98%
Dimethyl-5-aminoisophthalat	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	Aldrich	97%
Isophthalsäure (H <sub>2</sub> IPA)	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	Alfa Aesar	99%
Kaliumhydroxid	KOH	Merck	min. 85%, p. a.
Kaliumpermanganat	KMnO <sub>4</sub>	Laborbestand	–
Kupfer(II)nitrat-Trihydrat	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%
Kupfer(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat	Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Aldrich	–
Lithiumhydroxid-Monohydrat	LiOH·H <sub>2</sub> O	AppliChem	p. a.

Magnesiumsulfat	MgSO <sub>4</sub>	Fisher Chemical	62-70%
Mangan(IV)dioxid	MnO <sub>2</sub>	Laborbestand	–
<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure ( <i>m</i> -CPBA)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	77%
Methansulfonsäure (MSA)	CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	Merck-Schuchardt	98%
Natriumaluminat	NaAlO <sub>2</sub>	VWR Chemicals	50-56% (Anteil Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Natriumchlorid	NaCl	Roth	99.5%
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO <sub>3</sub>	Fisher Chemical	99%
Natriumhydroxid	NaOH	Chemsolute	99.5%
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	99%
Oxone® Monopersulfat	KHSO <sub>5</sub> · 0.5KHSO <sub>4</sub> · 0.5K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alfa Aesar	–
Palladium auf Kohle (10 wt%)	Pd/C (10 wt%)	Alfa Aesar	–
Phosphorpentoxid	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	AppliChem	>97%
Salpetersäure (65%)	HNO <sub>3</sub>	AppliChem	
Salzsäure (37%)	HCl	Merck	37.5%
Schwefelsäure (95%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	VWR Chemicals	
Terephthalsäure (H <sub>2</sub> BDC)	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	Alfa Aesar	98%
Tetrafluorborsäure	BF <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	48 wt%
Triethylamin	Et <sub>3</sub> N	AppliChem	99%
Trifluoressigsäure (TFA)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acros Organics	99.5%
Trifluormethansulfonsäureanhydrid (TF <sub>2</sub> O)	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%
Triphenylphosphan	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Fluka	99%
Triphosgen	C <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Tokyo Chemical Industry	98%
Wasserstoffperoxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	VWR Chemicals	30%
Zink(II)nitrat-Hexahydrat	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Fluka	99%
Zirkonium(IV)chlorid	ZrCl <sub>4</sub>	Alfa Aesar	98%

Aus dem Laborbestand wurden entnommen:

Für Kapitel 4.5: ALFUM, MIL-160, MOF-177, NU-1000, UiO-66 und ZrFUM.

**Tabelle 10** Übersicht über die für diese Arbeit verwendeten Lösungsmittel, bei kommerziell erhältlichen Chemikalien mit Angabe des Herstellers und der Reinheit.

Lösungsmittel	Formel	Hersteller	Reinheit
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Merck	99.5%
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	99.5%
Dichlormethan <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Fisher Chemical	p. a.
Diethylether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Merck	99.8%
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Riedel-de Haën	99.8%
Ethylacetat	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Merck	99.5%
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	Merck	99.8%
<i>N,N</i> -Diethylformamid (DEF)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO	Acros Organics	99%
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Merck	99.8%
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid (DMA)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	Acros Organics	>99%
<i>n</i> -Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	VWR Chemicals	99%
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Merck	99.9%
Trichlormethan	CHCl <sub>3</sub>	Fisher Chemical	>99.8%

<sup>a</sup> aus *mBraun*, Typ MB SPS-800 Lösungsmitteltrocknungsanlage

## 5.3 Geräte und Parameter

### Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHN 2400 Analyzer* von *Perkin Elmer* gemessen.

### Entnahme trockener Lösungsmittel

Trockene Lösungsmittel wurden aus der Trocknungsanlage *mBraun*, Typ *MB SPS-800* entnommen.

### Gas-Sorptionsmessungen

Die Gas-Sorptionsmessungen wurden an einem *NOVA 4000* Gassorptionsanalyser, einem *Autosorb-6* oder einem *Autosorb IQ MP* der Fa. Quantachrome durchgeführt. Die für die Sorptionsmessung verwendeten Gase besaßen Reinheiten von 99.999% ( $N_2$ ; 5.0) und 99.998 ( $O_2$ ; 4.8). Die Proben wurden vor den Messungen im Vakuum bei materialspezifischen Temperaturen entgast. Die  $N_2$ -Sorptionsmessungen wurden entweder in einem mit Flüssigstickstoff gefüllten Dewar bei 77 K oder am *Autosorb IQ MP* bei 90 K mithilfe eines Kryokühlers durchgeführt. Für die Berechnung der BET-Oberfläche (Brunauer-Emmett-Teller) wurde die Software *NovaWin 11.03* verwendet.  $O_2$ -Sorptionsmessungen wurden mit einem Kryokühler am *Autosorb IQ MP* bei 90 K.  $SO_2$ -Sorptionsmessungen wurden am *Autosorb IQ MP* bei 273 K in einem Eisbad oder bei 293 K vermessen.

### IR-Spektroskopie (Infrarotspektroskopie)

An einem *Bruker Tensor 37 FT-IR-Spektrometer* wurden Messungen im ATR- (A225 Platinum ATR Einheit Diamant) und KBr-Modus durchgeführt. Gemessen wurde von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $550\text{ cm}^{-1}$  (ATR) bzw.  $400\text{ cm}^{-1}$  (KBr). Die Lage der Adsorptionsbanden wurde in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

### Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Ion-Trap-API-Massenspektrometer *Finnigan LCQ Deca* der Fa. *Thermo Quest* vermessen. Die Ionisierung wurde mit der EI-Methode durchgeführt.

### NMR-Spektroskopie (Kernmagnetresonanzspektroskopie)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an einem FT-NMR-Spektrometer *Avance III - 300* oder *Avance III - 600* der Fa. *Bruker* ( $^1\text{H}$ : 300 MHz) gemessen.

Alle Messungen wurden bei 296 K durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Bei Messungen ( $^1\text{H}$ -NMR) in  $D_2O$  wurde entweder TMS oder TMSD

organischen Lösungsmitteln TMS als Referenzsubstanz hinzugegeben, oder das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als Referenz verwendet.

#### Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden mit einem *Bruker MultiRAM* aufgenommen. Die Anregungswellenlänge des Lasers (Nd:YAG-Laser) lag bei 1064 nm. Die Banden wurden in einem Bereich von 3500 bis 70  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

#### Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden an einem *JSM-6510* mit einer LaB<sub>6</sub>- oder einer Wolfram-Kathode der Fa. *Jeol* durchgeführt. Die EDX-Messungen wurden an einem *Jeol Q-SEM Paket* der Fa. *Bruker* mit einem Si(Li)-Halbleiter-Detektor durchgeführt.

#### Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden an einem *Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X* XP-Spektrometer bei einer Messtemperatur von 70 – 80 °C, einem Kammerdruck von  $1.0 \times 10^{-9}$  mbar und einem Probenwinkel von 33 ° durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer polychromatischen Al – K $\alpha$  Strahlung (11 kV, 20 mA) und einem Emissionswinkel von 0 ° aufgenommen.

Die Kalibrierung erfolgte durch die Spektrenaufnahme reiner Kupfer-, Silber- und Gold-Proben bei 50 eV und 10 eV und anschließendem Vergleich mit Referenzwerten.

#### Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden an einem *D2 Phaser* der Fa. *Bruker* (300 W, 30 kV, 10 mA) aufgenommen. Gemessen wurde bei RT im 2 Theta-Winkel bei einer Cu – K $\alpha$ -Strahlung (1.54182 Å) und einer Schrittweite von 0.014 °<sup>2</sup> Theta (Langmessung) bzw. 0.150 °<sup>2</sup> Theta (Übersichtsmessung) zwischen 5 – 50 °<sup>2</sup> Theta. Die Auswertung erfolgte mithilfe der Software *Match!* der Fa. *Crystal Impact* in der Version 3.5.3.

#### Thermogravimetrische Analyse

Die TGA wurde an einem *TG Tarsus 209 F3* der Fa. *Netzsch* durchgeführt. Der Gasstrom betrug 10  $\text{cm}^3/\text{min}$  (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>; 79.5%/20.5%). Die Analyse der Proben wurde zwischen 30 °C und 600 °C bzw. 1000 °C mit einer Heizrate von 5 bzw. 10 K/min durchgeführt.

#### Trocknung der Produkte

Im Vakuumofen des Typs *VACUTHERM* der Fa. *Heraeus* wurden die einzelnen Proben bei 60 °C getrocknet.

Die Aktivierung der Produkte erfolgte im Glasofen *B-585* der Fa. *Büchi*.

### Transmissionselektronenmikroskop (TEM):

Die Aufnahmen wurden entweder mit einem Transmissionselektronenmikroskop *902 A* der Fa. *Zeiss* (80 kV) des Center for Advanced Imaging (CAi) der Heinrich-Heine-Universität oder einem *Tecnai G2 F20* der Fa. *FEI* am Ernst-Ruska-Zentrum (ER-C) (200 kV) des Forschungszentrums Jülich aufgenommen. Für die TEM-Aufnahmen wurden die jeweiligen Nanopartikelansätze stark verdünnt. Ein Tropfen der Suspension wurde auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfergrid aufgetragen und wenn nötig, mit weiterem Lösungsmittel gespült. Die TEM-Aufnahmen wurden mit der Software *ImageJ* nachbearbeitet, es wurden Teilausschnitte ausgewählt und die Schriftgröße der Skalierung vergrößert. Der Maßstab der Skala wurde dabei beibehalten.

### Überkritische Trocknung mit CO<sub>2</sub>

Die überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung der Proben erfolgte an einem automatischen *Überkritisch-Punkt-Trockner EM CPD300* der Fa. *Leica*. Die Proben wurden über 99 Zyklen, mit komplettem Austausch des Lösungsmittels alle zwölf Zyklen, getrocknet.

### Wassersorptionsanalyse

An einem *VSTAR<sup>TM</sup>*-Dampfsorptionsanalysator der Fa. *Quantachrome* wurden die Wassersorptionsanalysen durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 293 K.

## 5.4 Präparativer Teil

### 5.4.1 Weitere Synthesen zu CAU-23 und Mixed-TF-MOFs

#### Synthesen von CAU-23

*Single-Linker*-CAU-23 wurde nach einer angepassten Synthesemethode nach Lenzen *et al.* hergestellt. Hierbei wurden die Ansatzgrößen variiert (1/4 oder volle Ansatzgröße), unterschiedliche Metallsalze verwendet ( $\text{AlCl}_3/\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) und die Synthese für 6 oder 24 h durchgeführt.<sup>63</sup>

Ein eq.  $\text{H}_2\text{TDC}$  wurde mit zwei eq.  $\text{NaOH}$  in 100 oder 25 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben und gerührt, bis eine klare Lösung aus  $\text{Na}_2\text{TDC}$  entstanden ist. Nach kompletter Auflösung von  $\text{H}_2\text{TDC}$  wurde ein eq.  $\text{Al}^{3+}$  zu der Lösung hinzugegeben. Hierbei wurden Lösungen verschiedener Metallsalze verwendet. Für die meisten Synthesen wurden zwei verschiedene Lösungen von  $\text{AlCl}_3$  (1 mol/L) und  $\text{NaAlO}_2$  (0.5 mol/L) verwendet. Es wurden auch Synthesen mit  $\text{AlCl}_3$  (1 mol/L) oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1 mol/L) durchgeführt. Die Ansatzgrößen der verschiedenen Synthesen sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Die entstandene Suspension wurde anschließend unter Rückfluss für 6 oder 24 h gerührt. Der weitere Vorgang unterschied sich für die einzelnen Proben. Es wurden zwei unterschiedliche Wasch- und Aktivierungsschritte durchgeführt. Die erste Methode (**WA-1**) beinhaltet das Abfiltrieren des entstandenen Feststoffes, die anschließende Trocknung bei 70 °C im Trockenschrank für nicht weniger als 16 h und das anschließende Refluxieren in deion.  $\text{H}_2\text{O}$  (200 oder 50 mL) um das Nebenprodukt  $\text{NaCl}$  und nicht reagierte Edukte zu entfernen. Das Produkt wurde anschließend abfiltriert und in einem Vakuumofen (ca. 10 mbar) bei 60 °C für 24 h getrocknet.

Bei der zweiten Methode (**WA-2**) wurde der Kolbeninhalt mit deion.  $\text{H}_2\text{O}$  bis zu einem Gesamtvolumen von 50 mL aufgefüllt, anschließend zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Der Rückstand wurde dreimal in deion.  $\text{H}_2\text{O}$  resuspendiert (Gesamtvolumen 50 mL) und zentrifugiert. Nachdem das Lösungsmittel dekantiert worden ist, wurde der Rückstand in deion.  $\text{H}_2\text{O}$  resuspendiert (Gesamtvolumen 50 mL) und über Nacht geschüttelt oder gerührt. Abschließend wurde erneut zentrifugiert, das Zentrifugat dekantiert und der weiße Rückstand bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank (ca. 10 mbar) über 24 h getrocknet.

**Tabelle 11** Übersicht zu den Syntheseansätzen von CAU-23-MOFs.

Verbindung <sup>a</sup>	Reaktionszeit [h]	$n_{\text{Al}}(\text{AlCl}_3/\text{NaAlO}_2)$ [mmol]	$n_{\text{H}_2\text{TDC}}$ [mmol]	$n_{\text{NaOH}}$ [mmol]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [mL] <sup>b</sup>	Ausbeute		
						[g]	[%]	
CAU-23	24	4.69/1.56	6.26	12.75	25	1.11	82	
CAU-23 (1/4) 762 m <sup>2</sup> /g	6	4.69/1.56	6.25	12.50	25	1.09	82	
CAU-23 (1/4) 473 m <sup>2</sup> /g	6	4.69/1.56	6.25	12.50	25	1.13	84	
CAU-23 (1/4) 489 m <sup>2</sup> /g	6	4.69/1.56	6.25	12.50	25	1.13	85	
AlCl <sub>3</sub> / NaAlO <sub>2</sub>	CAU-23 (1/1) 923 m <sup>2</sup> /g	6	18.75/6.25	25.03	50.06	100	4.24	79
	CAU-23 (1/1) 872 m <sup>2</sup> /g	6	18.75/6.25	24.99	50.05	100	4.38	82
	CAU-23 (1/1) 1056 m <sup>2</sup> /g	6	18.75/6.25	24.99	50.00	100	4.81	90
	CAU-23 (1/1) 37 m <sup>2</sup> /g	6	18.75/6.25	25.00	50.00	100	–	–
	CAU-23 (1/1) 790 m <sup>2</sup> /g	24	18.75/6.25	6.25	50.00	100	4.70	88
AlCl <sub>3</sub>	CAU-23 (1/4) 329 m <sup>2</sup> /g	24	6.25	6.25	12.50	25	–	–
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CAU-23 (1/4) 6 m <sup>2</sup> /g	24	6.25	6.25	12.50	25	–	–

<sup>a</sup> *Single-Linker*-CAU-23-Produkte werden als CAU-23 (1/x) YYY m<sup>2</sup>/g bezeichnet (1/x steht für die Ansatzgröße, entweder ein Viertel oder die beschriebene Ansatzgröße von Lenzen *et al.*<sup>63</sup>; YYY m<sup>2</sup>/g gibt die bestimmte BET-Oberfläche an). <sup>b</sup> Volumen deion. H<sub>2</sub>O in dem der Linker gelöst wurde.

### Synthese von CAU-23 mit Zugabe geringer Anteile von FDC

Die Synthese von CAU-23 wurde mit geringen Mengen von FDC als Modifikator durchgeführt.

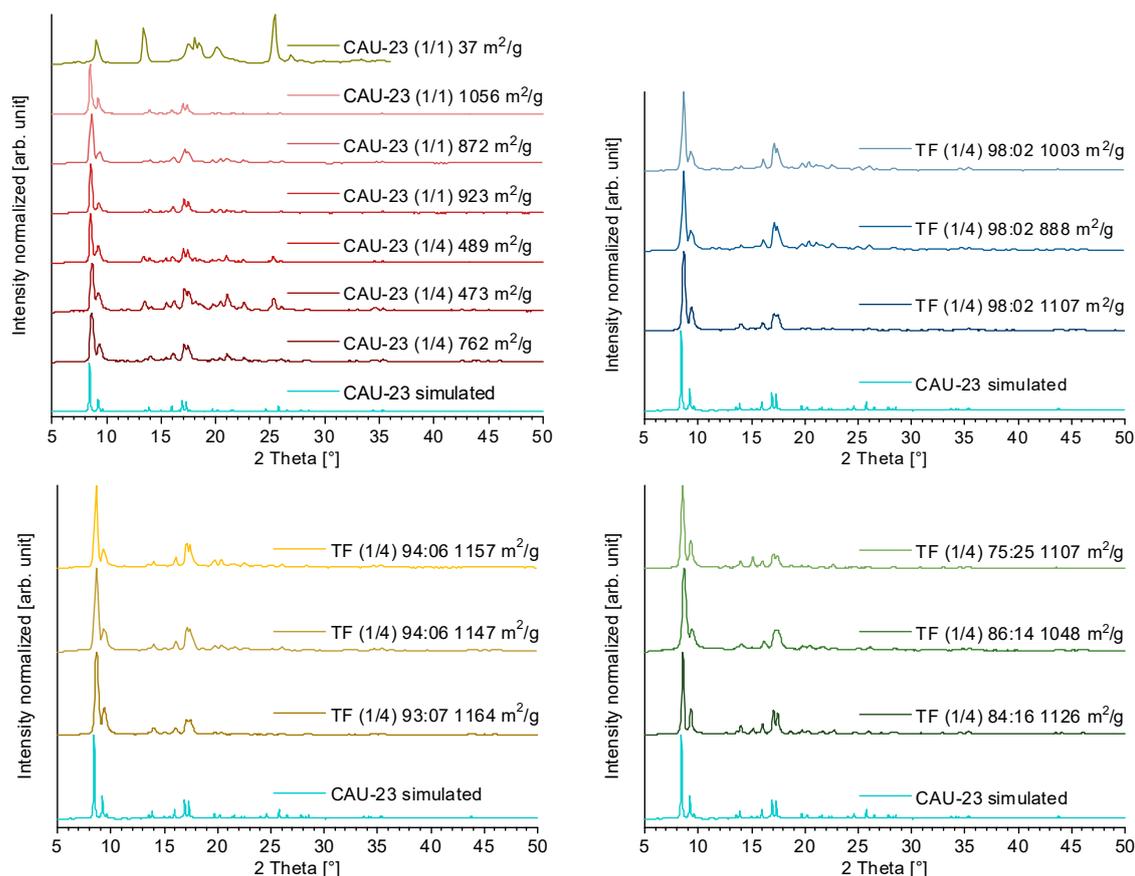
H<sub>2</sub>TDC und geringe Mengen H<sub>2</sub>FDC (zusammengenommen als ein eq., H<sub>2</sub>TDC > 0.7; H<sub>2</sub>FDC < 0.3) wurden mit zwei eq. NaOH in 25 mL deion. H<sub>2</sub>O gerührt, bis eine klare Lösung von Na<sub>2</sub>TDC und Na<sub>2</sub>FDC entstanden ist. Nach kompletter Auflösung der Linker wurde ein eq. Al<sup>3+</sup> in Form von AlCl<sub>3</sub> (1 mol/L; 4.69 mmol) und NaAlO<sub>2</sub> (0.5 mol/L; 1.56 mmol) in einem Verhältnis von 3:1 hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde anschließend unter Rückfluss für 6 h gerührt. Die Ansatzgrößen der verschiedenen Synthesen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Als Wasch- und Aktivierungsschritt wurde die Methode **WA-1** durchgeführt.

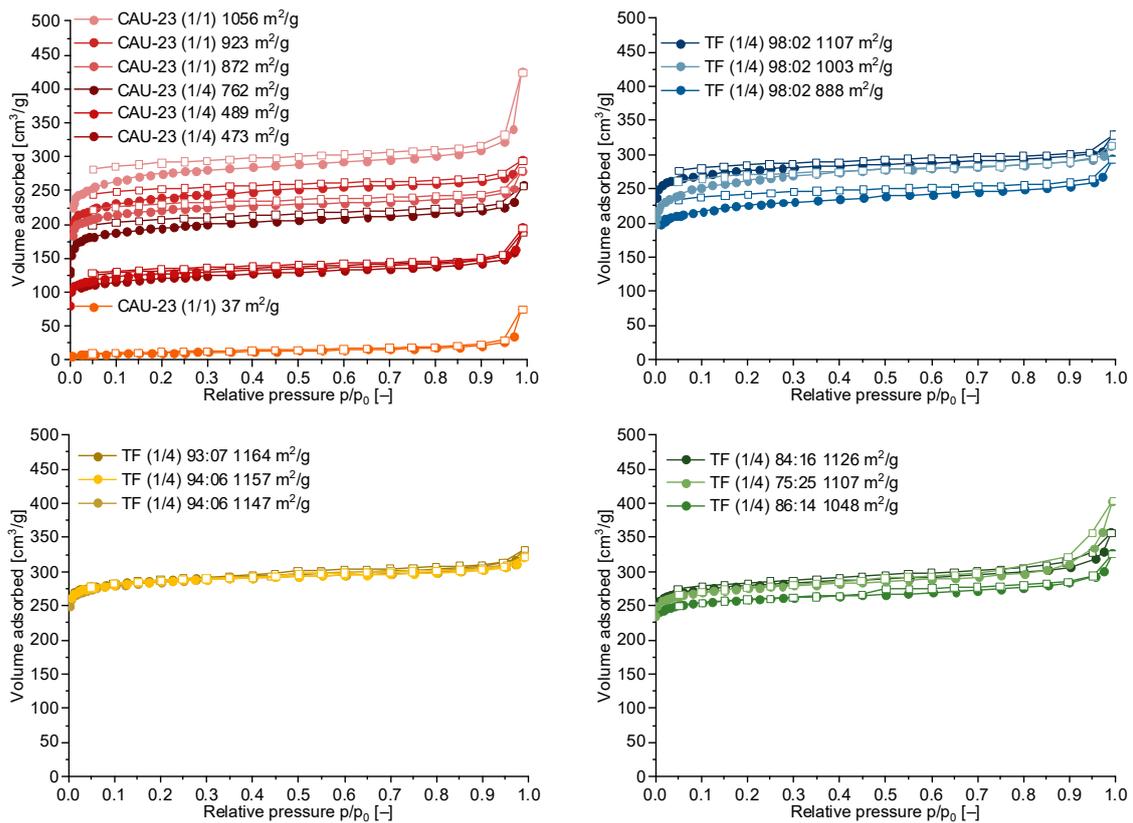
**Tabelle 12** Übersicht zu den Syntheseansätzen der TF-Mixed-Linker-Produkte.

Verbindung <sup>a</sup>	mol. Verhältnis Synthese T : F	mol. Verhältnis <sup>1</sup> H-NMR T : F <sup>b</sup>	n <sub>H<sub>2</sub>TDC</sub> [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>FDC</sub> [mmol]	n <sub>NaOH</sub> [mmol]	Ausbeute		
						[g]	[%]	
TF 90:10	TF (1/4) 98:02 1107 m <sup>2</sup> /g	0.9 : 0.1	0.98 : 0.02	5.63	0.63	12.53	1.14	85
	TF (1/4) 98:02 888 m <sup>2</sup> /g	0.9 : 0.1	0.98 : 0.02	5.63	0.63	12.53	1.13	84
	TF (1/4) 98:02 1003 m <sup>2</sup> /g	0.9 : 0.1	0.98 : 0.02	5.63	0.63	12.53	1.15	86
TF 80:20	TF (1/4) 93:07 1164 m <sup>2</sup> /g	0.8 : 0.2	0.93 : 0.07	5.00	1.25	12.50	1.09	82
	TF (1/4) 94:06 1147 m <sup>2</sup> /g	0.8 : 0.2	0.94 : 0.06	5.00	1.25	12.50	1.10	83
	TF (1/4) 94:06 1157 m <sup>2</sup> /g	0.8 : 0.2	0.94 : 0.06	5.00	1.25	12.50	1.08	81
TF 70:30	TF (1/4) 84:16 1126 m <sup>2</sup> /g	0.7 : 0.3	0.84 : 0.16	4.38	1.88	12.85	1.08	82
	TF (1/4) 86:14 1048 m <sup>2</sup> /g	0.7 : 0.3	0.86 : 0.14	4.38	1.87	12.85	1.09	82
	TF (1/4) 75:25 1107 m <sup>2</sup> /g	0.7 : 0.3	0.75 : 0.25	4.37	1.87	12.85	1.19	91

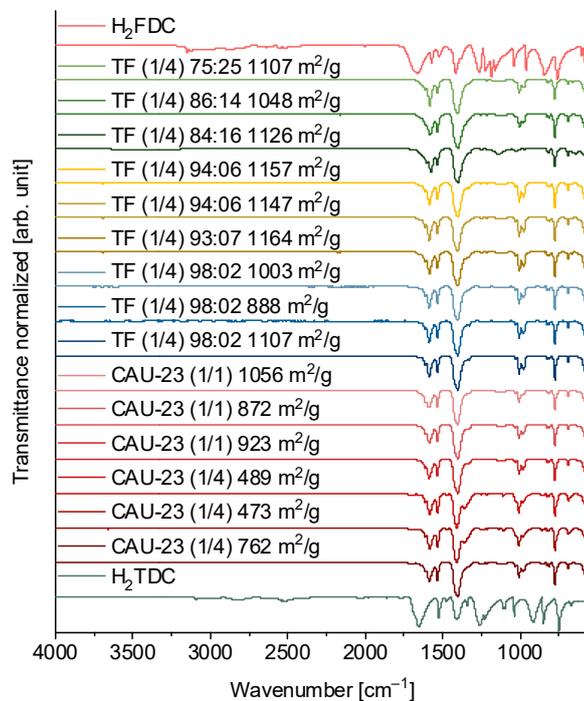
<sup>a</sup> Mixed-Linker-TF-Produkte werden als TF (1/4) xx:yy YYYY m<sup>2</sup>/g bezeichnet (T = TDC, F = FDC; 1/4 steht für die Ansatzgröße, ein Viertel der Ansatzgröße von Lenzen *et al.*<sup>63</sup>; xx = Anteil TDC; yy = Anteil FDC; YYYY m<sup>2</sup>/g gibt die bestimmte BET-Oberfläche an). <sup>b</sup> Die molaren Linkerverhältnisse wurde *post-synthetisch* durch Zersetzungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, die Proben wurden vorher in 5 wt% NaOD in D<sub>2</sub>O aufgelöst.



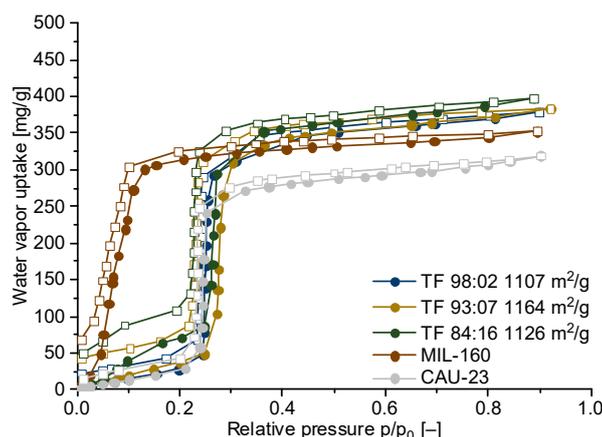
**Abbildung 83** PXRDs von erhaltenen Produkten der 1/4-, 1/1-CAU-23- und der verschiedenen TF-Mixed-Linker-Synthesen. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von CAU-23 aufgetragen (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820).<sup>63</sup>



**Abbildung 84**  $N_2$ -Sorptionisothermen von 1/4- und 1/1-CAU-23- (links oben) und TF-Mixed-Materialien (oben rechts 90:10-, unten links 80:20-, unten rechts 70:30-Synthesen) mit unterschiedlichen Anteilen von TDC und FDC bei 77 K. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.



**Abbildung 85** Aufgenommene IR-Spektren (ATR) von CAU-23, TF-Mixed-Linker-MOFs mit unterschiedlichen Linkerverhältnissen von TDC und FDC und Eduktspektren der jeweiligen Carbonsäuren in dem Bereich von 4000 – 550  $cm^{-1}$ .



**Abbildung 86** Vollständige H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von ausgewählten CAU-23-, TF-Mixed-Linker- und MIL-160-MOFs bei 293 K.

#### 5.4.1.1 Synthesen zu der versuchten Reproduktion von TF 53:47

Die Synthese der Reproduktionen wurde analog zu der Synthese von TF 53:47 (vgl. Kapitel 3.2) durchgeführt. Bei jeder Synthese wurde ein Linkerverhältnis von 1:1 (TDC:FDC) verwendet. Die Synthesen erfolgten in 10 mL deion. H<sub>2</sub>O.<sup>122</sup>

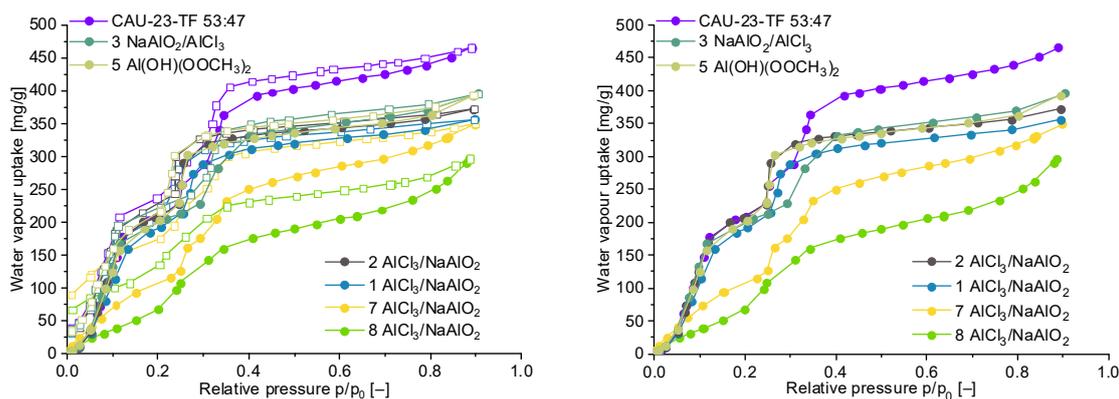
Für einige der durchgeführten Synthesen wurden die Reaktionsbedingungen adaptiert, so wurde teils die Reihenfolge der Zugabe von AlCl<sub>3</sub>- und NaAlO<sub>2</sub>-Lösungen geändert (die Benennung entspricht der Reihenfolge der Zugabe) und teils andere Al-Salze für die Synthese verwendet (Al(OH)(OOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>).

Bei der Synthese mit Al(OH)(OOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde auf das vorherige Lösen der Linker mit NaOH verzichtet. Stattdessen wurden die Linker zusammen mit dem Metallsalz vorgelegt und deion. H<sub>2</sub>O hinzugegeben. Für die Synthese mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wurde eine wässrige 1 mol/L-Lösung verwendet. Der weitere Ablauf entsprach der Literaturvorschrift. Die Ansatzgrößen der verschiedenen Synthesen sind in Tabelle 13 aufgeführt. Als Wasch- und Aktivierungsschritt wurde die Methode **WA-2** durchgeführt.

**Tabelle 13** Übersicht zu den Syntheseansätzen der Reproduktionen von TF 53:47.

Verbindung <sup>a</sup>	mol. Verhältnis <sup>1</sup> H-NMR T : F <sup>b</sup>	n <sub>Al</sub> (AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub> ) [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>TDC</sub> [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>FDC</sub> [mmol]	n <sub>NaOH</sub> [mmol]
TF 53:47 <sup>122</sup>	0.53 : 0.47	1.17/0.39	0.77	0.80	3.13
1 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.49 : 0.51	1.20/0.40	0.80	0.80	3.21
2 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.48 : 0.52	1.20/0.40	0.80	0.80	3.22
3 NaAlO <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub>	0.47 : 0.53	1.20/0.40	0.80	0.82	3.20
4 NaAlO <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub>	0.55 : 0.45	1.20/0.40	0.80	0.82	3.28
5 Al(OH)(OOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.47 : 0.53	1.60 <sup>c</sup>	0.80	0.82	0.00
6 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.63 : 0.37	1.60 <sup>d</sup>	0.80	0.82	3.23
7 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.54 : 0.46	1.17/0.39	0.79	0.78	3.20
8 AlCl <sub>3</sub> /NaAlO <sub>2</sub>	0.64 : 0.36	1.17/0.39	0.80	0.80	3.15

<sup>a</sup> Die TF 53:47-Reproduktionen werden mit einer Nummer angegeben und dem verwendeten Metallsalz. <sup>b</sup> Die molaren Linkerverhältnisse wurde *post*-synthetisch durch Zersetzungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als Metallsalz wurde Al(OH)(OOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (c) bzw. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (d) verwendet.



**Abbildung 87** H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen bei 293 K für TF 53:47-Reproduktionen. Links: Vollständige Isothermen mit Ad- und Desorption. Rechts: Vollständige Adsorptionsisotherme. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

## 5.4.2 Synthesen zu weiteren *Mixed-Linker*-Ansätzen

### 5.4.2.1 Synthese von Mix-IT

Die Synthese von Mix-IT-MOFs erfolgte in Anlehnung an Kapitel 3.2, mit dem Unterschied, dass H<sub>2</sub>IPA anstelle von H<sub>2</sub>FDC verwendet wurde.

Es wurden 0.5 eq. H<sub>2</sub>IPA und 0.5 eq. H<sub>2</sub>TDC mit zwei eq. NaOH in 10 mL deion. H<sub>2</sub>O gegeben und bei RT gerührt, bis eine klare Lösung aus Na<sub>2</sub>IPA und Na<sub>2</sub>TDC entstanden sind. Die benötigte Zeit für das vollständige Lösen der Edukte in deion. H<sub>2</sub>O betrug dabei 150 min. Daraufhin wurden 1.2 mL einer 1.0 mol/L-Lösung (1.2 mmol) aus AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und 0.78 mL einer 0.50 mol/L-Lösung (0.39 mmol) aus NaAlO<sub>2</sub> hinzugefügt. Die Reaktion erfolgte anschließend in einem 50 mL-Einhalskolben unter Rückfluss bei einer Temperatur von 100 °C und einer Zeit von 24 h bzw. 48 h. Die Ansatzgrößen der beiden Synthesen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Als Wasch- und Aktivierungsschritt wurde die Methode **WA-2** (siehe 5.4.1) durchgeführt.

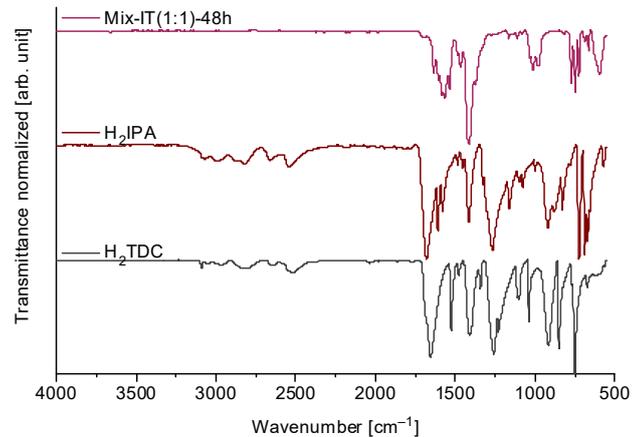
**Tabelle 14** Übersicht zu den Syntheseansätzen von Mix-IT-MOFs.

Verbindung <sup>a</sup>	mol. Verhältnis <sup>1</sup> H-NMR IPA : TDC <sup>b</sup>	n <sub>Al</sub> (AlCl <sub>3</sub> / NaAlO <sub>2</sub> ) [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>IPA</sub> [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>TDC</sub> [mmol]	n <sub>NaOH</sub> [mmol]	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [mL] <sup>c</sup>	Reaktions- zeit [h]	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
Mix-IT(1:1)-24 h	–	1.20/0.39	0.78	0.78	3.2	10	24	0.19	58
Mix-IT(1:1)-48 h	(0.49 : 0.51)	1.20/0.39	0.78	0.78	3.2	10	48	0.28	84

<sup>a</sup> Die Benennung erfolgte, aufgrund der Unklarheit ob ein *Mixed*- oder *Mixed-Linker*-MOF, mit Angabe der beiden Linker I (IPA) und T (TDC), dem 1:1-Verhältnis und der gewählten Reaktionszeit. <sup>b</sup> Die molaren Linkerverhältnisse wurde *post*-synthetisch durch Zersetzungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, die Proben wurden vorher in 5 wt% NaOD in D<sub>2</sub>O aufgelöst (Aufgrund fehlender Kristallinität wurde keine Bestimmung von Mix-IT(1:1)-24 h durchgeführt; Mix-IT(1:1)-48 h zeigte überlappende Integrale, eine genaue Bestimmung war nicht möglich). <sup>c</sup> Volumen deion. H<sub>2</sub>O in dem die Linker gelöst wurden.

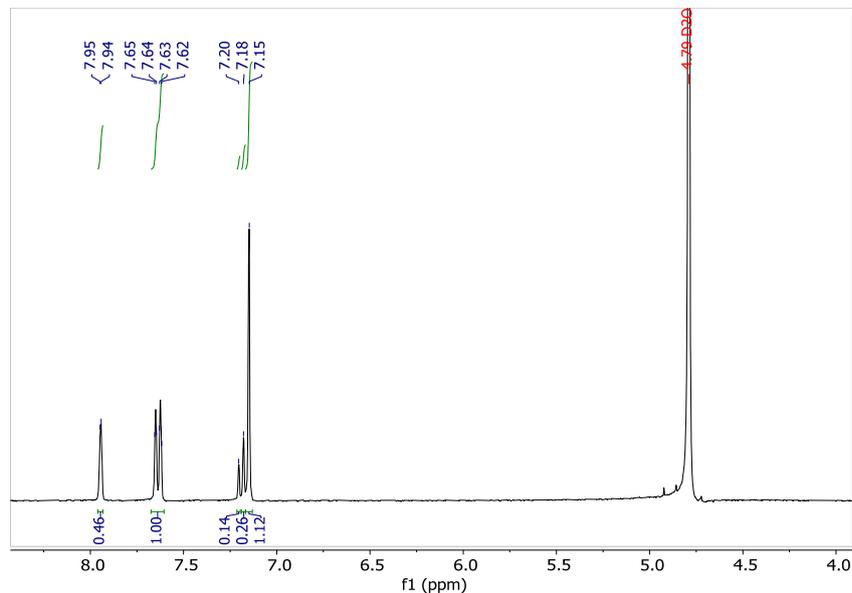
**PXRD:** Abbildung 46: Mix-IT(1:1)-24 h wies im PXRD keine Kristallinität auf, daher erfolgte keine weitergehende Analytik. Im Folgenden wird auf die weitere Charakterisierung von Mix-IT(1:1)-48 h eingegangen.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = (\nu_{\text{as}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1567 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\nu_{\text{s}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1413 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\delta \text{O-C-O})_{\text{COO}^-} 746 \text{ cm}^{-1}$  und  $(\nu \text{Al-O}) 596 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 88** Vergleich des IR-Spektrums von Mix-IT(1:1)-48 h mit dem von H<sub>2</sub>IPA und H<sub>2</sub>TDC.

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  7.94 (t,  $J = 1.75 \text{ Hz}$ , 1H), 7.63 (dd, 2H).



**Abbildung 89** <sup>1</sup>H-NMR-Aufnahme von Mix-IT(1:1)-48 h.

Die Bestimmung des molaren Linkerverhältnisses war aufgrund überlappender Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht möglich. Dem H-Atom an der 3. Position von IPA wird das Triplett bei 7.15 – 7.20 ppm zugeordnet. Das Triplett überlappt bei 7.15 ppm jedoch zugleich mit dem Singulett-Signal der beiden H-Atome am TDC-Ring. Somit kann das tatsächliche Verhältnis nicht genau ermittelt werden.

Eine Korrektur des Singulett bei 7.15 ppm ergibt ein Integral von ca. 0.98. Dementsprechend kann ein Anteil von 51% für IPA und 49% für TDC (1 : 1) berechnet werden.

REM: Abbildung 47.

N<sub>2</sub>-Sorption: Abbildung 48, BET-Oberfläche: 355 m<sup>2</sup>/g.

### 5.4.2.2 Synthese von MIL-53TF

Die Synthesevorschrift für MIL-53-TDC(Al) bzw. MIL-53TF(2.5:1) erfolgte in Anlehnung an Kapitel 3.2 und Tannert *et al.*<sup>122</sup> Die Synthese unterschied sich von der Synthese in Kapitel 3.2 durch den Verzicht von NaOH und der Verwendung eines DMF/Wasser-Gemisches als Lösungsmittel.

MIL-53-TDC(Al) wurde nur mit einem eq. H<sub>2</sub>TDC hergestellt, wohingegen für das *Mixed-Linker*-MIL-53TF(2.5:1) 0.5 eq. H<sub>2</sub>TDC und 0.5 eq. H<sub>2</sub>FDC verwendet wurden. Der bzw. die Linker wurden in 18 mL DMF vorgelegt und bei RT gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wurden 1.2 mL einer wässrigen 1.0 mol/L-Lösung (1.2 mmol) aus AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und 0.78 mL einer wässrigen 0.50 mol/L-Lösung (0.39 mmol) aus NaAlO<sub>2</sub> hinzugefügt (resultierendes Verhältnis DMF : H<sub>2</sub>O = 9:1). Die Reaktion erfolgte anschließend in einem 50 mL-Einhalskolben unter Rückfluss für 24 h.

Die Ansatzgrößen der verschiedenen Synthesen sind in Tabelle 15 aufgeführt. Als Wasch- und Aktivierungsschritt wurde die Methode **WA-2** (siehe 5.4.1) durchgeführt.

**Tabelle 15** Übersicht zu den Syntheseansätzen von MIL-53-TDC und MIL-53TF(2.5:1).

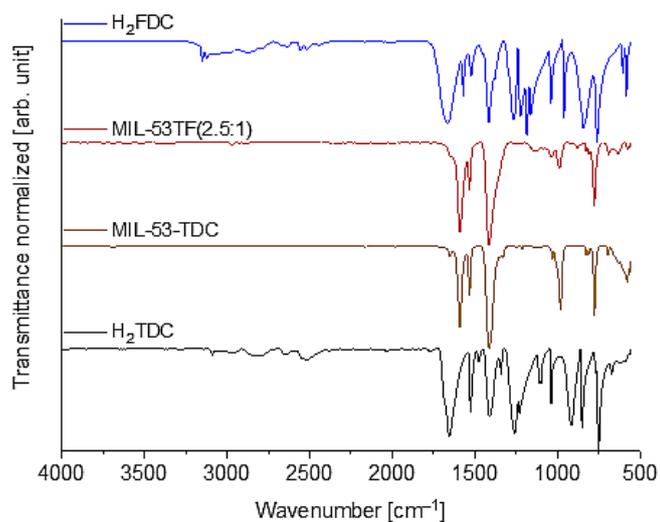
Verbindung	mol. Verhältnis <sup>1</sup> H-NMR IPA : TDC <sup>a</sup>	n <sub>Al</sub> (AlCl <sub>3</sub> / NaAlO <sub>2</sub> ) [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>TDC</sub> [mmol]	n <sub>H<sub>2</sub>FDC</sub> [mmol]	V <sub>DMF</sub> [mL] <sup>c</sup>	Ausbeute	
						[g]	[%]
MIL-53-TDC(Al)	–	1.20/0.39	1.6	–	18	0.25	55
MIL-53TF(2.5:1)	0.71 : 0.29	1.20/0.39	0.78	0.78	18	0.17	84

<sup>a</sup> Die molaren Linkerverhältnisse wurde *post*-synthetisch durch Zersetzungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, die Proben wurden vorher in 5 wt% NaOD in D<sub>2</sub>O <sup>b</sup> Volumen DMF in dem die Linker gelöst wurden.

**PXRD:** Abbildung 49.

**IR:** MIL-53-TDC(Al): IR (ATR):  $\tilde{\nu} = (\nu_{\text{as}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1591 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\nu_{\text{s}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1413 \text{ cm}^{-1}$ ,  
( $\delta \text{O-C-O}$ )<sub>COO<sup>-</sup></sub> 778 cm<sup>-1</sup> und ( $\nu \text{Al-O}$ ) 576 cm<sup>-1</sup>.

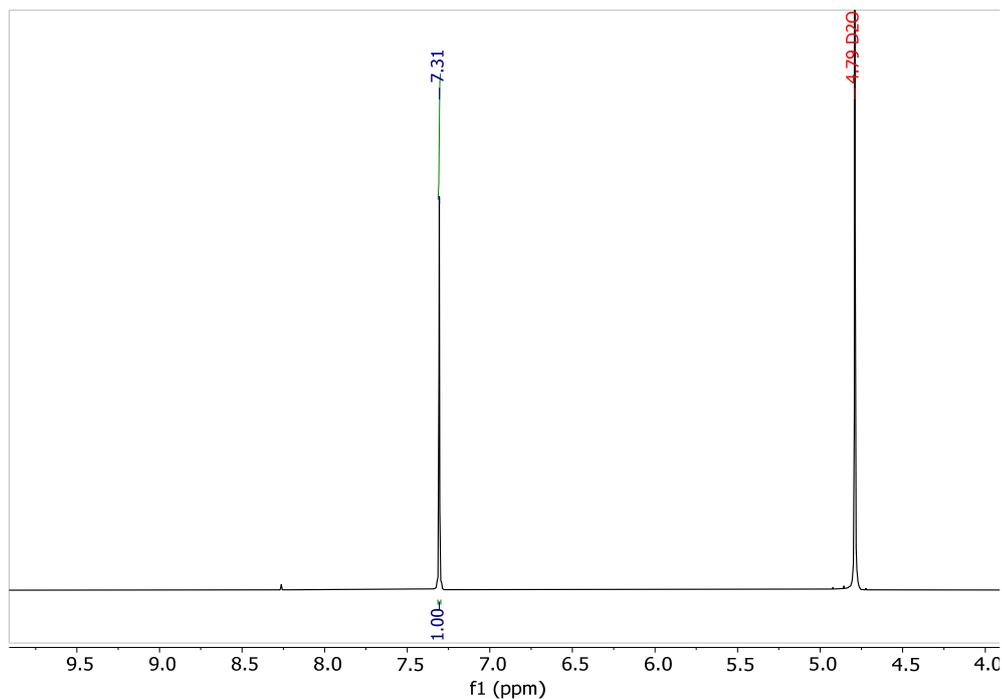
MIL-53TF(2.5:1): IR (ATR):  $\tilde{\nu} = (\nu_{\text{as}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1591 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\nu_{\text{s}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1415 \text{ cm}^{-1}$ ,  
( $\delta \text{O-C-O}$ )<sub>COO<sup>-</sup></sub> 777 cm<sup>-1</sup> und ( $\nu \text{Al-O}$ ) 575 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 90** Vergleich der IR Spektren von MIL-53-TDC und MIL-53TF(2.5:1) mit denen von H<sub>2</sub>TDC und H<sub>2</sub>FDC.

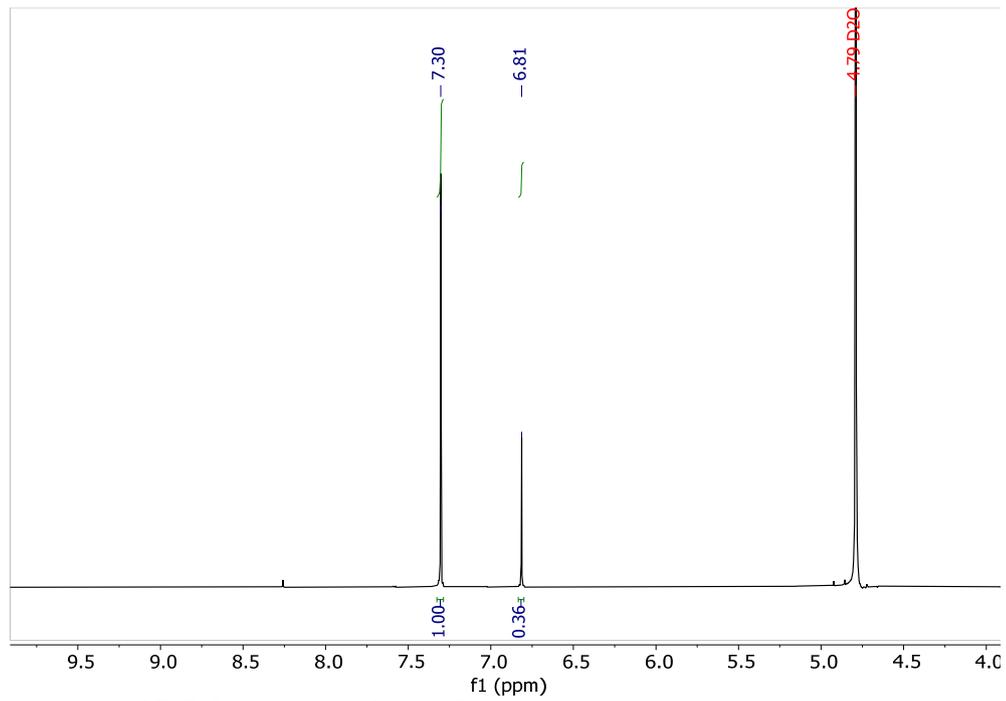
NMR:

MIL-53-TDC(Al): <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 7.31 (s, 2H).



**Abbildung 91** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von MIL-53-TDC(Al).

MIL-53TF(2.5:1): <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 7.30 (s, 2H), 6.81 (s, 2H).



**Abbildung 92**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von MIL-53TF(2.5:1).

Anhand der Auswertung des NMR-Spektrums von MIL-53TF(2.5:1) ergibt sich ein Anteil von 73% für TDC und 27% für FDC (2.5 : 1).

REM: Abbildung 50.

N<sub>2</sub>-Sorptions: Abbildung 51.

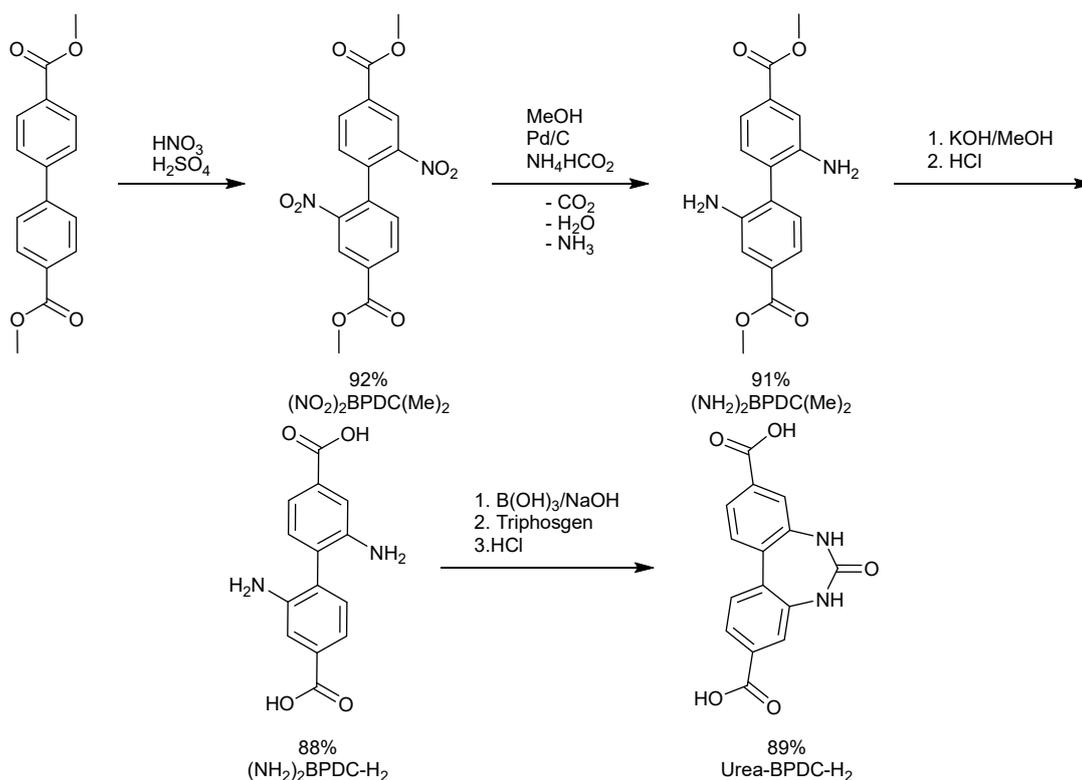
MIL-53-TDC(Al): 892 m<sup>2</sup>/g (Lit.: 1150 m<sup>2</sup>/g).<sup>62,69</sup>

MIL-53TF(2.5:1): 719 m<sup>2</sup>/g.

H<sub>2</sub>O-Sorption: Abbildung 52.

### 5.4.3 Synthese von Harnstoff modifizierten MOFs

#### Synthese von Urea-BPDC-H<sub>2</sub>



Die Synthese von Urea-BPDC-H<sub>2</sub> wurde nach einer adaptierten Synthesemethode nach Glomb *et al.*, Lun *et al.* und Keceli *et al.* in einer mehrstufigen Synthese durchgeführt.<sup>150,151,190</sup>

#### Synthese von (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BPDC(Me)<sub>2</sub>

2.0 g (7.4 mmol) (Me)<sub>2</sub>BPDC wurden in einem 50 mL Zweihalskolben in 23 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und in einem Eisbad auf ca. 5 °C gekühlt. Unter Beibehaltung der gewünschten Temperatur wurde über einen Tropftrichter eine Lösung aus 6 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 1.5 mL konz. HNO<sub>3</sub> (65%; 21.5 mmol) zutropft.

Nach Beendigung der HNO<sub>3</sub>-Zugabe wurde das Eisbad entfernt und der Reaktionsansatz weiter bei RT über Nacht gerührt.

Die Reaktionslösung wurde unter starkem Rühren auf Eiswasser gegeben und die entstandene Suspension anschließend abfiltriert. Der hellgelbe Rückstand wurde mit Eiswasser neutral gewaschen und abschließend in einem Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet.

Ausbeute: 2.5 g (6.8 mmol; 92%).

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8.69 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 8.38 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.96 (s, 6H).

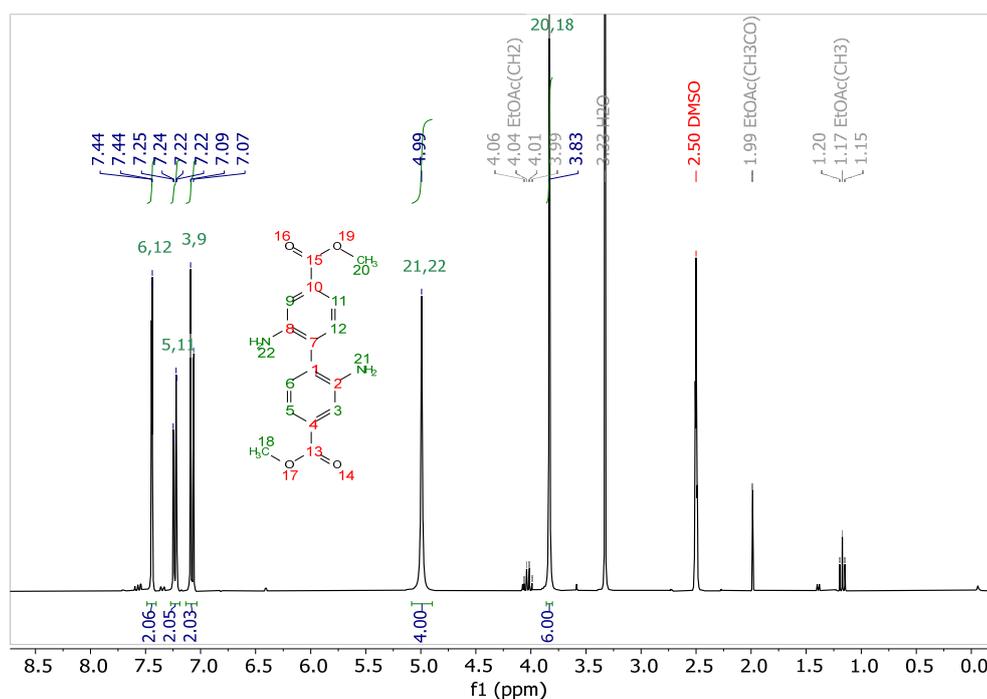
### Synthese von $(\text{NH}_2)_2\text{BPDC}(\text{Me})_2$

1.0 g (2.8 mmol)  $(\text{NO}_2)_2\text{BPDC}(\text{Me})_2$  wurde in 100 mL MeOH dispergiert und unter Rühren erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Danach wurden 0.3 g 10% Pd/C zu der Reaktionslösung gegeben, der Ansatz wurde für 5 min weitergerührt, bevor 2.2 g (35.3 mmol)  $\text{NH}_4\text{HCO}_2$  hinzugegeben wurden. Der Ansatz wurde für 21 h unter Rückfluss erhitzt. Die heiße Reaktionslösung wurde über Celite abfiltriert und der Rückstand mit heißem MeOH gewaschen, bis die Färbung der Lösung keine gelbe Färbung mehr aufwies. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen.

Das Produkt wurde anschließend zur Synthese durch eine Säulenchromatographie (1:1 Ethylacetat:*n*-Hexan) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.75 g (2.5 mmol; 91%).

NMR:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  7.44 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2H), 7.23 (dd,  $J = 7.9, 1.7$  Hz, 2H), 7.08 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 4.99 (s, 4H), 3.83 (s, 6H).



**Abbildung 93**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $(\text{NH}_2)_2\text{BPDC}(\text{Me})_2$ .

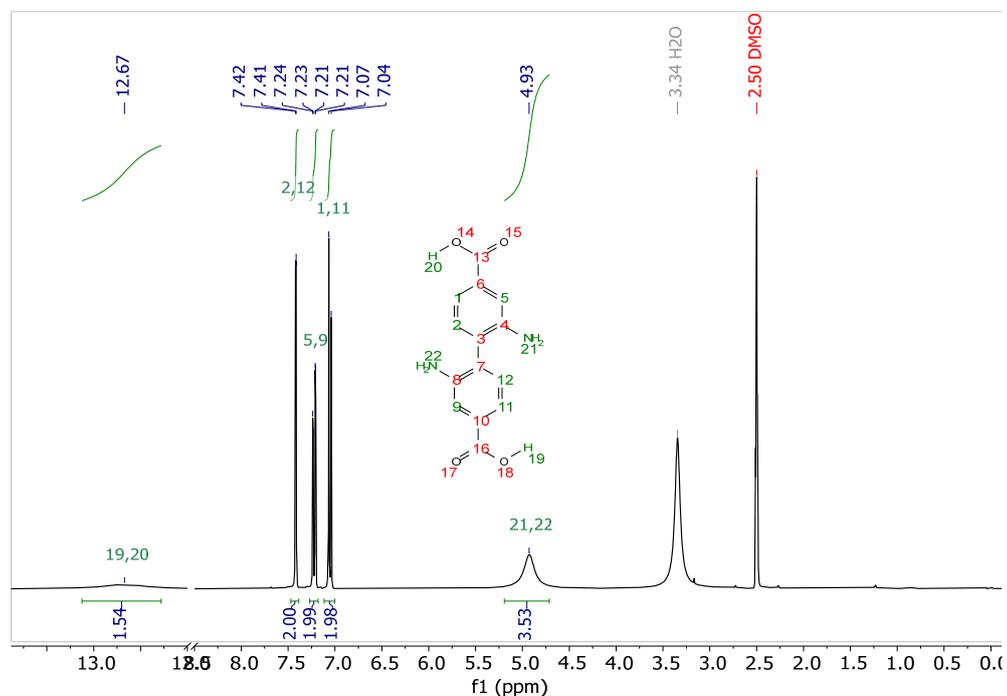
### Synthese von $(\text{NH}_2)_2\text{BPDC-H}_2$

0.50 g (1.68 mmol)  $(\text{NH}_2)_2\text{BPDC}(\text{Me})_2$  wurden in 20 mL MeOH suspendiert und für 10 min gerührt. 0.42 g (6.3 mmol) KOH wurde in 3.5 mL MeOH und 13.5 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und zu der Suspension gegeben. Der Ansatz wurde anschließend über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Am Rotationsverdampfer wurde Methanol aus der Reaktionslösung entfernt. Der Lösung wurden 6.5 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt und mit 10% HCl der pH auf ca. 1

eingestellt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit deion. H<sub>2</sub>O neutral gewaschen. Das Produkt wurde in einem Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet.

Ausbeute: 0.40 g (1.47 mmol; 88%).

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.66 (s, 2H), 7.42 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.22 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.93 (s, 4H).



**Abbildung 94** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) von (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BPDC-H<sub>2</sub>.

#### Synthese von Urea-BPDC-H<sub>2</sub>

Ausbeute: 0.30 g (0.99 mmol; 90%).

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.12 (s, 2H), 9.12 (s, 2H), 7.75 – 7.68 (m, 4H), 7.62 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H).

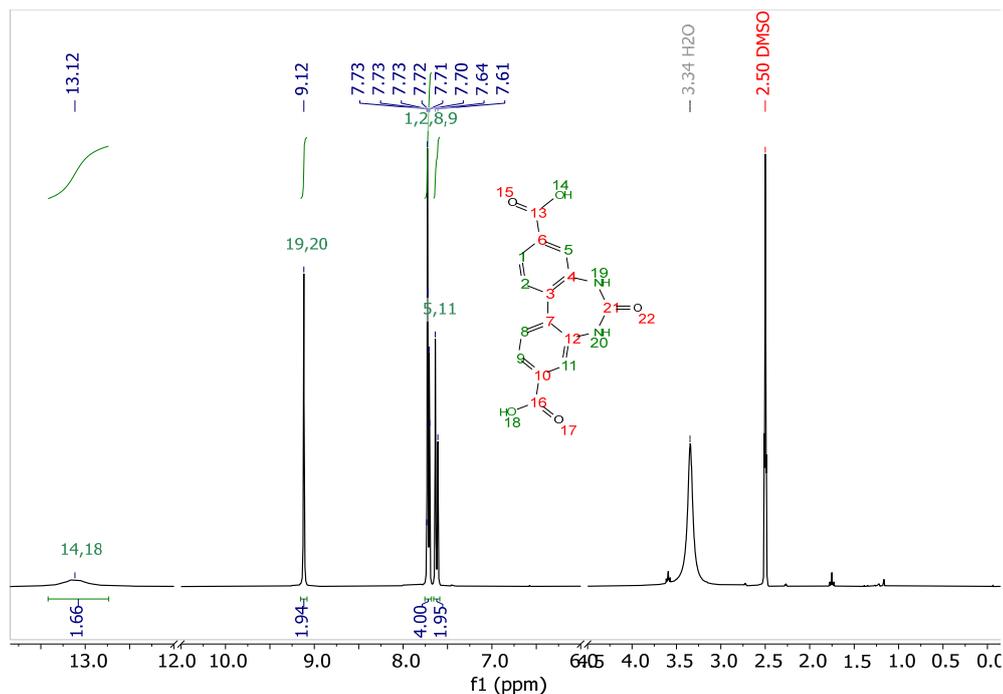


Abbildung 95  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von Urea-BPDC- $\text{H}_2$ .

#### 5.4.3.1 Synthese von Zn-Urea-BPDC

Die Synthese von Zn-Urea-BPDC-MOFs wurde analog zu der Methode von Glomb *et al.* durchgeführt.<sup>157</sup>

Urea-BPDC- $\text{H}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und teilweise ein Co-Ligand wurden abgewogen und in einem Pyrex<sup>®</sup>-Röhrchen mit Verschlussdeckel vorgelegt. Zu den Feststoffen wurden 5 mL DEF hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 3 min mit Ultraschall behandelt. Der gelöste Ansatz wurde anschließend in einen vortemperierten Reaktionsofen gestellt. Die Ansätze wurden täglich auf Kristallbildung untersucht.

Die Ansatzgrößen und Reaktionstemperaturen der durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 16 aufgelistet.

**Tabelle 16** Übersicht zu den Synthesen und Reaktionsbedingungen von Zn(Urea-BPDC)-Ansätzen.

Verbindung Zn(Urea-BPDC)-	Einwaage [mg (mmol)]			Stoffmengenverhältnis			Temp. [°C]
	Zn-Salz	Urea-BPDC-H <sub>2</sub>	Co-Ligand	Zn-Salz	Urea-BPDC	Co-Ligand	
Ohne Co-Ligand							
–	5.99 (0.020)	6.12 (0.021)	–	1.0	1.0	–	80
bipy							
bipy	24.0 (0.081)	5.99 (0.020)	6.45 (0.041)	4.0	1.0	2.1	80
bpe							
bpe	24.0 (0.081)	6.12 (0.021)	7.72 (0.042)	3.9	1.0	2.0	80
bpee							
bpee-1	24.1 (0.081)	6.07 (0.020)	7.42 (0.041)	4.0	1.0	2.0	80
bpee-2	24.1 (0.081)	5.99 (0.020)	7.68 (0.042)	4.0	1.0	2.1	50
bpee-3	24.0 (0.081)	6.06 (0.020)	11.14 (0.061)	4.0	1.0	3.0	50
bpee-4	24.5 (0.082)	6.14 (0.021)	14.91 (0.082)	4.0	1.0	4.0	50
bpee-5	24.3 (0.082)	6.40 (0.021)	7.30 (0.040)	3.8	1.0	1.9	40, 50 <sup>a,b</sup>
bpee-6	24.1 (0.081)	6.20 (0.021)	7.20 (0.040)	3.9	1.0	1.9	50
bpee-7	24.7 (0.083)	6.20 (0.021)	7.34 (0.040)	4.0	1.0	1.9	50
bpee-8	24.0 (0.081)	6.30 (0.021)	7.50 (0.041)	3.8	1.0	2.0	50
bpee-9	22.8 (0.077)	6.00 (0.020)	7.50 (0.041)	3.8	1.0	2.1	50
bpee-10	23.9 (0.080)	6.00 (0.020)	7.50 (0.041)	4.0	1.0	2.1	50

<sup>a</sup> Als Lösungsmittel wurde DMF verwendet. <sup>b</sup> Die Temperatur wurde zunächst auf 40 °C eingestellt, nach 3 d waren keine Kristalle zu erkennen. Die Temperatur wurde auf 50 °C erhöht.

PXRD: Abbildung 54 und Abbildung 55.

#### 5.4.3.2 Synthese von UiO-67-Urea

Die Synthese von UiO-67- und UiO-67-Urea-Ansätzen erfolgte in Anlehnung an Schaate *et al.*<sup>153</sup>

ZrCl<sub>4</sub> und Benzoesäure wurden vorgelegt und in DMF gelöst. Zu der Lösung wurde H<sub>2</sub>BPDC und Urea-BPDC-H<sub>2</sub> hinzugefügt. Die entstandene Suspension wurde 3 min mit Ultraschall behandelt. Für UiO-67-Urea (100%) wurde eine klare gelbliche Lösung erhalten, wohingegen bei den anderen Ansätzen weiterhin eine Suspension vorlag.

Der Ansatz wurde in einen Stahlautoklaven mit Teflon-Inlay überführt. Anschließend wurde eine Solvothermalsynthese durchgeführt. Der Autoklav wurden innerhalb von 3 h auf 120 °C erhitzt, diese Temperatur wurde für 24 h gehalten. Danach wurde innerhalb von 3 h auf RT abgekühlt.

Die entstandene Suspension wurde abzentrifugiert und der Überstand wurde entfernt. Das Sediment wurde in 5 mL DMF resuspendiert und anschließend über Nacht geschüttelt. Die Suspension wurde zentrifugiert, das Lösungsmittel entfernt und das Sediment wurde erneut in DMF (45 mL) resuspendiert. Die Suspension wurde anschließend erneut zentrifugiert und das Lösungsmittel entfernt. Das Sediment wurde mit 20 mL DMF für 3 d

geschüttelt. Das Lösungsmittel wurde gegen 20 mL EtOH ausgetauscht und über Nacht geschüttelt. Danach wurde das Lösungsmittel gegen frisches 20 mL EtOH ausgetauscht. Abschließend wurden die (Mixed-Linker-)UiO-67-Urea-MOFs überkritisch getrocknet. UiO-67 wurde hingegen thermisch bei 120 °C aktiviert. Die Ansatzgrößen der verschiedenen Synthesen sind in Tabelle 17 aufgeführt.

**Tabelle 17** Übersicht zu den Synthesen und Reaktionsbedingungen der UiO-67-Urea- und UiO-67-Ansätzen.

Verbindung	m (n) [mg (mmol)]			m (n) [g (mmol)]	V <sub>DMF</sub> [mL]
	Urea-BPDC-H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> BPDC	ZrCl <sub>4</sub>	Benzoessäure	
UiO-67	–	125 (0.52)	121 (0.52)	1.91 (15.6)	20
UiO-67 scd-re	–	93 (0.39)	90 (0.39)	1.41 (11.6)	15
UiO-67-Urea (10%)	15 (0.051)	112 (0.46)	120 (0.52)	1.88 (15.4)	20
UiO-67-Urea (10%) scd-re	12 (0.039)	84 (0.35)	90 (0.39)	1.41 (11.6)	15
UiO-67-Urea (20%)	31 (0.103)	100 (0.41)	120 (0.52)	1.88 (15.4)	20
UiO-67-Urea (20%) scd-re	23 (0.078)	75 (0.31)	90 (0.39)	1.41 (11.6)	15
UiO-67-Urea (30%) scd	35 (0.116)	66 (0.27)	90 (0.39)	1.41 (11.6)	15
UiO-67-Urea (100%)	138 (0.464)	–	120 (0.52)	1.88 (15.4)	20

PXRD: Abbildung 57.

REM: Abbildung 58.

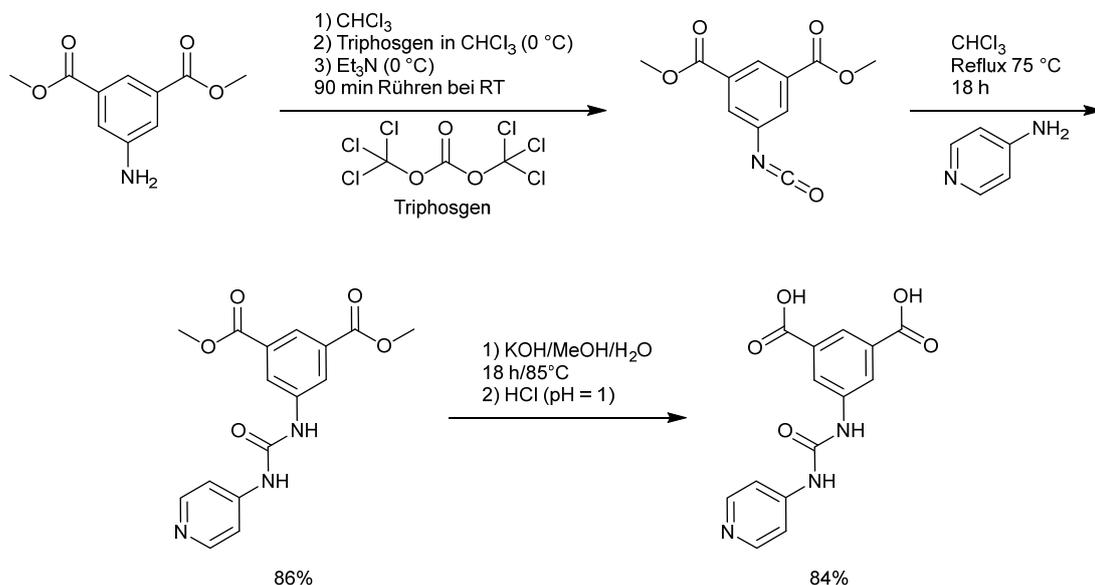
N<sub>2</sub>-Sorptions: Abbildung 59 (links); BET-Oberfläche: Tabelle 4.

TGA: Abbildung 59 (rechts).

H<sub>2</sub>O-Sorption: Abbildung 60.

### 5.4.3.3 Synthese von H<sub>2</sub>PUIP und folgende MOF-Synthesen

#### Synthese von H<sub>2</sub>PUIP



#### Synthese von (Me)<sub>2</sub>PUIP

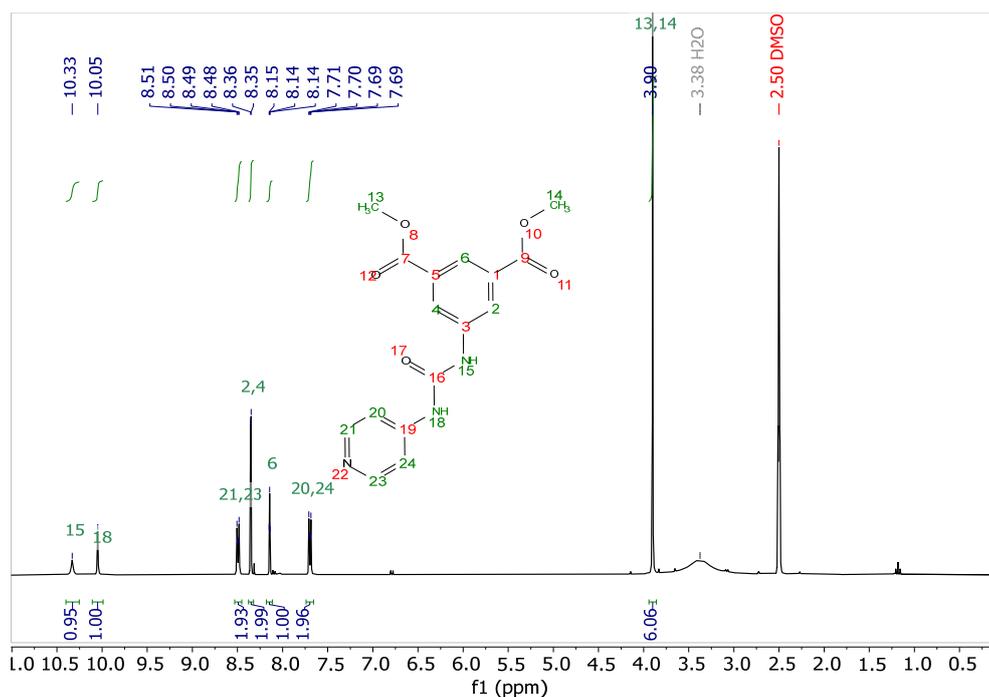
Die Synthese von (Me)<sub>2</sub>PUIP wurde an die Veröffentlichung von Yamanaka *et al.* angelehnt.<sup>158</sup>

Dazu wurde 0.57 g (2.7 mmol) Dimethyl-5-aminoisophthalat in 30 mL CHCl<sub>3</sub> gelöst. Der Ansatz wurde in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Bei Erreichen der Temperatur wurde eine Lösung von 0.81 g (2.7 mmol) Triphosgen in 7 mL CHCl<sub>3</sub> langsam zu der Lösung getropft. Der verwendete Tropftrichter wurde mit 2 mL CHCl<sub>3</sub> gespült und anschließend 2 mL Et<sub>3</sub>N zu dem Reaktionsansatz getropft. Der Ansatz wurde für 90 min bei RT gerührt.

Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und ein beiges Zwischenprodukt erhalten. Zu dem Produkt wurde 0.26 g (2.8 mmol) 4-Aminopyridin gegeben und der Ansatz wurde in 30 mL CHCl<sub>3</sub> gelöst. Die Lösung wurde über Nacht zum Rückfluss gekocht. Der bei der Reaktion ausgefallene weiße Feststoff wurde anschließend abfiltriert und mit 80 mL CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Abschließend wurde der Feststoff bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.77 g (2.3 mmol; 86%).

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 10.33 (s, 1H), 10.05 (s, 1H), 8.53 – 8.45 (m, 2H), 8.35 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.14 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.74 – 7.66 (m, 2H), 3.90 (s, 6H).



**Abbildung 96**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $(\text{Me})_2\text{PUIP}$ .

### Synthese von $\text{H}_2\text{PUIP}$

0.30 g (0.92 mmol)  $(\text{Me})_2\text{PUIP}$  wurde in 20 mL MeOH für 10 min dispergiert. Eine Lösung von 0.23 g (4.1 mmol) KOH in 13.5 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  und 3.5 mL MeOH wurde zu der Suspension hinzugefügt. Es bildete sich eine klare Lösung. Die Lösung wurde anschließend über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde MeOH am Rotationsverdampfer abgezogen und 6 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben. Der pH-Wert wurde mit einer 10%-HCl Lösung angesäuert. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit deion.  $\text{H}_2\text{O}$  neutral gewaschen und abschließend über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 0.23 g (0.77 mmol; 84%).

NMR:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  9.65 (s, 2H), 8.45 – 8.36 (m, 2H), 8.31 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 8.14 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.57 – 7.49 (m, 2H).

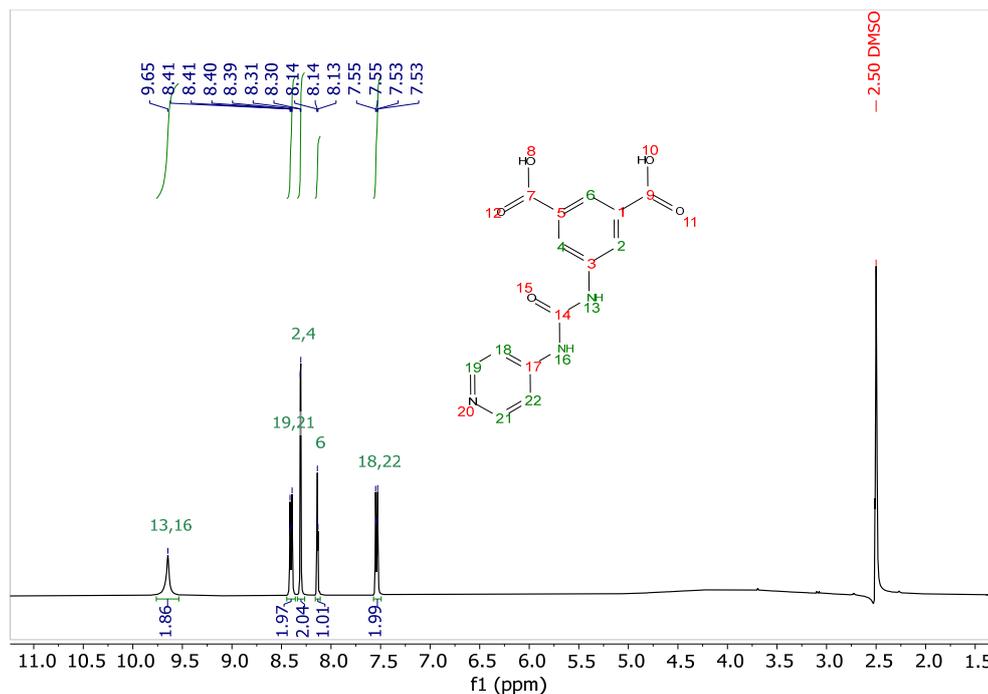


Abbildung 97  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $\text{H}_2\text{PUIP}$ .

### Synthese von Cu-PUIP-MOFs

$\text{H}_2\text{PUIP}$  wurde in einem Pyrex<sup>®</sup>-Röhrchen mit Verschlussdeckel vorgelegt und 5 mL Lösungsmittel wurden hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3 min mit Ultraschall behandelt und gegebenenfalls erhitzt, bis der Linker vollständig gelöst war. Anschließend wurde das jeweilige Metallsalz hinzugefügt. Gegebenenfalls wurde  $\text{HBF}_4$  zu dem Ansatz hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde, nach dem Auflösen des Metallsalzes, in einen vortemperierten Reaktionsofen gestellt. Die Ansätze wurden täglich auf Kristallbildung untersucht.

Die Ansatzgrößen und Reaktionstemperaturen der durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

**Tabelle 18** Übersicht zu den Synthesen und Reaktionsbedingungen von Cu-PUIP-Ansätzen.

Verbindung	m (n) [mg ( $\mu$ mol)]		Stoffmengenverhältnis		$V_{\text{HBF}_4}$ [ $\mu$ l]	Lösungs- mittel
	Cu-Salz	H <sub>2</sub> PUIP	Cu-Salz	H <sub>2</sub> PUIP		
<b>Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>						
Cu-PUIP-1	8.7 (25)	6.12 (20)	1.24	1.00	–	DMF
Cu-PUIP-2	14.1 (41)	12.2 (40)	1.01	1.00	–	DMF
Cu-PUIP-3	8.9 (26)	6.14 (20)	1.26	1.00	–	DMA
Cu-PUIP-4	3.5 (10)	3.1 (10)	0.99	1.00	–	DMF
Cu-PUIP-5	5.2 (15)	4.7 (16)	0.97	1.00	–	DMF
Cu-PUIP-6	5.6 (16)	4.5 (15)	1.09	1.00	10	DMF
Cu-PUIP-7	5.4 (16)	4.6 (15)	1.02	1.00	20	DMF
Cu-PUIP-8	5.0 (14)	4.6 (15)	0.95	1.00	10	DMF
Cu-PUIP-9	6.0 (17)	4.7 (16)	1.11	1.00	5	DMF
<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>						
Cu-PUIP-10	4.0 (0.012)	4.8 (0.016)	0.73	1.00	–	DMF
Cu-PUIP-11	3.9 (0.011)	4.5 (0.015)	0.76	1.00	5	DMF

PXRD: Abbildung 62 (links).

### Synthese von Zn-PUIP-MOFs

H<sub>2</sub>PUIP wurde in einem Pyrex<sup>®</sup>-Röhrchen mit Verschlussdeckel vorgelegt und 5 mL Lösungsmittel wurden hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3 min mit Ultraschall behandelt und gegebenenfalls erhitzt, bis der Linker vollständig gelöst war. Anschließend wurde das jeweilige Metallsalz hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde, nach dem Auflösen des Metallsalzes, in einen vortemperierten Reaktionsofen gestellt. Die Ansätze wurden täglich auf Kristallbildung untersucht.

Die Ansatzgrößen und Reaktionstemperaturen der durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 19 aufgeführt.

**Tabelle 19** Übersicht zu den Synthesen und Reaktionsbedingungen von Zn-PUIP-Ansätzen.

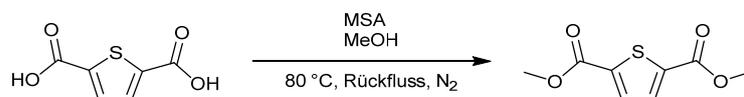
Verbindung	m (n) [mg ( $\mu$ mol)]		Stoffmengenverhältnis		Lösungs- mittel
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PUIP	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> PUIP	
Zn-PUIP-1	4.5 (0.015)	4.7 (16)	1.0	1.0	DMF
Zn-PUIP-2	8.8 (0.030)	4.6 (15)	1.9	1.0	DMF
Zn-PUIP-3	2.2 (0.007)	4.7 (16)	0.5	1.0	DMF
Zn-PUIP-4	4.6 (0.015)	4.9 (16)	1.0	1.0	DMA/MeOH
Zn-PUIP-5	4.7 (0.016)	4.5 (15)	1.1	1.0	DMF/MeOH
Zn-PUIP-6	5.5 (0.018)	4.7 (16)	1.2	1.0	DMF
Zn-PUIP-7	3.3 (0.011)	4.7 (16)	0.7	1.0	DMF
Zn-PUIP-8	4.7 (0.016)	4.5 (15)	1.1	1.0	DMF
Zn-PUIP-9	4.3 (0.014)	4.4 (15)	1.0	1.0	DMF
Zn-PUIP-10	3.3 (0.011)	4.6 (15)	0.7	1.0	DMF

PXRD: Abbildung 63.

## 5.4.4 Synthese von schwefelhaltigen MOFs in verschiedenen Oxidationsstufen

### 5.4.4.1 Pre-synthetische Modifizierung

#### Veresterung von H<sub>2</sub>TDC



Die Veresterung von H<sub>2</sub>TDC erfolgte nach Butkevich *et al.*<sup>163</sup>

Zu einer Suspension von 1.0 g (5.8 mmol) H<sub>2</sub>TDC in 15 mL Methanol wurde 0.16 mL (2.5 mmol) MSA hinzugegeben. Der Ansatz wurde für 72 h bei 80 °C unter Rückfluss in N<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt. Nach kurzem Erhitzen wurde eine klare Lösung erhalten, mit zunehmender Reaktionszeit fiel ein weißes Produkt aus. Nach dem Abkühlen der Suspension auf RT, wurde der Ansatz auf -10 °C gekühlt und das Produkt abfiltriert. Anschließend wurde der Feststoff mit 30 mL kaltem Methanol und danach mit einem 60 mL kaltem Methanol-Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde abschließend im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.95 g (82%, Lit.: 99%).

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.72 (s, 2H), 3.89 (s, 6H).

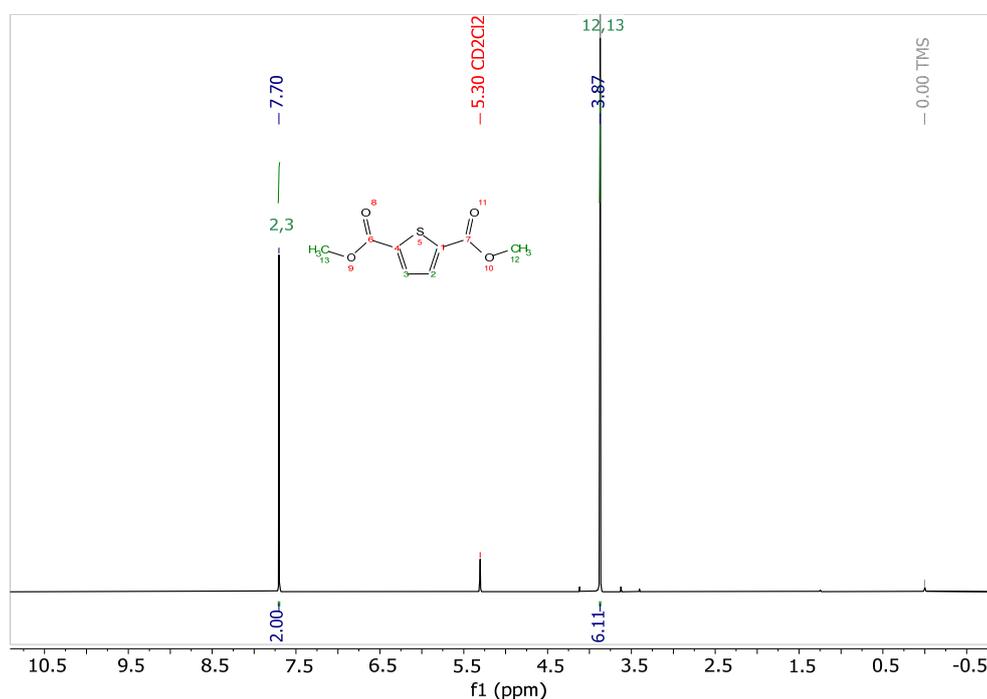
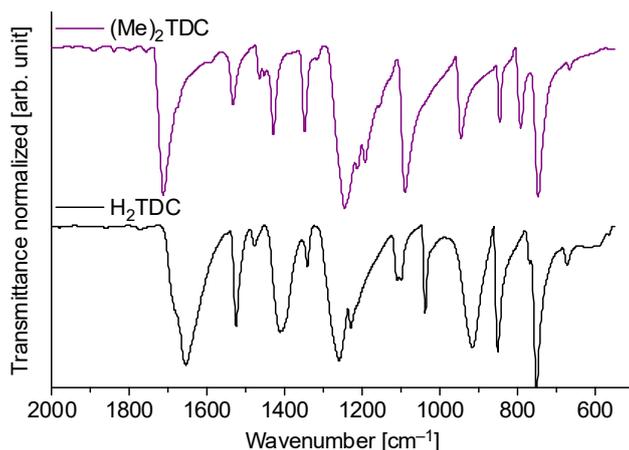


Abbildung 98 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von (Me)<sub>2</sub>TDC.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = (\nu_{\text{as}} \text{ C-O-C}) 1246 \text{ cm}^{-1}, (\nu_{\text{s}} \text{ C-O-C}) 1089 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 99** Vergleich der IR-Spektren von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  und  $\text{H}_2\text{TDC}$ .

EI:  $m/z$  (%) = 200 (31), 169 (100).

EA:

**Tabelle 20** Vergleich der EA von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  mit den theoretisch bestimmten Werten.

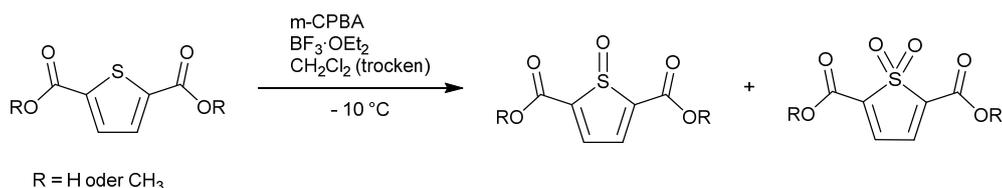
Element	Exp. Wert	Theo. Wert
	[wt%]	[wt%]
C	48.05	47.99
H	4.12	4.03
S	16.13	16.01

Der Versuch wurde mit identischen Ansatzgrößen wiederholt. Die Reaktionslaufzeit betrug 24 h bei 80 °C unter Rückfluss in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Die restliche Prozedur wurde analog durchgeführt.

Die Analysenergebnisse waren vergleichbar zu der ersten Synthese.

Ausbeute: 0.95 g (82%, Lit.: 99%).

#### Oxidation mit *m*-CPBA nach Li *et al.*



Die Oxidation der jeweiligen schwefelhaltigen Verbindung erfolgte nach bzw. in Anlehnung an Li *et al.*<sup>164</sup> Es wurden Ansätze mit  $\text{H}_2\text{TDC}$  und  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  durchgeführt.

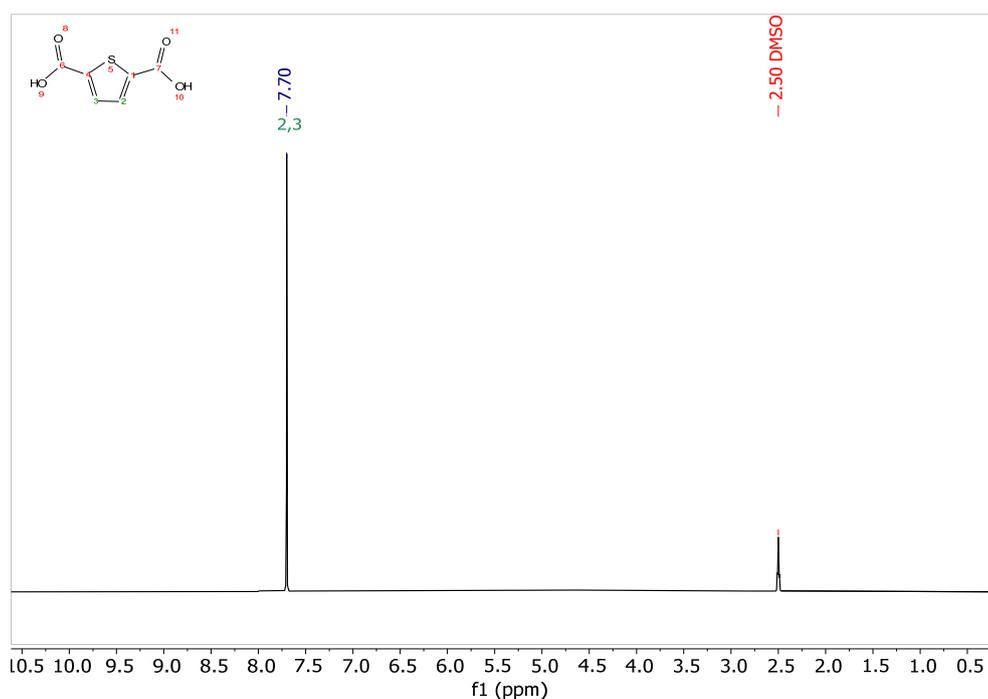
Die schwefelhaltige Verbindung wurde in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert ( $\text{H}_2\text{TDC}$ ) bzw. gelöst ( $(\text{Me})_2\text{TDC}$ ). Bei -10 °C wurde im Anschluss  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  und eine Lösung von *m*-CPBA in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben. Die Reaktionsparameter (Ansatzgröße und Reaktionszeit) wurden variiert. Im Folgenden wird exemplarisch eine durchgeführte Synthese beschrieben, da bei den Produkten nach Li *et al.* keine Oxidation festgestellt werden konnte.

## H<sub>2</sub>TDC

80 mg (0.47 mmol) H<sub>2</sub>TDC wurde in 10 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und unter Rühren auf -10 °C gekühlt. Unter inerten Bedingungen wurden 0.35 mL (2.8 mmol) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> langsam hinzugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wurde inert eine Lösung von 0.12 g (0.71 mmol) *m*-CPBA in 15 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 20 min hinzugegeben. Die Suspension wurde nach vollendeter Zugabe für 2 h weiter bei -10 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Feststoff über Nacht in deion. H<sub>2</sub>O gewaschen. Dann wurde die Suspension mit deion. H<sub>2</sub>O auf ein Volumen von 45 mL aufgefüllt, zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Der Feststoff wurde abschließend bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt wird als H<sub>2</sub>TDC (L1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 37 mg.<sup>i</sup>

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.70 (s).



**Abbildung 100** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) von H<sub>2</sub>TDC (L1)\*.

## Me<sub>2</sub>TDC

80 mg (0.40 mmol) (Me)<sub>2</sub>TDC wurde in 10 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -10 °C gekühlt. Unter inerten Bedingungen wurden 0.30 mL (2.4 mmol) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> langsam hinzugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 0.10 g

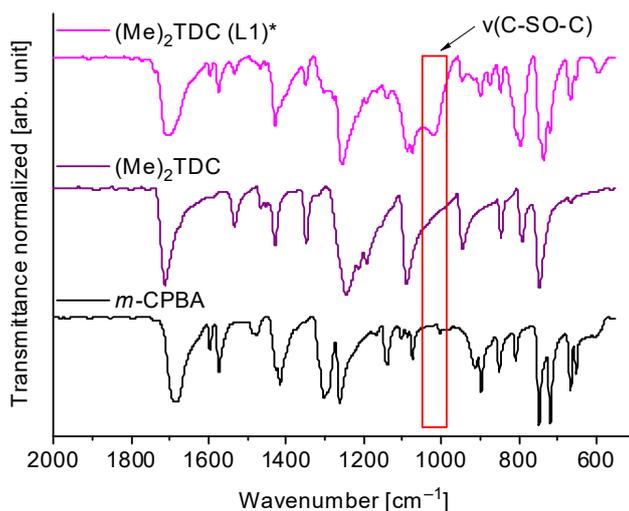
<sup>i</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

(0.60 mmol) *m*-CPBA in 15 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 20 min hinzuge tropft. Die Lösung wurde nach vollendeter Zugabe für 2 h weiter bei -10 °C gerührt. Anschließend wurden 30 mL einer konz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugegeben. Die organische Phase wurde aufbewahrt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen (3 x 20 mL). Daraufhin wurden die organischen Phasen vereinigt, einmal mit 50 mL deion. H<sub>2</sub>O und mit einer konz. Kochsalz-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen und mithilfe von Calciumsulfat getrocknet.

Nach dem Filtrieren wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> am Rotationsverdampfer abgezogen und der erhaltene Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde für 4 Tage in deion. H<sub>2</sub>O geschüttelt (ein Lösungsmittelaustausch nach den ersten 24 h). Daraufhin wurde zentrifugiert, das Wasser dekantiert und der Feststoff erneut bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als (Me)<sub>2</sub>TDC (L1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 57 mg.<sup>ii</sup>

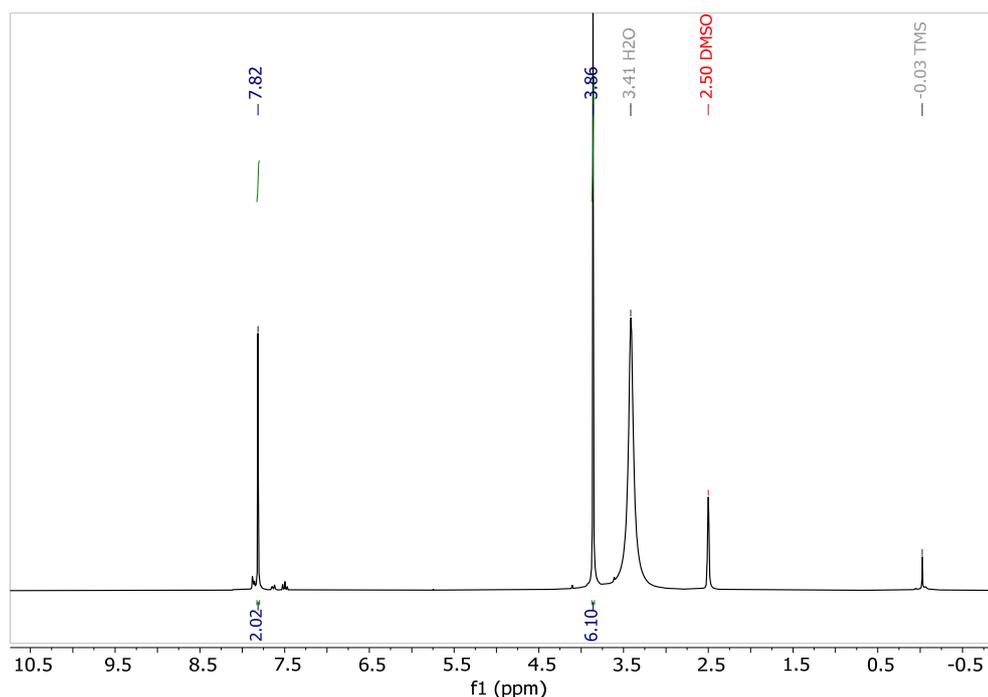
IR (ATR):  $\tilde{\nu} = (\text{C-SO-C}) 1018 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 101** Vergleich der IR-Spektren von dem Produkt (Me)<sub>2</sub>TDC (L1)\*, (Me)<sub>2</sub>TDC und *m*-CPBA.

<sup>ii</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde.

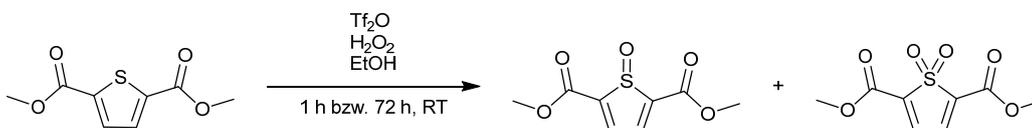
NMR:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  7.82 (s, 2H), 3.86 (s, 6H).



**Abbildung 102**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  (L1)\*.

EI:  $m/z$  [%] = 200 (32), 169 (100), 141 (15), 111 (16), 82 (10).

#### Oxidation mit $\text{Tf}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ nach Khodaei *et al.*



Die Oxidation von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  wurde in Anlehnung an Khodaei *et al.* durchgeführt.<sup>165</sup>

Die Reaktionszeit wurde zwischen 1 h und 72 h variiert, um eine Zeitabhängigkeit der Reaktion zu untersuchen.

0.12 g (0.6 mmol)  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  wurde in 80 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurden 0.12 mL (1.2 mmol) Wasserstoffperoxid (30%) und 0.05 mL (0.3 mmol)  $\text{Tf}_2\text{O}$  hinzugegeben und für 1 h bzw. 72 h bei RT verrührt. Danach wurden zu der Lösung deion.  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethylacetat gegeben (s. Tabelle 21 für Ansatzgrößen). Zur Verbesserung der Phasentrennung wurde konz.  $\text{NaCl}$ -Lösung hinzugegeben. Die organischen Phasen wurden gesammelt und die wässrige Phase mit 80 mL Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mithilfe von  $\text{CaSO}_4$  getrocknet. Am Rotationsverdampfer wurde das organische Lösungsmittel abgezogen und der erhaltene Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

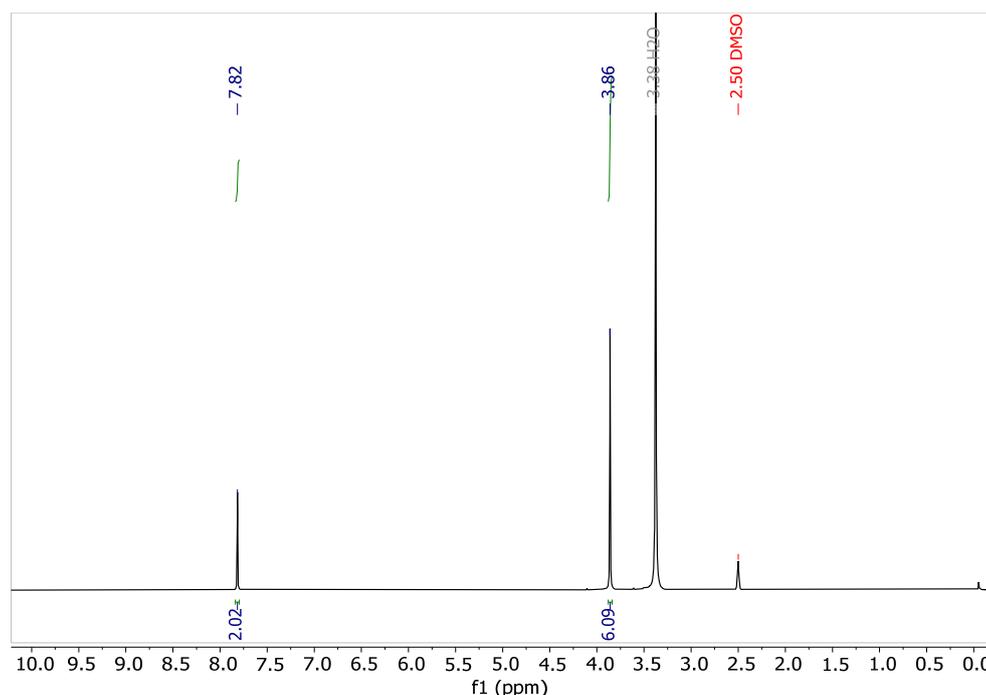
In Tabelle 21 sind Angaben zu den durchgeführten Synthesen aufgelistet.

**Tabelle 21** Übersicht der Reaktionszeit, den Volumen an dest. Wasser und Ethylacetat, sowie die Ausbeute der Ansätze zur Oxidation nach Khodaei *et al.*

Verbindung	Reaktionszeit [h]	deion. H <sub>2</sub> O [mL]	Ethylacetat [mL]	Ausbeute [mg]
(Me) <sub>2</sub> TDC (K1)*	1	80	120	150 <sup>a</sup>
(Me) <sub>2</sub> TDC (K2)*	72	80	120	95 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

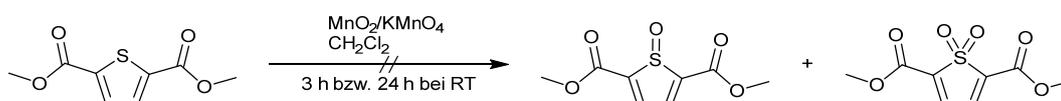
NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.82 (s, 2H), 3.86 (s, 6H).



**Abbildung 103** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) von (Me)<sub>2</sub>TDC (K2)\*.

Die NMRs von (Me)<sub>2</sub>TDC (K1)\* und -(K2)\* zeigten keine Unterschiede zum Edukt-NMR, weshalb keine weitere Analytik der hergestellten Produkte durchgeführt wurde.

#### Oxidation mit MnO<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub> nach Shaabani *et al.*



Die Oxidation von H<sub>2</sub>TDC wurde in Anlehnung an Shaabani *et al.* durchgeführt.<sup>166</sup>

Um eine mögliche Zeitabhängigkeit der Reaktion zu untersuchen, wurde die Reaktionslaufzeit zwischen 3 h und 24 h variiert.

0.12 g (0.60 mmol) (Me)<sub>2</sub>TDC wurde zunächst in 25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. In einem Zeitraum von 15 min wurde 1.2 g eines MnO<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>-Gemisches hinzugegeben. Der Ansatz wurde für 3 h bzw. 24 h bei RT verrührt. Anschließend wurde das MnO<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>-Gemisch über eine Glasfritte (Pore 4) filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit jeweils 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Das Filtrat wurde gesammelt und anschließend wurde das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wurde bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Das benötigte MnO<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>-Gemisch wurde wie folgt hergestellt: 0.90 g (10 mmol) Mangan(IV)oxid, welches bei 120 °C für 24 h aktiviert worden ist, wurde zusammen mit 0.30 g (1.9 mmol) Kaliumpermanganat fein gemörsert.

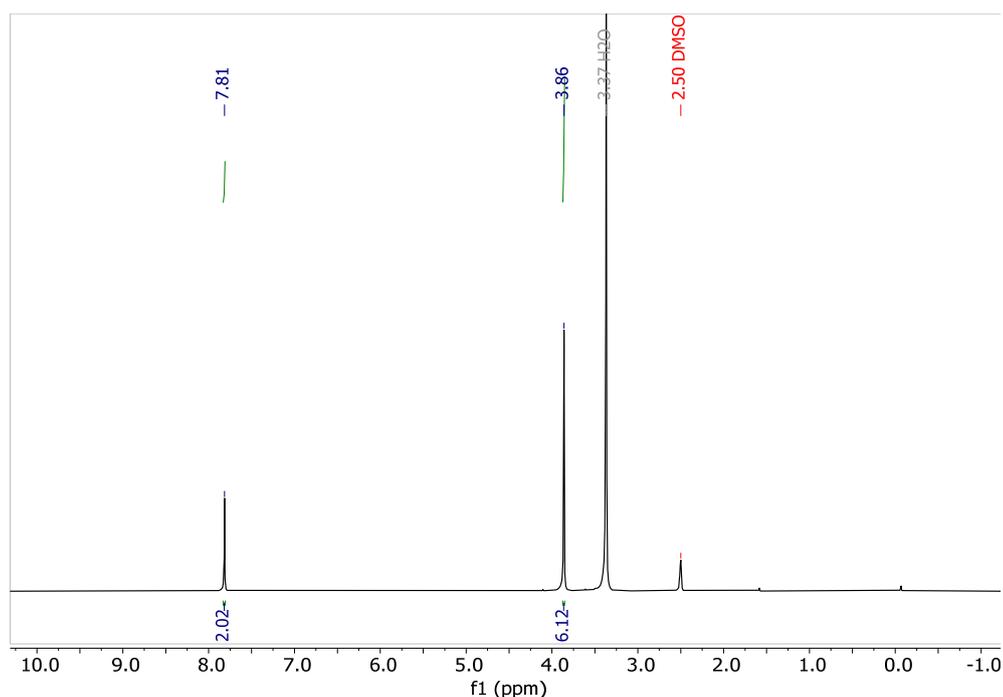
In Tabelle 22 sind die Bezeichnungen der Produkte, die zugehörige Reaktionszeit und Ausbeute dargestellt.

**Tabelle 22** Übersicht der Reaktionszeiten und Ausbeute der einzelnen Ansätze für die Oxidation nach Shaabani *et al.*

Verbindung	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (mg)
(Me) <sub>2</sub> TDC (S1)*	3	88 <sup>a</sup>
(Me) <sub>2</sub> TDC (S2)*	24	95 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

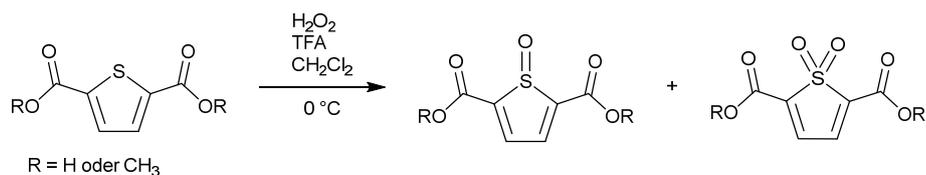
NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.82 (s, 2H), 3.86 (s, 6H).



**Abbildung 104** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) von (Me)<sub>2</sub>TDC (S2)\*.

Die NMRs von (Me)<sub>2</sub>TDC (S1)\* und (Me)<sub>2</sub>TDC (S2)\* zeigten keine Unterschiede zum Edukt-NMR auf, weshalb keine weitere Analytik der hergestellten Produkte durchgeführt wurde.

### Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TFA nach Pouzet *et al.*



Die Oxidation von H<sub>2</sub>TDC und (Me)<sub>2</sub>TDC erfolgte in Anlehnung an Pouzet *et al.*<sup>167</sup> Die anschließende Aufreinigung für die Produkte der Ansätze mit (Me)<sub>2</sub>TDC wurde nach Li *et al.* durchgeführt.<sup>164</sup>

Die schwefelhaltige Verbindung wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und TFA suspendiert (H<sub>2</sub>TDC) bzw. gelöst ((Me)<sub>2</sub>TDC) und in einem Eisbad auf 0 °C heruntergekühlt. Anschließend wurde Wasserstoffperoxid zu den Gemischen hinzugegeben und die Ansätze für unterschiedliche Reaktionszeiten gerührt. Die Laufzeit wurde variiert, um eine mögliche Zeitabhängigkeit der Reaktion zu untersuchen.

#### H<sub>2</sub>TDC

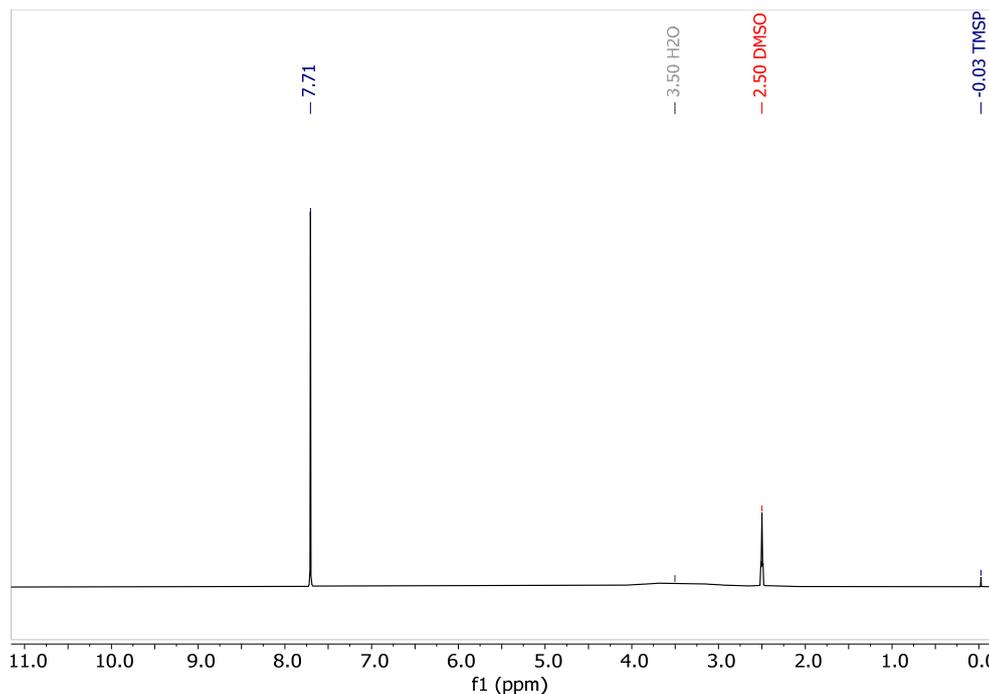
80 mg (0.47 mmol) H<sub>2</sub>TDC wurde in 6.7 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 3.3 mL (43 mmol) TFA suspendiert. Bei 0 °C wurde anschließend 46 µL (0.45 mmol) Wasserstoffperoxid (30%) hinzugegeben. Der Ansatz wurde für 5 h bei 0 °C gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der verbliebende Feststoff wurde in 45 mL deion. H<sub>2</sub>O resuspendiert und über Nacht geschüttelt. Danach wurde die Suspension zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Der Rückstand wurde dreimal mit je 45 mL deion. H<sub>2</sub>O gewaschen. Abschließend wurde der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt wird als H<sub>2</sub>TDC (P1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 36 mg.<sup>iii</sup>

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.71 (s).

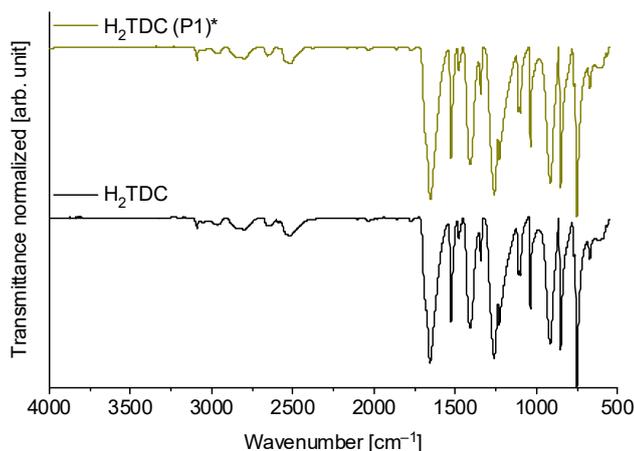
---

<sup>iii</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde.



**Abbildung 105**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $\text{H}_2\text{TDC (P1)^*}$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} =$  (v O-H) $_{\text{COOH}}$  3090 – 2587  $\text{cm}^{-1}$ , (v C=O) $_{\text{COOH}}$  1655  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 ( $\delta$  OH-O) $_{\text{COOH}}$  915  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 106** Vergleich der IR-Spektren von dem Produkt  $\text{H}_2\text{TDC (P1)^*}$  und  $\text{H}_2\text{TDC}$ .

### $\text{Me}_2\text{TDC}$

Es wurden mehrere Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionslaufzeiten und Ansatzgrößen durchgeführt. In Tabelle 23 sind Angaben der durchgeführten Reaktionen aufgelistet.

$(\text{Me})_2\text{TDC}$  wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und TFA gelöst und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Danach wurde Wasserstoffperoxid (30%) zu der Lösung hinzugegeben und der Ansatz wurde für 4 h bzw. 5 h bei 0 °C und anschließend bei RT für unterschiedliche Zeiten gerührt. Die Reaktion wurde mittels DC (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) überprüft. Nachher wurden 30 mL einer konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben. Die organischen Phasen wurden

gesammelt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen (3x 20 mL). Daraufhin wurden die organischen Phasen vereinigt, einmal mit 50 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  und daraufhin mit einer konz.  $\text{NaCl}$ -Lösung (2x 50 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet. Abschließend wurde das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  am Rotationsverdampfer abgezogen und der zurückbleibende Feststoff bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

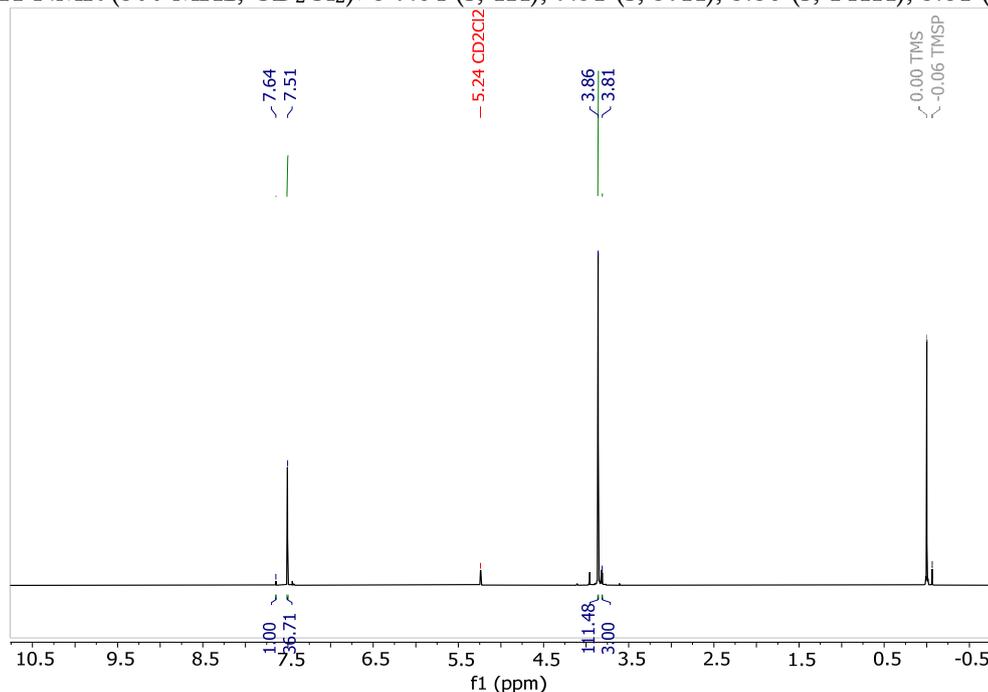
**Tabelle 23** Übersicht der eingesetzten Mengen, der Reaktionszeit und der Ausbeute der verschiedenen Ansätze für die Oxidation nach Pouzet *et al.*

Verbindung	$(\text{Me})_2\text{TDC}$ [g (mmol)]	$\text{H}_2\text{O}_2$ [mL (mmol)]	TFA [mL (mmol)]	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [mL]	Zeit [h] (gekühlt)	Ausbeute [g]
$(\text{Me})_2\text{TDC}$ (P1)*	0.080 (0.40)	0.046 (0.45)	3.3 (43)	6.7	4 (4)	0.057
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P2)	0.12 (0.60)	0.74 (7.2)	5.0 (65)	10	24 (5)	0.11
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P3)	0.38 (1.9)	2.4 (23)	16 (208)	32	51 (5)	0.35
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P4)	0.12 (0.60)	0.74 (7.2)	5.0 (65)	10	72 (5)	0.078
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P5)	0.12 (0.60)	0.74 (7.2)	5.0 (65)	10	72 (5)	0.093
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P6)	0.38 (1.9)	2.4 (23)	16 (208)	32	72 (5)	0.31
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P7)	0.77 (3.8)	4.7 (46)	32 (416)	64	72 (5)	0.64
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P8)	0.77 (3.8)	9.4 (92)	32 (416)	64	72 (5)	0.56

Die Produkte  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P7) und (P8) wurden mit doppelten Volumina gewaschen. Bei dem Produkt  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P8) konnte eine sich wiederholende Phasenänderung beobachtet werden. Hauptsächlich lag eine klare Phase während der Reaktion vor. Zeitweise konnten jedoch zwei Phasen (eine klare, eine trübe) beobachtet werden.

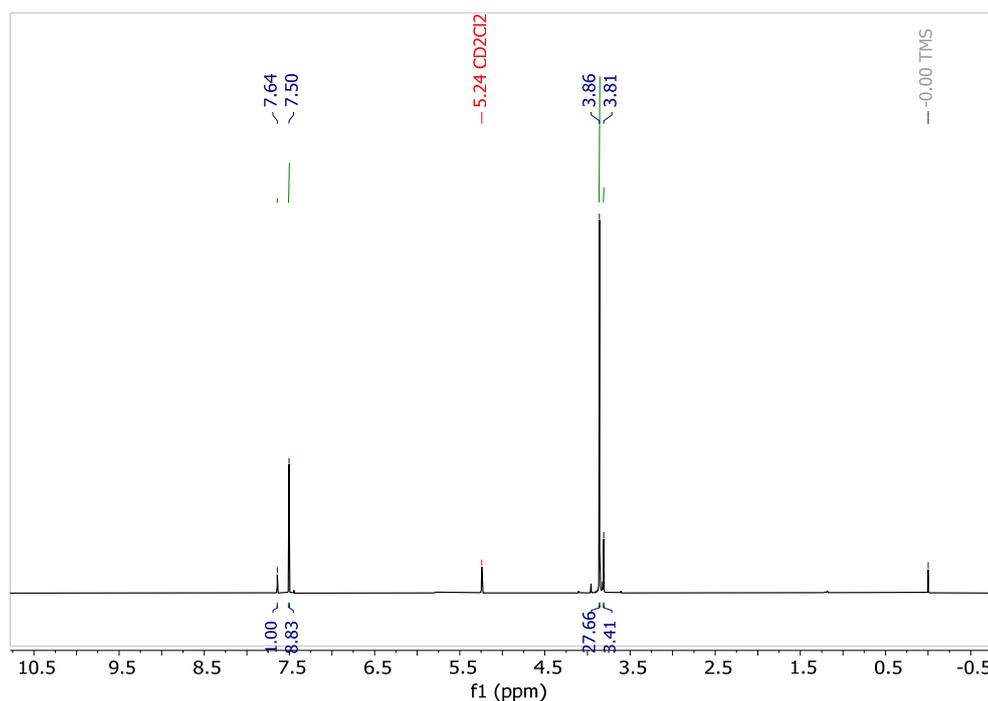
**NMR:** (P1)\*:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  7.82 (s, 2H), 3.86 (s, 6H). Kein Unterschied zu  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  (Abbildung 98).

(P5):  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.64 (s, 1H), 7.51 (s, 37H), 3.86 (s, 141H), 3.81 (s, 3H).



**Abbildung 107**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P5).

(P6):  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.64 (s, 1H), 7.50 (s, 9H), 3.86 (s, 28H), 3.81 (s, 3H).



**Abbildung 108**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P6).

Die aus den Integralen berechneten Verhältnisse von Produkt:Edukt sind in Tabelle 24 aufgelistet.

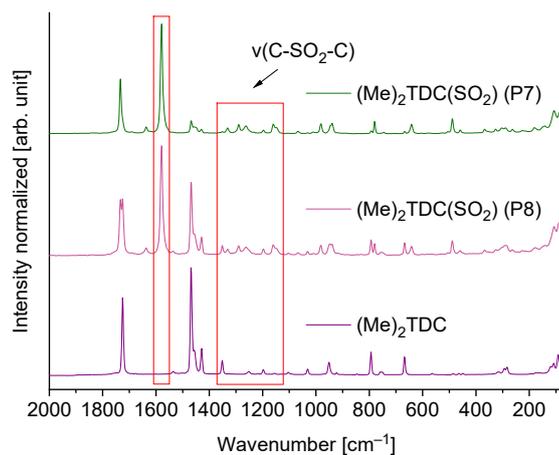
**Tabelle 24** Übersicht der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren resultierenden Verhältnisse von Produkt zu Edukt für die Oxidation von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  nach Pouzet *et al.*

Bezeichnung	Reaktionszeit [h]	Lösungsmittel	Verhältnis (Produkt:Edukt)
$(\text{Me})_2\text{TDC}$ (P1)*	4	$\text{DMSO-}d_6$	0:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P2)	24	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	1.1:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P3)	51	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.7:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P4)	72	$\text{DMSO-}d_6$	7.6:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P5)	72	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	37:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P6)	72	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	8.3:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P6) (nach 7 d) <sup>a</sup>	72	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	9.9:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P6) (nach 7 d) <sup>a</sup>	72	$\text{CDCl}_3$	9.8:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P7)	72	$\text{CDCl}_3$	10:1
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P8)	72	$\text{CDCl}_3$	1.8:1

<sup>a</sup> Die NMR-Messung wurde nach 7 Tagen wiederholt, es zeigte sich eine Zunahme des Produktanteils.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = (\text{C-SO}_2\text{-C})$  1285  $\text{cm}^{-1}$ , 1159  $\text{cm}^{-1}$  und 1090  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 64).

Raman:  $\tilde{\nu} = (\nu_{\text{as}} \text{C-SO}_2\text{-C}) 1332 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\nu_{\text{s}} \text{C-SO}_2\text{-C}) 1158 \text{ cm}^{-1}\text{-}1143 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 109** Beispielhafte Raman-Spektren von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$ ,  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P8) (Produkt:Edukt-Verhältnis von 1.8:1) und  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P7) (Produkt:Edukt-Verhältnis von 10:1).

EI:  $m/z$  (%) = 232 (2), 200 (33), 190 (28), 169 (100), 141 (10).

EA:

**Tabelle 25** Ergebnisse der durchgeführten EA von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$ ,  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P2) und  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P6) verglichen mit den theoretischen Werten von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$ , dem Sulfoxid und dem Sulfon.

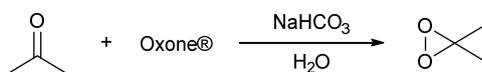
Element	Theo. Wert [wt%]			Exp. Wert [wt%]		
	$(\text{Me})_2\text{TDC}$	Sulfoxid	Sulfon	$(\text{Me})_2\text{TDC}$	$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P2)	$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P6)
C	47.99	44.44	41.38	48.05	41.84	39.99
H	4.03	3.73	3.47	4.12	4.23	3.51
S	16.01	14.89	13.81	16.13	12.80	13.33

### Oxidation mit DMDO nach Burrows *et al.*

Die *pre*-synthetische Modifikation mithilfe von DMDO erfolgte in Anlehnung an Burrows *et al.*<sup>169</sup>

Das verwendete Oxidationsmittel, eine DMDO-Aceton-Lösung, wurde nach einer vereinfachten Darstellungsmethode nach Taber *et al.* hergestellt.<sup>170</sup>

#### Synthese von DMDO

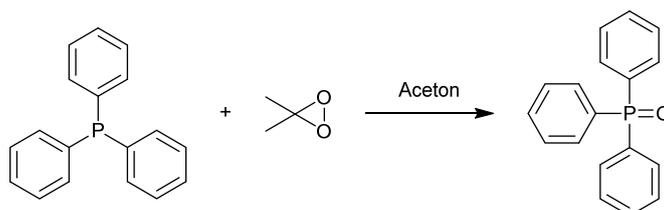


24 g (0.29 mol)  $\text{NaHCO}_3$ , 20 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  und 30 mL Aceton wurden zusammen in einem 1 L-Einhalskolben bei  $0^\circ\text{C}$  für 20 min verrührt. Nach 20 min wurden 25 g (41 mmol) Oxone<sup>®</sup> Monopersulfat hinzugegeben und weitere 15 min gerührt. Anschließend wurde der Rührfisch entfernt, mit wenig deion.  $\text{H}_2\text{O}$  ab gespült und der Kolben an einen Rotationsverdampfer mit Schaumbremse angeschlossen. (Der Versuchsaufbau entsprach hierbei dem von Taber *et al.*).<sup>170</sup>

Die Schaumbremse wurde in einem Trockeneis-Aceton-Bad auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Für 15 min wurde bei RT und einer Rotationsgeschwindigkeit von 210 U/min ein Vakuum von

206 mbar gezogen. Danach wurde innerhalb von 10 min das Heizbad des Rotationsverdampfers auf 40 °C erhitzt. Bei Erreichen der 40 °C Badtemperatur, wurde der Reaktionskolben aus dem Heizbad genommen und der Rotationsverdampfer belüftet. Die gelbliche DMDO-Aceton-Lösung aus der Schaumbremse wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Anschluss mit 10 mL Aceton verdünnt. Zur Aufbewahrung wurde die Lösung im Gefrierfach gelagert. Die Konzentration wurde abschließend in Anlehnung an Adam *et al.* bestimmt.<sup>171</sup>

#### Konzentrationsbestimmung von DMDO nach Adam *et al.*



Zu 1.0 mL der DMDO-Aceton-Lösung wurde eine Lösung von 58 mg (0.22 mmol) Triphenylphosphan in 0.4 mL Aceton-*d*<sub>6</sub> gegeben und für 5 min bei RT stehen gelassen. Durch die Oxidation zum Triphenylphosphanoxid und der damit einhergehenden Verschiebung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann, mit der Annahme der vollständigen DMDO-Umsetzung, die DMDO-Konzentration bestimmt werden (Abbildung 140 und Abbildung 141).

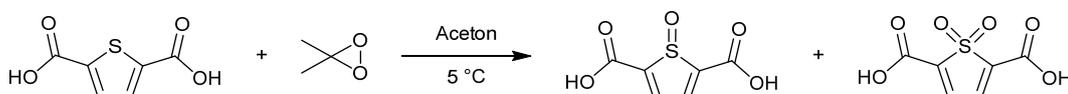
Der Versuch wurde mehrfach durchgeführt, die Angaben zur Ausbeute und Konzentration sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Bei den Ansätzen von DMDO (T3) und (T4) wurden jeweils drei Ansätze vereint.

**Tabelle 26** Übersicht der Ausbeute und Konzentration der einzelnen DMDO-Synthesen.

Verbindung	Ausbeute [mL]	c [μmol/mL]
DMDO (T1)	32	57.0
DMDO (T2)	35	46.8
DMDO (T3)	88	45.4
DMDO (T4)	101	60.6

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 7.51 – 7.72 (m, 1H), 7.27 – 7.40 (m, 4H), 3.23 (s, 7H) (Abbildung 141).

#### H<sub>2</sub>TDC



24 mg (0.14 mmol) H<sub>2</sub>TDC wurde in 0.75 mmol DMDO-Aceton-Lösung gelöst und für 21 h auf ca. 5 °C gekühlt. Im Anschluss wurde die DMDO-Aceton-Lösung am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen. Das Produkt wird als H<sub>2</sub>TDC (Bu1)\* bezeichnet.

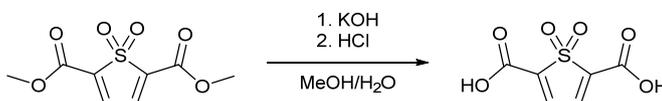
Ausbeute: 21.9 mg.<sup>iv</sup>

### Verseifung der Esterprodukte

Nachfolgend werden die Vorschriften der einzelnen basischen Verseifungen nach Keceli *et al.* und Butkevich *et al.* beschrieben.<sup>163,190</sup>

Die Produkte erhalten ausgehend vom modifizierten Linker die Bezeichnung (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>).

#### Verseifung nach Keceli *et al.*



Die Verseifung von (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (P) erfolgte nach Keceli *et al.*<sup>190</sup>

0.10 g eines Gemisches von (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (P3) und (P4) wurde in 30 mL Methanol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 0.10 g (1.8 mmol) Kaliumhydroxid in einem Methanol/Wasser-Gemisch (10 mL/40 mL) hinzugegeben und die rot-orangene Lösung über Nacht gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel überprüft. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, wenige mL deion. H<sub>2</sub>O und HCl (6 mol/L) (bis pH = 1) zu der verbleibenden Lösung gegeben. Durch die Einstellung des pH-Wertes fiel nur in unzureichenden Mengen Feststoff aus. Aus diesem Grund wurde der flüchtige Teil der Lösung im Vakuum abgezogen und der übrigbleibende Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (Ke1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 0.16 g.<sup>iv</sup>

<sup>1</sup>H-NMR: Aus dem aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR (Abbildung 110) geht hervor, dass das gewünschte verseifte Produkt nicht erhalten wurden. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Analysen des Produktes durchgeführt.

---

<sup>iv</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

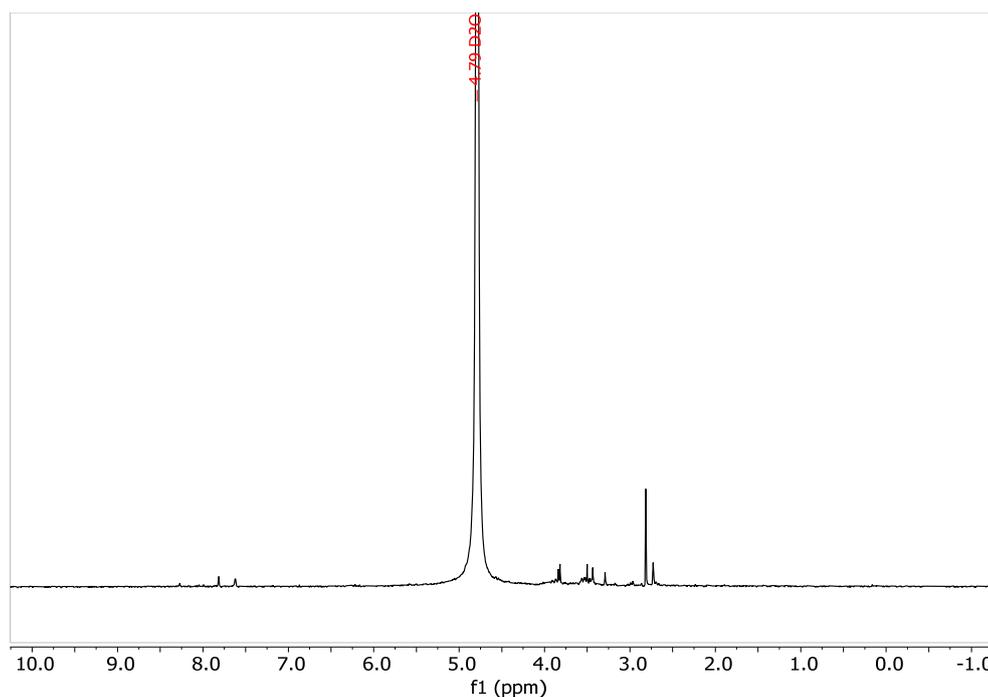
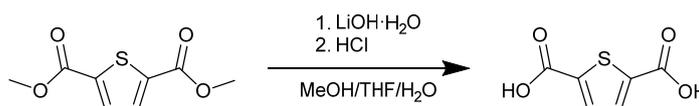


Abbildung 110  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (Ke1)\*.

Verseifung nach Butkevich *et al.* 1



Die Möglichkeit der Verseifung wurde an dem unfunktionisiertem  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  getestet und erfolgte nach Butkevich *et al.*<sup>163</sup>

Zu einer Lösung von 0.14 g (0.68 mmol)  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  in 3.3 mL Methanol und 10 mL THF wurde eine Lösung von 0.14 g (3.4 mmol)  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in 3.3 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Der Ansatz wurde für 24 h bei RT verrührt. Daraufhin wurden die Lösungsmittel THF und Methanol an einem Rotationsverdampfer abgezogen und die restliche Lösung mit 0.6 mL einer 6 mol/L-HCl-Lösung angesäuert ( $\text{pH} = 2$ ). Die entstandene Suspension wurde zur Vervollständigung der Fällung für 2 h in einem Eisbad gekühlt. Der Niederschlag wurde anschließend abfiltriert und mit kaltem deion.  $\text{H}_2\text{O}$  neutral gewaschen, wodurch es zu Ausbeuteverlusten kam. Abschließend wurde der Niederschlag über Nacht im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Das Produkt wird als  $\text{H}_2\text{TDC}$  (B1) bezeichnet.

Ausbeute: 17.3 mg (15%, Lit.<sup>163</sup>: 99%).

NMR:  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  7.72 (s).

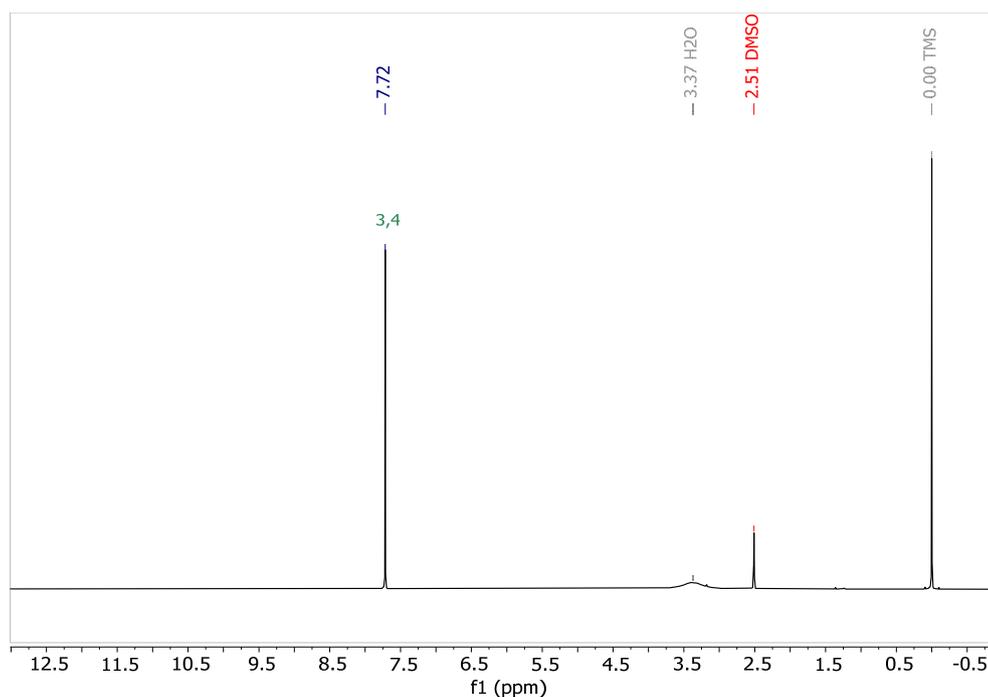
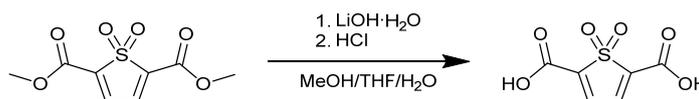


Abbildung 111  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $\text{H}_2\text{TDC}$  (B1).

#### Verseifung nach Butkevich *et al.* II



Die Verseifung von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P) wurde nach Butkevich *et al.* durchgeführt.<sup>163</sup>

Eine Lösung von 0.14 g (3.4 mmol)  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in 3.3 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  wurde zu einer Lösung von 0.68 mmol  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P) in 3.3 mL Methanol und 10 mL THF gegeben und bei RT verrührt. Im Unterschied zu der Verseifung von  $(\text{Me})_2\text{TDC}$  wurde bei allen Versuchen die Ausbildung einer zweiten, öligen Phase beobachtet. Im Anschluss wurde THF und Methanol am Rotationsverdampfer abgezogen, wodurch die ölige Phase verschwand. Anschließend wurde die restliche Lösung gegebenenfalls mit einer 0.1 mol/L NaOH-Lösung verdünnt.

Die Lösungen der Produkte  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B1)\* und (B2)\* wurde danach durch Celite filtriert und zweimal mit 5 mL 0.1 mol/L NaOH-Lösung gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend mit HCl (6 mol/L) angesäuert (pH zwischen 2 und 3) und für 3 h im Eisbad gekühlt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Rückstand wurde mit Wasser neutral gewaschen. Danach wurde der Niederschlag mit 10 mL eines *n*-Hexan-Diethylether-Gemisches (1:1) gewaschen und abschließend im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Die Lösung von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B3)\* wurde anschließend mit Salzsäure (6 mol/L) angesäuert (pH = 2) und für 3 h im Eisbad gekühlt.

Bei dem Ansatz  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B4)\* wurde die entstandene ölige Phase vor dem Abrotieren entfernt und getrocknet. Nachdem Methanol und THF von der restlichen Lösung abrotiert wurde, ist die Lösung angesäuert ( $\text{pH} = 2$ ) und gekühlt worden. Der hierbei entstandene Feststoff wurde zusammen mit dem Feststoff von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B3)\* abfiltriert.

In Tabelle 27 sind die Reaktionsparameter und die Ausbeute der einzelnen Versuche aufgeführt.

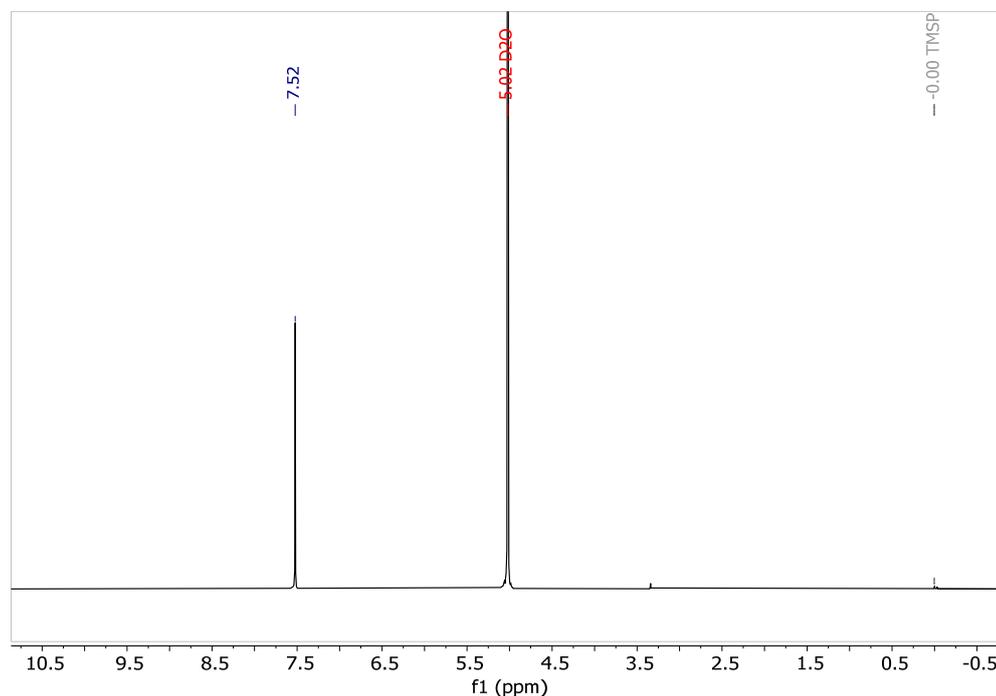
**Tabelle 27** Übersicht über die Reaktionszeit, dem Volumen an NaOH und der Ausbeute der einzelnen Verseifungen nach Butkevich *et al.*

Verbindung	$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P)	Reaktionszeit [h]	NaOH [mL]	Ausbeute [mg]
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (B1)*	(P8)	72	7	18.6 <sup>a</sup>
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (B2)*	(P8)	72	7	9.0 <sup>a</sup>
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (B3)*	(P8)	120	3.5	21.3 <sup>a,b</sup>
$(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (B4)*	(P3)	21	-	Ölige Phase: 108 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet; <sup>b</sup>: Ausbeute von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B3)\* und (B4)\*.

NMR:

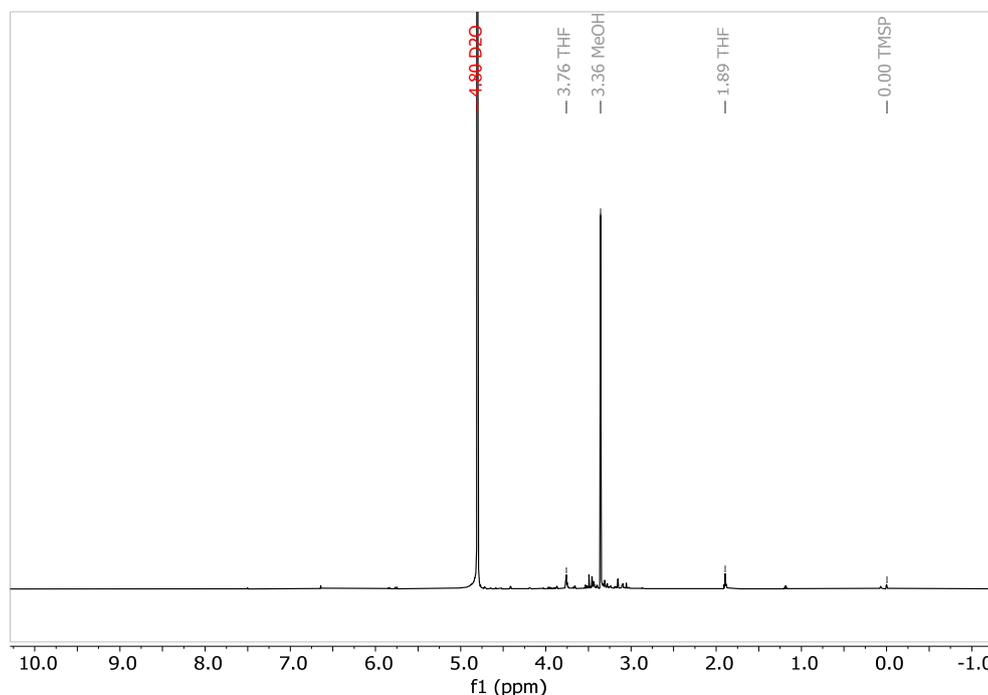
**(B3)\***:  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  7.52 (s).



**Abbildung 112**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O) von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B3)\*.

Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B3)\* ( $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  7.52 (s)) geht hervor, dass kein Unterschied zu  $\text{H}_2\text{TDC}$  ( $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  7.51 (s)) vorliegt

### Ölige Phase:



**Abbildung 113**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, D<sub>2</sub>O) von der öligen Phase der Verseifung von  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (B4)\*.

In der öligen Phase sind keine Signale eines möglichen Produktes vorhanden.

### MOF-Synthesen mit $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$

Im Folgenden sind die Vorschriften der Mixed-Linker-MOF-Synthesen mit modifizierten Linkern beschrieben.

Die Produkte werden analog zu den anderen Produkten bezeichnet. Das MOF erhält den Zusatz (SO<sub>2</sub>), da bei den folgenden Versuchen das teilweise zum Sulfon umgesetzte  $(\text{Me})_2\text{TDC}$ , also  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ , verwendet wurde.

#### Synthese von MIL-53-TDC(SO<sub>2</sub>) mit $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$ (P)

Die Rückflusssynthese von MIL-53-TDC(SO<sub>2</sub>) erfolgte in Anlehnung an Permyakova *et al.* und Tannert *et al.*<sup>68,69</sup>

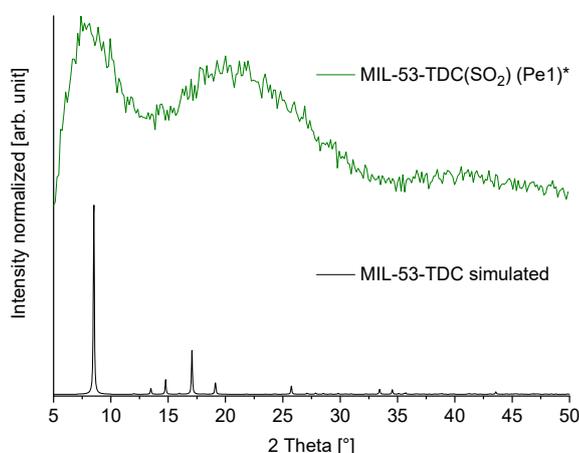
Die Solvothermalsynthese mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  erfolgte in Anlehnung an einer CAU-10-H-Synthese von de Lange *et al.*<sup>66</sup>

### Rückflusssynthese mit basischem Aluminiumacetat

80 mg (0.35 mmol; ausgehend vom Produkt:Edukt-Verhältnis von 9.9:1)  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P6) wurde zusammen mit 63 mg (0.35 mmol)  $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOCH}_3)_2$  in 7.2 mL DMF und 0.8 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Zu der Suspension wurde deion.  $\text{H}_2\text{O}$  bis zu einem Gesamtvolumen von 45 mL gegeben. Die Suspension wurde anschließend zentrifugiert, das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als MIL-53-TDC( $\text{SO}_2$ ) (Pe1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 23 mg.<sup>v</sup>

PXRD:



**Abbildung 114** PXRD von MIL-53-TDC( $\text{SO}_2$ ) (Pe1)\*. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von MIL-53-TDC (CIF-Datei erhalten von Serre und Mitarbeitern) aufgetragen.

Anhand des aufgenommenen PXRDs wurde bestätigt, dass kein kristallines MOF während der Synthese entstanden ist. Auf weitergehende Charakterisierungen wurde daher verzichtet.

### Solvothermalsynthese mit Aluminium(III)sulfat-Octadecahydrat

60 mg (0.20 mmol; ausgehend vom Produkt:Edukt-Verhältnis von 10:1)  $(\text{Me})_2\text{TDC}(\text{SO}_2)$  (P7) wurde mit 0.17 g (0.20 mmol)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  in einem Autoklaven mit 6.4 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  und 2.6 mL DMF dispergiert und für 12 h bei 135 °C erhitzt. Zu der Suspension wurde deion.  $\text{H}_2\text{O}$  bis zu einem Gesamtvolumen von 45 mL gegeben und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und der Feststoff in 10 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  redispergiert. Nach

---

<sup>v</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

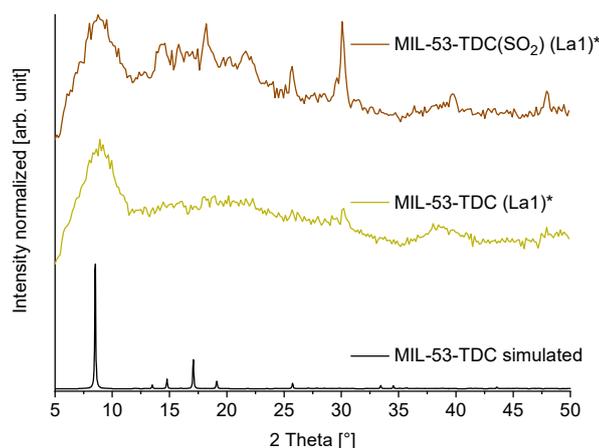
erneuter Zentrifugation wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als MIL-53-TDC(SO<sub>2</sub>) (La1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 33 mg.<sup>v</sup>

Zur Überprüfung, ob die Synthesebedingungen für die Bildung von MIL-53-TDC geeigneten sind, wurde diese Reaktion mit (Me)<sub>2</sub>TDC und denselben Ansatzgrößen durchgeführt. Das Produkt wird als MIL-53-TDC (La1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 43.3 mg.<sup>v</sup>

PXRD:



**Abbildung 115** PXRDs von MIL-53-TDC (La1)\*, MIL-53-TDC(SO<sub>2</sub>) (La1)\*. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von MIL-53-TDC (CIF-Datei erhalten von Serre und Mitarbeitern) aufgetragen.

Anhand der aufgenommenen PXRDs wurde bestätigt, dass bei beiden durchgeführten Synthesen kein kristallines MOF entstanden ist. Auf weitergehende Charakterisierungen wurde daher verzichtet.

#### Synthese von CAU-23(SO<sub>2</sub>) mit (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (P)

Die Synthese von CAU-23(SO<sub>2</sub>) wurde nach zwei verschiedenen Reaktionsmethoden versucht.

Die Rückflusssynthese mit AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und NaAlO<sub>2</sub> erfolgte nach Lenzen *et al.*, während die Synthese mit Al(OH)(OOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Anlehnung an Permyakova *et al.* erfolgte.<sup>63,68</sup>

#### Synthese mit Aluminium(III)chlorid-Hexahydrat und Natriumaluminat

0.10 g (0.44 mmol; ausgehend vom Produkt:Edukt-Verhältnis von 8.3:1) (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (P6) wurde zusammen mit 56 mg (1.40 mmol) NaOH in 4 mL deion. H<sub>2</sub>O gelöst. Zu der rot-braunen Lösung wurde 0.34 mL (0.34 mmol) einer 1.0 mol/L-Lösung von AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und 0.22 mL (0.11 mmol) einer 0.50 mol/L-Lösung von NaAlO<sub>2</sub> hinzugegeben. Die milchig-gelbe Suspension wurde für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Zu der erhaltenen rot-orangen Suspension wurde deion. H<sub>2</sub>O bis zu einem Gesamtvolumen von

20 mL gegeben und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als CAU-23(SO<sub>2</sub>) (L1)\* bezeichnet.

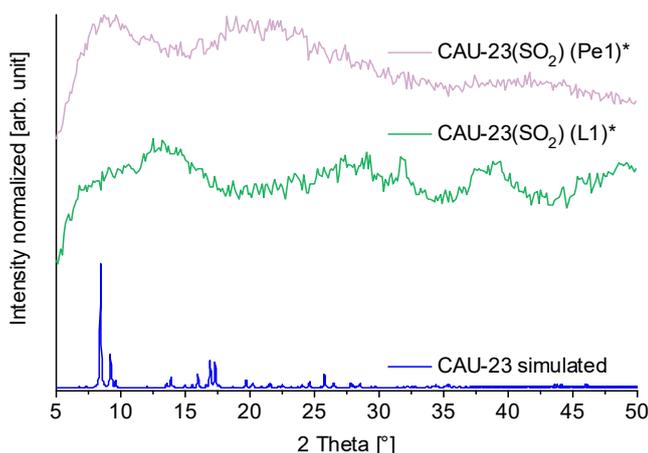
Ausbeute: 45 mg.<sup>vi</sup>

#### Synthese mit basischem Aluminiumacetat

80 mg (0.35 mmol; ausgehend vom Produkt:Edukt-Verhältnis von 9.9:1) (Me)<sub>2</sub>TDC(SO<sub>2</sub>) (P6) wurde zusammen mit 63 mg (0.35 mmol) basischem Al(OH)(OOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 10 mL deion. H<sub>2</sub>O suspendiert und für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Zu der Suspension wurde deion. H<sub>2</sub>O bis zu einem Gesamtvolumen von 45 mL gegeben und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als CAU-23(SO<sub>2</sub>) (Pe1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 13 mg.<sup>vi</sup>

PXRD:



**Abbildung 116** PXRDs von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (Pe1)\* und CAU-23(SO<sub>2</sub>) (L1)\*. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von CAU-23 aufgetragen (CSD-Refcode: ZOVHUQ; CCDC 1878820).<sup>63</sup>

Anhand der aufgenommenen Diffraktogramme wurde festgestellt, dass beide Synthesemethode ungeeignet für die Synthese des oxidierten CAU-23 waren. Aus diesem Grund wurde auf weitere Charakterisierungen der Produkte verzichtet.

#### **5.4.4.2 Post-synthetische Modifizierung**

##### **Synthese von MIL-53-TDC**

Die Synthese von MIL-53-TDC erfolgte nach Tannert *et al.*<sup>69</sup>

---

<sup>vi</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

Zu einer Lösung von 0.27 g (1.6 mmol) H<sub>2</sub>TDC in 2.5 mL DMF wurde eine Lösung von 1.2 g (1.8 mmol) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O in 10 mL deion. H<sub>2</sub>O gegeben. Die entstandene Suspension wurde für 24 h bei 135 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde im Anschluss mit deion. H<sub>2</sub>O auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und der Rückstand in deion. H<sub>2</sub>O resuspendiert. Die Suspension wurde erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Nach dem letzten Zentrifugieren wurde erneut 45 mL deion. H<sub>2</sub>O hinzugegeben und die Suspension über Nacht geschüttelt. Nach erneuter Zentrifugation wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Das Produkt wird als MIL-53-TDC (T1) bezeichnet.

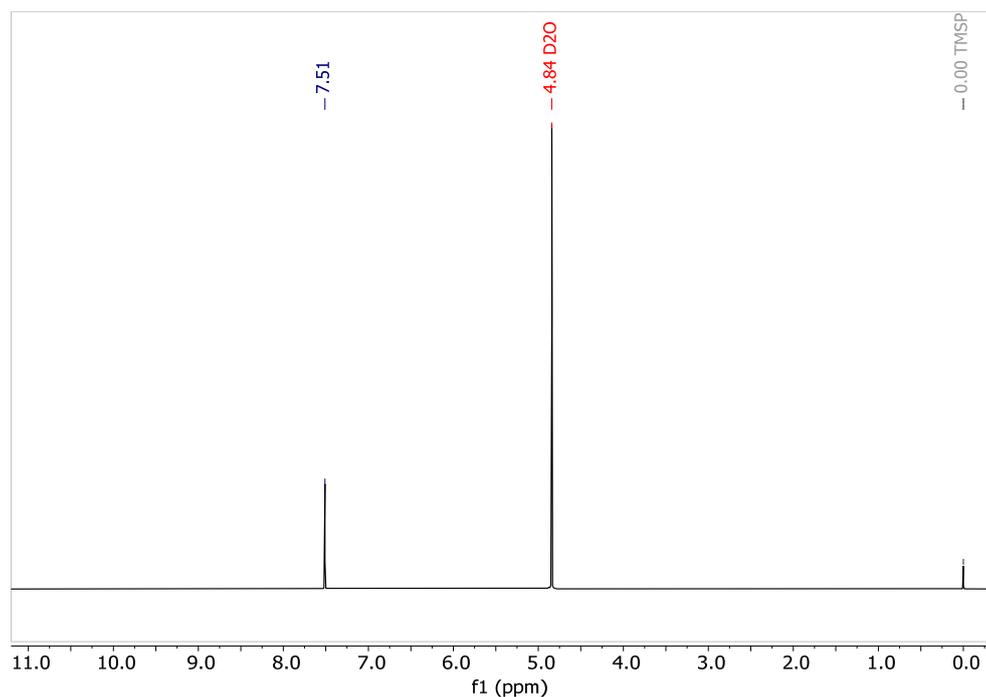
Ausbeute: 0.33 g (97%, Lit.<sup>69</sup>: 88%).<sup>vii</sup>

PXRD: Abbildung 65.

IR:  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1589 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1413 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{COO}^-}$  776 cm<sup>-1</sup>

(Abbildung 66, links).

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  7.51 (s).



**Abbildung 117** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O) von H<sub>2</sub>TDC, MIL-53-TDC (T1) bzw. CAU-23 (L2).

N<sub>2</sub>-Sorption: 1010 m<sup>2</sup>/g (Lit.<sup>69</sup>: 1102 m<sup>2</sup>/g) (Abbildung 66, links).

H<sub>2</sub>O-Sorption: Abbildung 66, rechts.

---

<sup>vii</sup> Vermutlich unzureichende Trocknung.

XPS: Abbildung 71.

Raman: Abbildung 70; rechts.

REM: Abbildung 72.

### **Synthese von CAU-23**

CAU-23 wurde einerseits mit  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaAlO}_2$  nach Lenzen *et al.* und andererseits mit  $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOCCH}_3)_2$  nach Permyakova *et al.* hergestellt.<sup>63,68</sup>

Die postulierte Methode von Permyakova *et al.* beschreibt die Synthese von MIL-160 und wurde hier mit  $\text{H}_2\text{TDC}$  anstelle von  $\text{H}_2\text{FDC}$  durchgeführt.

Die Suspension wurde im Anschluss mit deion.  $\text{H}_2\text{O}$  auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und der Rückstand in deion.  $\text{H}_2\text{O}$  resuspendiert. Die Suspension wurde erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Nach dem letzten Zentrifugieren wurde erneut 45 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben und die Suspension über Nacht geschüttelt. Nach erneuter Zentrifugation wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

#### Synthese mit Aluminium(III)chlorid-Hexahydrat und Natriumaluminat

Durch Rühren wurden 0.37 g (2.1 mmol)  $\text{H}_2\text{TDC}$  und 0.17 g (4.3 mmol)  $\text{NaOH}$  in einem 50 mL Rundkolben in 10 mL deion.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Danach wurden 1.6 mL (1.6 mmol) einer 1.0 mol/L  $\text{AlCl}_3$ -Lösung und 1.0 mL (0.50 mmol) einer 0.50 mol/L  $\text{NaAlO}_2$ -Lösung hinzugegeben. Die dabei entstandene Suspension wurde unter Rückfluss für 24 h bei 110 °C erhitzt. Das erhaltene Produkt wird als CAU-23 (L1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 0.43 g.<sup>viii</sup>

PXRD: Abbildung 67.

Das PXRD zeigte unzureichende Übereinstimmungen mit der Referenz. Aus diesem Grund wurde keine weitere Charakterisierung durchgeführt.

Der Ansatz wurde mit den identischen Ansatzgrößen wiederholt (CAU-23 (L2)).

Ausbeute: 0.36 g (78%).

PXRD: Abbildung 67.

---

<sup>viii</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

IR:  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1589  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$  1406  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{COO}^-}$  776  $\text{cm}^{-1}$

(Abbildung 68, links).

NMR:  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  7.51 (s) (analog zu Abbildung 117).

N<sub>2</sub>-Sorptions: BET-Oberfläche: 908  $\text{m}^2/\text{g}$  (Lit.<sup>63</sup>: 1250  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (Abbildung 68, links).

H<sub>2</sub>O-Sorption: Abbildung 68, rechts.

Raman: Abbildung 76; rechts.

REM: Abbildung 77; links.

TGA: 433 °C (Abbildung 78).

#### Synthese mit basischem Aluminiumacetat

0.37 g (2.1 mmol) H<sub>2</sub>TDC und 0.38 g (2.1 mmol) Al(OH)(OOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden in 10 mL deion. H<sub>2</sub>O suspendiert. Der Ansatz wurde für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Das erhaltene Produkt wird als CAU-23 (Pe1)\* bezeichnet.

Ausbeute: 0.52 g.<sup>ix</sup>

PXRD: Abbildung 67.

Das PXRD zeigte unzureichende Übereinstimmungen mit der Referenz. Aus diesem Grund wurde keine weitere Charakterisierung durchgeführt.

#### **Oxidation von CAU-23 mit *m*-CPBA nach Li *et al.***

Die Oxidation von CAU-23 erfolgte in Anlehnung an Li *et al.*<sup>164</sup>

80 mg (0.37 mmol) aktiviertes CAU-23 wurde in 10 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Bei -10 °C wurde unter inerten Bedingungen (N<sub>2</sub>-Atmosphäre) 0.28 mL (2.3 mmol) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> langsam hinzugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wurde unter inerten Bedingungen bei -10 °C eine Lösung von 98 mg (0.57 mmol) *m*-CPBA in 15 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 20 min hinzugegeben. Die Suspension wurde nach vollendeter Zugabe für weitere 2 h bei -10 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Feststoff über Nacht in deion. H<sub>2</sub>O gewaschen. Daraufhin wurde die Suspension mit deion. H<sub>2</sub>O auf ein Volumen von 45 mL aufgefüllt, zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Anschließend wurde der Feststoff in 45 mL deion. H<sub>2</sub>O resuspendiert, erneut zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Dieser Vorgang

---

<sup>ix</sup> Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

wurde zweimal wiederholt. Abschließend wurde der Feststoff über Nacht in 45 mL deion. H<sub>2</sub>O geschüttelt. Am nächsten Tag hat sich der gesamte Feststoff aufgelöst.

### Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TFA nach Pouzet *et al.*

Die Oxidation von CAU-23 erfolgte in Anlehnung an Pouzet *et al.*<sup>167</sup>

In Tabelle 28 sind die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche aufgelistet.

80 mg (0.37 mmol) CAU-23 wurde in 6.7 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 3.3 mL (43 mmol) TFA suspendiert. Bei 0 °C wurde anschließend H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) hinzugegeben. Der Ansatz wurde weiter bei 0 °C und gegebenenfalls weiter bei RT gerührt.

Die Aufreinigungen der einzelnen Produkte unterscheiden sich, sodass diese im Folgenden für jedes Produkt einzeln beschrieben werden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde zu dem Reaktionsansatz von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (P1)\* eine Lösung von 3.6 g (43 mmol) NaHCO<sub>3</sub> in 80 mL deion. H<sub>2</sub>O hinzugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt. Danach wurde die Suspension zentrifugiert, das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Das Produkt CAU-23(SO<sub>2</sub>) (P2)\* wurde wie folgt gewaschen: Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der erhaltene Feststoff in deion. H<sub>2</sub>O resuspendiert. Der Ansatz wurde über Nacht geschüttelt. Nach Zentrifugation wurde die Suspension mit deion. H<sub>2</sub>O auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt, zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Im Anschluss wurde der Feststoff dreimal mit je 45 mL deion. H<sub>2</sub>O gewaschen. Dann wurde das Produkt über Nacht in 45 mL deion. H<sub>2</sub>O geschüttelt. Hiernach wurde zentrifugiert, das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

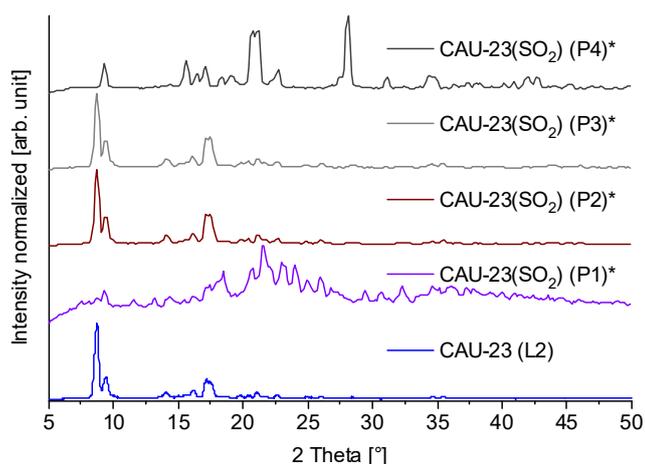
Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reaktionsansatz von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (P3)\* und CAU-23(SO<sub>2</sub>) (P4)\* zentrifugiert, das Lösungsmittel dekantiert, der Feststoff in 45 mL deion. H<sub>2</sub>O resuspendiert und über Nacht geschüttelt. Abschließend wurde das Lösungsmittel zweimal ausgetauscht und der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

**Tabelle 28** Übersicht der Produktbezeichnung, der Aktivierung von CAU-23, der Menge an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, der Reaktionszeit und der Ausbeute der Oxidation von CAU-23 nach Pouzet *et al.*

Bezeichnung	CAU-23 aktiviert	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Zeit	Ausbeute [mg]
		[μL (mmol)]	[h] (davon gekühlt)	
CAU-23(SO <sub>2</sub> ) (P1)*	Ja	46 (0.45)	3.5 (3.5)	48 <sup>a</sup>
CAU-23(SO <sub>2</sub> ) (P2)*	Ja	46 (0.45)	4 (4)	41 <sup>a</sup>
CAU-23(SO <sub>2</sub> ) (P3)*	Nein	0.46 (4.5)	24 (4)	6.7 <sup>a</sup>
CAU-23(SO <sub>2</sub> ) (P4)*	Ja	0.46 (4.5)	24 (4)	12 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da davon ausgegangen wird, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Auf eine weitere Charakterisierung wurde demnach verzichtet.

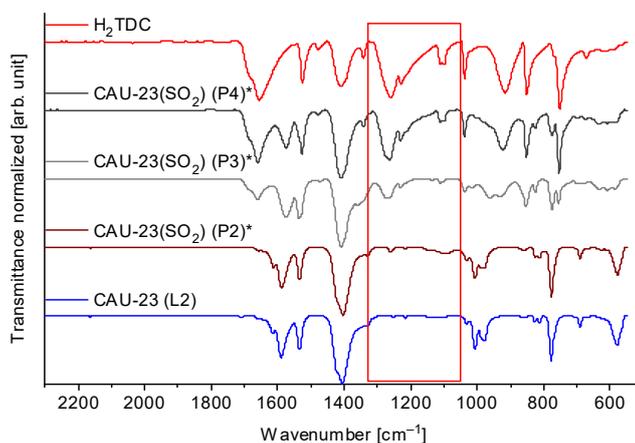
## PXRD:



**Abbildung 118** PXRDs von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (P1)\* – (P4)\* und dem Edukt CAU-23 (L2).

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O): δ 7.51 (s) (kein Unterschied zu Abbildung 117).

## IR:



**Abbildung 119** Vergleich der IR-Spektren von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (P2)\*, (P3)\* und (P4)\* mit den Spektren von CAU-23 (L2) und H<sub>2</sub>TDC.

Mit zunehmender Reaktionszeit sind erneut Schwingungen von H<sub>2</sub>TDC zu erkennen.

Bei den durchgeführten Synthesen konnte entweder keine Oxidation des Thiophens nachgewiesen werden oder das MOF zersetzte sich währenddessen.

### **Oxidation mit DMDO nach Burrows *et al.***

Die postsynthetische Modifikation mittels DMDO erfolgte in Anlehnung an Burrows *et al.*<sup>169</sup>

Die Darstellung der DMDO-Aceton-Lösung erfolgte nach einer vereinfachten Methode nach Taber *et al.* (s. Kapitel 5.4.4.1).<sup>170</sup>

#### Oxidation von MIL-53-TDC

Zu 30 mg (0.14 mmol) MIL-53-TDC (T1) wurde eine DMDO-Aceton-Lösung hinzugegeben und der Ansatz für einen bestimmten Zeitraum bei ca. 5 °C stehen gelassen. Im Anschluss

wurde die DMDO-Aceton-Lösung im Vakuum vollständig entfernt. Im Vorfeld der Synthesen von MIL-53-TDC(SO<sub>2</sub>) (Bu1) – (Bu4) wurde MIL-53-TDC (T1) über Nacht bei 120 °C aktiviert. Vor der Synthese von MIL-53-TDC(SO<sub>2</sub>) (Bu5) wurde MIL-53-TDC (T1) für insgesamt 1.5 h in 5 mL Aceton geschüttelt (ein Lösungsmittelaustausch).

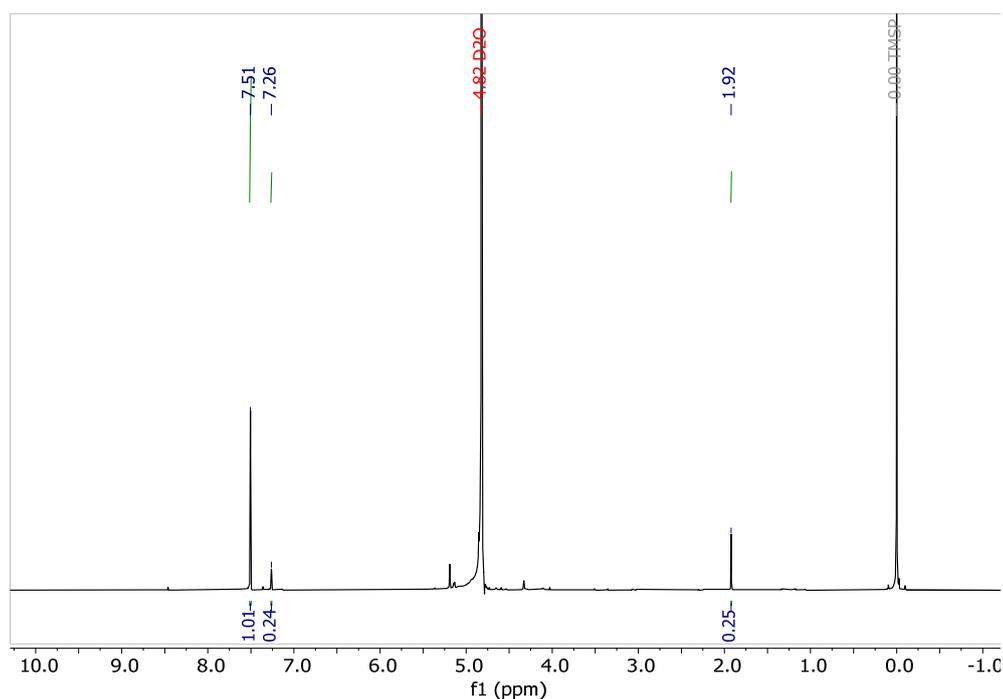
In Tabelle 29 sind die Ansatzgrößen, die Reaktionszeiten und die Ausbeuten der einzelnen Versuche dargestellt.

**Tabelle 29** Übersicht über die eingesetzte Stoffmenge an DMDO, die Reaktionszeit und die Ausbeute der einzelnen Oxidationen von MIL-53-TDC (T1) mit DMDO.

Bezeichnung	DMDO (mmol)	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (mg)
MIL-53-Ox-2h (Bu1)	1.1	2	28.1
MIL-53-Ox-5h (Bu2)	1.1	5	28.6
MIL-53-Ox-21h (Bu3)	0.56	21	25.4
MIL-53-Ox-21h (Bu4)	1.1	21	32.3
MIL-53-Ox-68h (Bu5)	1.1	68	33.2

PXRD: Abbildung 69.

NMR: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O): δ 7.51 (s, 4H), 7.26 (s, 1H), 1.92 (s, 1H).



**Abbildung 120** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O) von MIL-53-TDC(SO<sub>2</sub>) (Bu5).

IR: ν(C–SO<sub>2</sub>–C) 1330 cm<sup>-1</sup>, 1150 cm<sup>-1</sup> und 1100 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 70, links).

Raman: 1640 cm<sup>-1</sup>, 1581 cm<sup>-1</sup>, ν(C–SO<sub>2</sub>–C) 1290 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 70, rechts).

XPS: MIL-53-Ox-21h (Bu3) (Abbildung 71).

N<sub>2</sub>-Sorptions: Tabelle 6, Abbildung 73; links.

H<sub>2</sub>O-Sorptions: Abbildung 73; rechts.

REM: Abbildung 72.

### Oxidation von CAU-23

Im Vorfeld der Reaktion wurde ein Stabilitätstest von CAU-23 (L2) in 24 mL Aceton bei ca. 5 °C durchgeführt. Nach 2 h, 22 h und 96 h wurden Proben entnommen und diese per PXRD-Messungen analysiert. Hierbei konnten keine Veränderungen beobachtet werden. Zu 30 mg (0.14 mmol) CAU-23 (L2) wurde eine DMDO-Aceton-Lösung hinzugegeben und der Ansatz für einen bestimmten Zeitraum bei ca. 5 °C stehen gelassen. Im Anschluss wurde die DMDO-Aceton-Lösung im Vakuum vollständig entfernt. Im Vorfeld der Synthese von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (Bu1) und (Bu3) wurde CAU-23 (L2) über Nacht bei 120 °C aktiviert. CAU-23 (L2) wurde im Vorfeld der Synthese von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (Bu2) nicht aktiviert. Vor der Synthese von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (Bu4) wurde CAU-23 (L2) für insgesamt 1.5 h in 5 mL Aceton geschüttelt (ein Lösungsmittelaustausch).

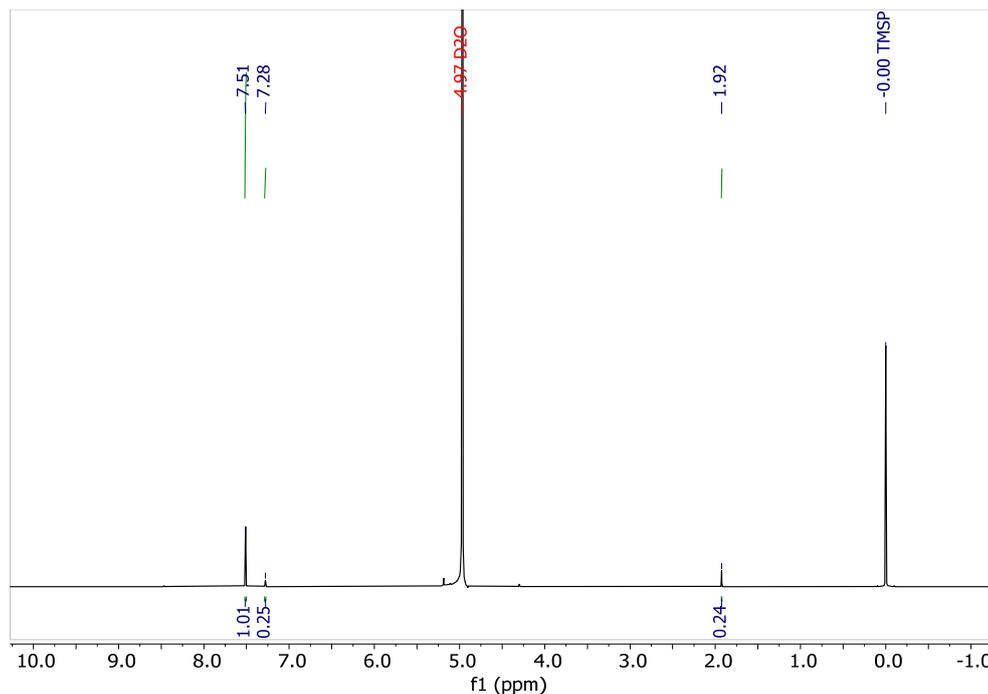
Die eingesetzte Stoffmenge an DMDO, die Reaktionszeit und die Ausbeute der einzelnen Versuche ist in Tabelle 30 aufgelistet.

**Tabelle 30** Übersicht über die eingesetzte Stoffmenge an DMDO, die Reaktionszeit und die Ausbeute der einzelnen Oxidationen von CAU-23 (L2) mit DMDO.

Bezeichnung	DMDO [mmol]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [mg]
CAU-23-Ox-2h (Bu1)	1.1	2	30
CAU-23-Ox-5h (Bu2)	1.1	5	32
CAU-23-Ox-21h (Bu3)	1.4	21	26
CAU-23-Ox-68h (Bu4)	1.1	68	33

PXRD: Abbildung 75.

NMR: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O): δ 7.51 (s, 4H), 7.28 (s, 1H), 1.92 (s, 1H).



**Abbildung 121**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz, NaOD/D<sub>2</sub>O) von CAU-23(SO<sub>2</sub>) (Bu4).

IR:  $\nu(\text{C}-\text{SO}_2-\text{C})$  1320  $\text{cm}^{-1}$ , 1150  $\text{cm}^{-1}$  und 1115  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 76, links).

Raman: 1642  $\text{cm}^{-1}$ , 1578  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{SO}_2-\text{C})$  1288  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 76, rechts).

TGA: 300 °C (CAU-23-Ox-21h (Bu3) Abbildung 78).

N<sub>2</sub>-Sorptions: Tabelle 8, Abbildung 79; links.

H<sub>2</sub>O-Sorptions: Abbildung 79; rechts.

REM: CAU-23-Ox-21h (Bu3) Abbildung 77.

## 5.4.5 Synthese von verschiedenen MOFs für die Messung von O<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen

### 5.4.5.1 Synthese von UiO-67

Die Synthese von UiO-67 wurde nach Schaate *et al.* durchgeführt.<sup>153</sup> Die Ansatzgrößen wurden jedoch reduziert. 0.90 g (0.39 mmol) ZrCl<sub>4</sub> und 1.1 g (9.0 mmol) Benzoesäure wurden in 15 mL DMF in einem Becherglas gelöst. Es wurde 0.09 g (0.39 mmol) H<sub>2</sub>BPDC hinzugegeben. Die Säure wurde durch Ultraschall für 3 min suspendiert. Der Ansatz wurde in einen Stahlautoklaven mit Teflonhülse überführt. Innerhalb von 1 h wurde die Suspension auf 120 °C erhitzt und die Temperatur für 24 h gehalten. In einem Zeitraum von 3 h wurde der Reaktionsansatz auf RT abgekühlt.

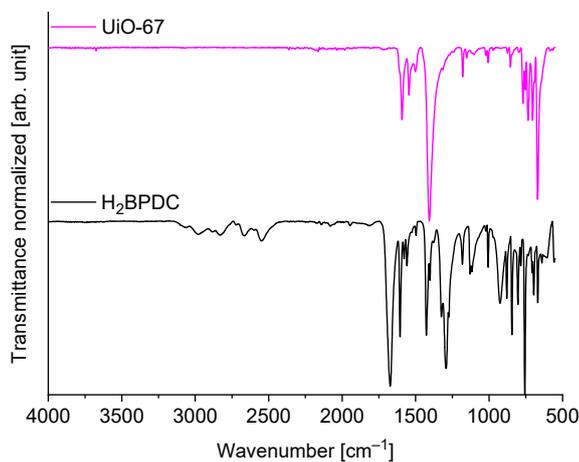
Der bei der Reaktion entstehende Niederschlag wurde jeweils dreimal in DMF und Ethanol (je 30 mL) resuspendiert und bei 10000 U/min für 10 min zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde dekantiert und der Niederschlag mit DMF bzw. Ethanol je einmal über Nacht bei

RT geschüttelt. Abschließend wurde erneut zentrifugiert, das Zentrifugat dekantiert und der weiße Niederschlag bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.084 g (61%).

PXRD: Abbildung 149.

IR:  $\tilde{\nu} = (\nu_{\text{as}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1592 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\nu_{\text{s}} \text{C=O})_{\text{COO}^-} 1407 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\delta \text{O-C-O})_{\text{COO}^-} 735 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 122** IR-Spektren von UiO-67 und H<sub>2</sub>BPDC.

N<sub>2</sub>-Sorption: Abbildung 148, BET-Oberfläche: 2536 m<sup>2</sup>/g (Lit.<sup>153</sup>: 3000 m<sup>2</sup>/g).

#### 5.4.5.2 Synthese von MIL-101(Cr)

Die Mikrowellensynthese von Nanopartikelärem MIL-101(Cr) erfolgte in Anlehnung an Jhung *et al.*<sup>191</sup> Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (1.59 g, 3.97 mmol), H<sub>2</sub>BDC (0.667 g, 3.97 mmol) und deion. H<sub>2</sub>O (20 mL) wurden in eine Teflonhülse gegeben und mit einem Glasstab verrührt. Die Mischung wurde anschließend in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. (10 min Aufheizen auf 210 °C, 5 min Halten, Abkühlen bis auf RT). Das erhaltene Produkt wurde anschließend zentrifugiert (10000 U/min, 30 min, RT) und abfiltriert (Glasfritte; Pore 4) Das Filtrat wurde in Ethanol in einem Autoklaven aktiviert (60 mL, 150 °C) und erneut filtriert. Das Produkt wurde als mikrokristalline blaues Pulver erhalten. Innerhalb einiger Wochen wechselte das Produkt seine Farbe von blau zu grün.

Ausbeute: 0.83 g (52%; Lit.:<sup>191</sup> n. a.).

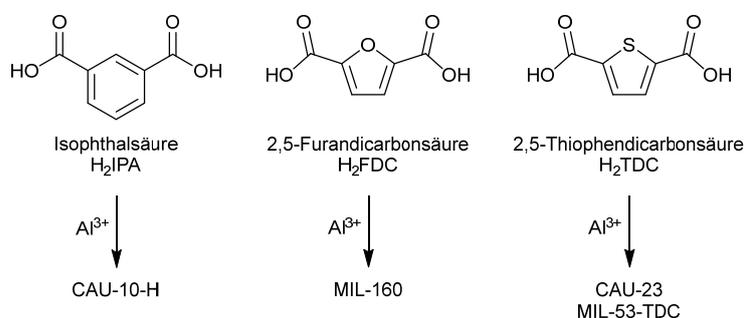
PXRD: Abbildung 154.

N<sub>2</sub>-Sorption: Abbildung 153, BET-Oberfläche 2979 m<sup>2</sup>/g (Lit.<sup>191</sup> 3900 m<sup>2</sup>/g).

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in erster Linie die Herstellung von *Mixed-Linker*-Metallorganischen Gerüstverbindungen (*Mixed-Linker*-MOFs) untersucht. Als Plattform-MOFs wurden dabei literaturbekannte Al-MOFs (CAU-10-H, MIL-160, CAU-23 und MIL-53-TDC) gewählt, die bereits für den Einsatz in der Wärmetransformation untersucht wurden und es nun galt, durch eine Linkerkombination die Eigenschaften für diese Anwendung zu optimieren. Der gewählte *Mixed-Linker*-Ansatz besteht aus der Verwendung von mehreren Linkern zur Herstellung der MOFs.

Ausgehend von den Literatursynthesen wurden mehrere Synthesen mit unterschiedlichen Linkerverhältnissen durchgeführt (Abbildung 123).



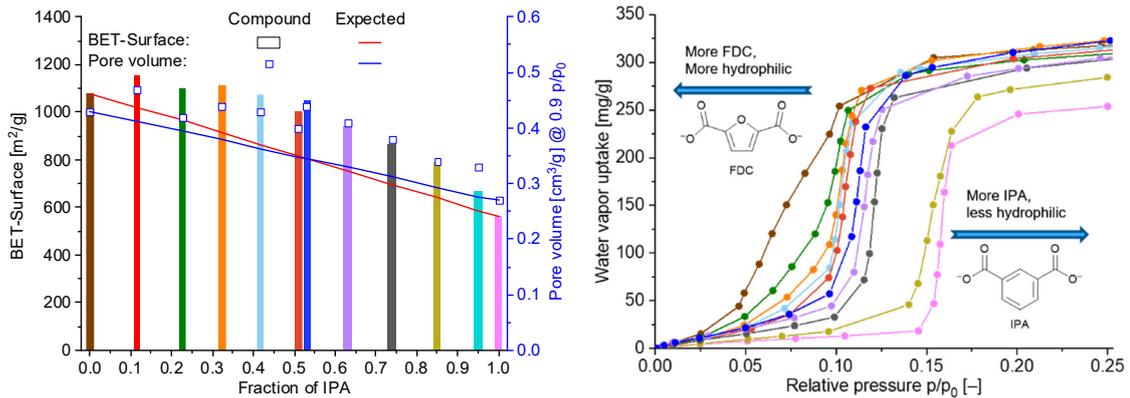
**Abbildung 123** Übersicht der verwendeten Linker und der dazugehörigen MOFs.

Zunächst wurden *Mixed-Linker*-Synthesen ausgehend von den isoretikulären (*cis*-verknüpften) MOFs CAU-10-H und MIL-160 durchgeführt. Dazu wurde das gewünschte Linkerverhältnis aus Isophthalsäure ( $H_2IPA$ ) und 2,5-Furandicarbonsäure ( $H_2FDC$ ) in einer Eintopfsynthese verwendet.

Die gewählten MOFs besitzen sigmoidale  $H_2O$ -Sorptionisothermen (S-förmig) mit Wendepunkten ( $\alpha$ ) bei unterschiedlichen relativen Drücken.

Unter Beibehaltung der isoretikulären Struktur von CAU-10-H und MIL-160 konnten nach der *Mixed-Linker*-Strategie kristalline und poröse Materialien mit unterschiedlichen Linkerverhältnissen hergestellt werden.

Die hergestellten Materialien zeigten durchgehend hohe BET-Oberflächen und Porenvolumina, die Werte lagen dabei über den Erwartungen, die basierend auf den Anteilen von IPA und FDC und den Ergebnissen der Ausgangs-MOFs berechnet wurden (Abbildung 124).



**Abbildung 124** Links: Auftragung der BET-Oberflächen und der Porenvolumina der hergestellten *Mixed-Linker*-MOFs gegen den IPA-Anteil. Rechts: Auswahl der aufgenommenen H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen der hergestellten Produkte bei 293 K.

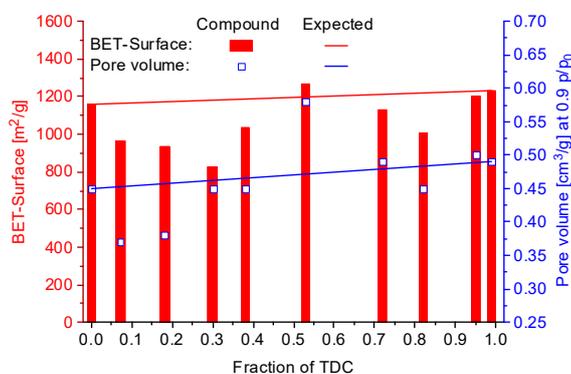
Infolge des zufälligen Einbaus der zwei Linkermoleküle (*Solid-Solution*) in ein Netzwerk konnten gezielt die Wassersorptionseigenschaften der hergestellten Materialien variiert werden. So ist der Wendepunkt ( $\alpha$ ), die Hälfte der Gesamtaufnahme, für CAU-10-H bei ca. 0.16  $p/p_0$  erreicht, wohingegen der Wendepunkt für MIL-160 bereits bei 0.08  $p/p_0$  liegt. Abhängig vom Linkerverhältnis liegen die Wendepunkte der *Mixed-Linker*-Materialien zwischen den Grenzen der wasserstabilen Ausgangs-MOFs und zeigen so die erfolgreiche Änderung der Hydrophilie.

Ausgewählte *Mixed-Linker*-Produkte wurden durch theoretische Rechnungen auf die Anwendbarkeit in thermisch angetriebenen Adsorptionskühlern bzw. Adsorptionswärmepumpen untersucht und zeigten ebenfalls eine Einstellbarkeit zwischen den Grenzen der Ausgangs-MOFs. Diese einfache Methode ermöglicht somit die gezielte Optimierung für bestimmte Anwendungsszenarien.

Weiterhin zeigen berechnete Leistungszahlen (COP-Werte) der ausgewählten Produkte bei bestimmten Arbeitsbedingungen hohe  $COP_H$ - und  $COP_C$ -Werte. Insbesondere für  $COP_H$  wurden bei niedrigen Desorptionstemperaturen von bis zu 70 °C Werte erhalten, die über denen der Ausgangs-MOFs lagen. Der *Mixed-Linker*-Ansatz ist somit eine vielversprechende Möglichkeit für die großtechnische Optimierung von Adsorbentien und basiert dabei nicht auf neu entwickelten Linkern, sondern auf der Kombination bereits bekannter Systeme.

Der *Mixed-Linker*-Ansatz wurde anschließend auf die teilweise isostrukturellen MIL-160 (FDC) und CAU-23 (2,5-Thiophendicarboxylat, TDC) übertragen. So besteht CAU-23 aus *cis*- und *trans*-verknüpften AlO<sub>6</sub>-Oktaeder-Ketten (vgl. Abbildung 40). Diese MOFs wurden aufgrund des größeren Unterschieds der Hydrophilie ausgewählt.

Für die Synthese wurde das gewünschte Linkerverhältnis aus H<sub>2</sub>TDC und H<sub>2</sub>FDC in einer wässrigen Rückflusssynthese umgesetzt. Die kristallinen Produkte zeigten schwankende BET-Oberflächen und Porenvolumina, die zumeist unter den erwarteten Werten lagen, die basierend auf den Anteilen von TDC und FDC und den Ergebnissen der Ausgangs-MOFs berechnet wurden (Abbildung 125).

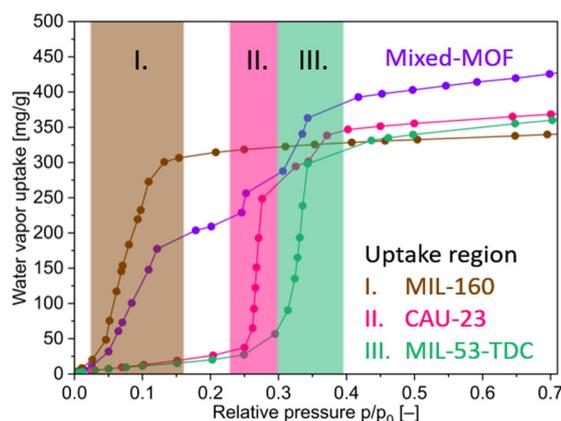


**Abbildung 125** Auftragung der BET-Oberflächen und der Porenvolumina der hergestellten Produkte gegen den TDC-Anteil.

In aufgenommenen Diffraktogrammen waren charakteristische Reflexe der beiden Ausgangs-MOFs vorhanden, die abhängig von dem jeweiligen Anteil in ihrer Intensität variierten. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Struktur beider Ausgangs-MOFs, konnte keine genaue Unterscheidung erfolgen. In REM-Aufnahmen wurden teilweise unterschiedliche Partikelmorphologien festgestellt, die auf ein mehrphasiges Produkt hindeuten. Weitere durchgeführte Analysen gaben ebenfalls Hinweise auf ein mögliches Auftreten mehrerer MOF-Phasen nebeneinander.

Einzig gemessene H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen zeigten eindeutig das Vorhandensein von Phasen der in ihrem Aufbau sehr ähnlichen Ausgangs-MOFs, die in allen Produkten mit TDC:FDC-Anteilen zwischen 38:62 – 82:18 auftraten. Die Mehrphasigkeit konnte an mehreren Aufnahmeschritten in der Isotherme erkannt werden. Diese traten bei den jeweiligen Druckbereichen der Ausgangs-MOFs auf (Abbildung 126).

Des Weiteren konnte anhand der Sorptionsisothermen eine weitere teilweise auftretende Aufnahmestufe nach 0,3 p/p<sub>0</sub> einem Polymorph von CAU-23, dem *trans*-verknüpften MIL-53-TDC, zugeordnet werden. Die rein wässrige Synthese von MIL-53-TDC ist bislang noch unbekannt in der Literatur.



**Abbildung 126** H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen der Ausgangs-MOFs mit Angabe der Aufnahmebereiche und eines gemischtphasigen MOFs.

Für Produkte, bei denen einer der Linker im Überschuss vorliegt, wurden dagegen einstufige S-förmige Isothermen erhalten. Hier kann eine Bildung von *Mixed-Linker*-MOFs mit niedrigen Substitutionsgrade nicht ausgeschlossen werden.

In weiteren Untersuchungen wurde die Synthese von CAU-23 weitergehend untersucht. Die in der Literatur publizierte BET-Oberfläche und das Porenvolumen konnten nicht reproduziert werden. Bei den Synthesen wurden neben Produkten mit zu geringen BET-Oberflächen auch unporöse und Gemischt-Phasen erhalten.

Eine verbesserte Reproduzierbarkeit von CAU-23 wurde durch die Zugabe geringer Mengen FDC zu der Synthese von CAU-23 erreicht. Das FDC verhinderte das Auftreten unporöser Phasen und verbesserte die Kristallinität sowie die BET-Oberfläche hergestellter Produkte. Die beste Reproduzierbarkeit wurde bei einer Zugabe von 20% FDC zu der Synthese erhalten. Die Verbesserung könnte dabei auf eine *cis*-dirigierende Wirkung des FDC in der Synthese zurückgeführt werden, die möglicherweise den Wechsel von *trans*- zu *cis*-Abschnitten erleichtert.

Die Synthese von MIL-53-TDC, dem Polymorph von CAU-23, erfolgt nach Literatur in einem DMF/Wasser-Gemisch, wohingegen CAU-23 rein wässrig dargestellt wird.<sup>62,63,69</sup> Aus diesem Grund wurde basierend auf TDC und FDC eine Synthese in einem DMF/Wasser-Gemisch für ein 1:1-Linkerverhältnis getestet. Die Synthese wurde dahingehend angepasst, dass auf die Zugabe von NaOH verzichtet wurde, da die Linker in dem 9:1-DMF/Wasser-Gemisch löslich waren.

Das aufgenommene Diffraktogramm des hergestellten Produktes (MIL-53TF(2.5:1)) wies große Übereinstimmungen mit MIL-53-TDC auf. Im Unterschied zu der rein wässrigen Synthese konnten keine charakteristischen Reflexe von MIL-160 zugeordnet werden. Die

mittels Auflösungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmten Linkeranteile (TDC:FDC: 2.5:1) zeigten einen deutlich bevorzugten Einbau von TDC in das Netzwerk.

Das hergestellte MIL-53TF(2.5:1) besaß eine BET-Oberfläche von 719 m<sup>2</sup>/g und lag somit deutlich unter den Literaturwerten der Ausgangs-MOFs (MIL-160, MIL-53-TDC: 1150 m<sup>2</sup>/g).<sup>62,68</sup> Eine aufgenommene H<sub>2</sub>O-Sorptionsisotherme zeigte eine geringfügige Aufnahme im niedrigen Partialdruckbereich. Im weiteren Verlauf ähnelte die Form der Isotherme der von MIL-53-TDC, mit in geringem Ausmaß zu niedrigeren relativen Drücken verschobenem Aufnahmeschritt und einer für die Anwendung nachteiligen Hysterese, weshalb keine weiteren Synthesen für dieses System durchgeführt wurden.

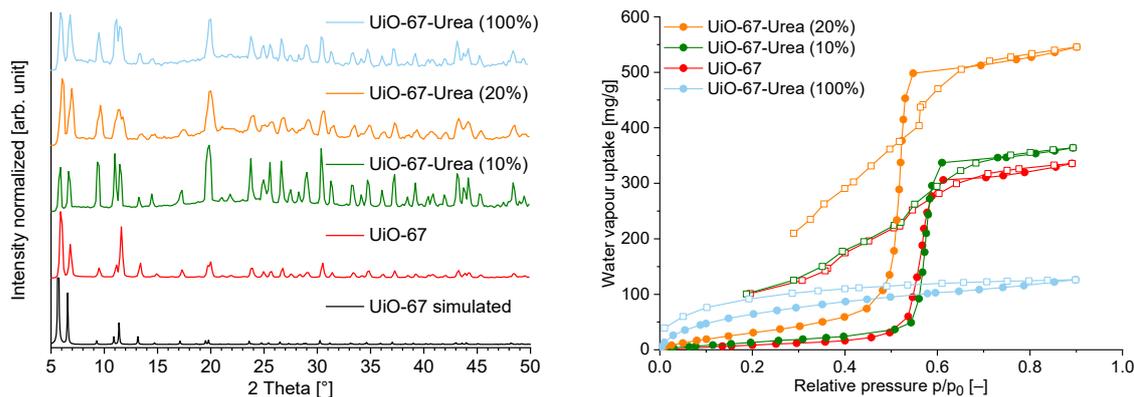
Als weiteres System wurden CAU-10-H und CAU-23 als Ausgangs-MOFs für die *Mixed-Linker*-MOF-Synthese ausgewählt. Dazu wurden in einer wässrigen Synthese IPA und TDC mit wässrigen Lösungen von Aluminium(III)chlorid und Natriumaluminat für 24 bzw. 48 h refluxiert. Die 24 h Synthese war nicht erfolgreich, wohingegen nach 48 h ein kristallines Produkt erhalten wurde. Die ermittelte BET-Oberfläche lag mit 355 m<sup>2</sup>/g deutlich unter den Literaturwerten der Ausgangs-MOFs (CAU-10-H: 635 m<sup>2</sup>/g; CAU-23; 1250 m<sup>2</sup>/g)<sup>60,63</sup>, weshalb auf eine weitere Untersuchung dieses Systems verzichtet wurde. Aufbauend auf den Ergebnissen des CAU-10-H/MIL-160-Systems wäre der reale Einsatz der *Mixed-Linker*-Produkte in der Wärmetransformation interessant, um die Optimierung auch anhand experimenteller Daten zu bestätigen. Hierfür wäre es zunächst nötig die pulverigen Produkte in eine geeignetere Form bringen, z. B. durch die Herstellung eines MOF-Polymer-Komposits. Des Weiteren wären weitere *Mixed-Linker*-Systeme basierend auf MOFs mit isostrukturellem Aufbau denkbar.

Als weiteres Themengebiet wurde die Einbringung von Harnstoff-Funktionen in verschiedene MOFs untersucht, wodurch die Möglichkeit besteht Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, die interessante Änderungen in den Sorptionseigenschaften verschiedener Gase (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub>) bewirken können. Dazu wurden ein bereits literaturbekannter Harnstoff-haltiger-Linker (Urea-BPDC-H<sub>2</sub>) und ein neu entwickelter V-förmiger Linker (PUIP) für die Synthese von verschiedenen MOFs hergestellt.

Als Erstes wurde das bekannte System mit der Formel [Zn<sub>2</sub>(Urea-BPDC)<sub>2</sub>(X)] (X = Co-Ligand) auf den neuen Co-Liganden 1,2-Bis(4-pyridyl)ethen (bpee) übertragen.<sup>150</sup> In mehreren Synthesen mit variierten Synthesebedingungen konnten reproduzierbare

kristalline Produkte erhalten werden. Die Synthese eines für die Einkristalldiffraktometrie geeigneten Kristallansatzes war jedoch nicht erfolgreich.

Der Linker Urea-BPDC-H<sub>2</sub> wurde weitergehend für die Synthese UiO-67-analoger Strukturen verwendet. Hierbei wurden *Mixed-Linker*-Ansätze mit 10% bzw. 20% Urea-BPDC hergestellt sowie eine Synthese nur mit dem funktionalisiertem Urea-BPDC durchgeführt. Für alle Ansätze konnten UiO-67-analoge Strukturen erhalten werden (Abbildung 127, links).



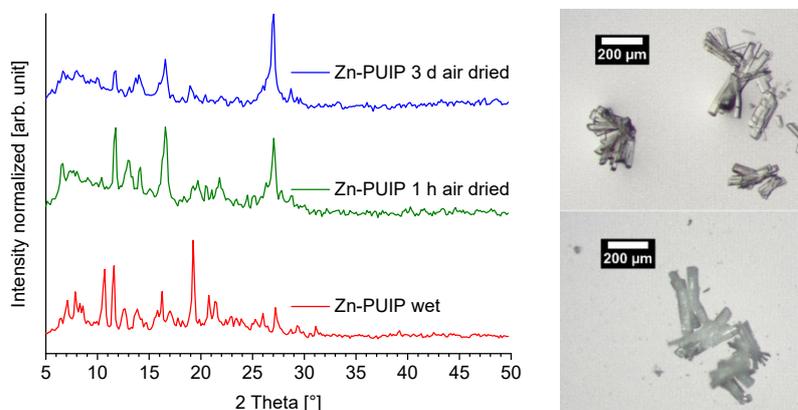
**Abbildung 127** Links: PXRDs von aus den Mutterlaugen entnommenen Proben von UiO-67 und *Mixed-Linker*-UiO-67-Urea-MOFs. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von UiO-67 aufgetragen (CSD-Refcode: WIZMAV; CCDC 960486).<sup>34</sup> Rechts: H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von hergestellten UiO-67- und funktionalisierten UiO-67-Urea-MOFs bei 293 K.

Während beide *Mixed-Linker*-Ansätze unter Strukturserhalt durch überkritische Trocknung aktiviert werden konnten, zeigte UiO-67-Urea (100%) einen starken Kristallinitätsverlust. Die hergestellten *Mixed-Linker*-Produkte wiesen hohe BET-Oberflächen von 2426 m<sup>2</sup>/g (UiO-67-Urea (10%)) und 2299 m<sup>2</sup>/g (UiO-67-Urea (20%)) auf und wurden anschließend mittels H<sub>2</sub>O-Sorption untersucht. Hierbei zeigte UiO-67-Urea (20%) eine S-förmige Isotherme bei 0.5 p/p<sub>0</sub> und eine sehr hohe Gesamtkapazität von 545 mg/g (0.9 p/p<sub>0</sub>). Trotz der hohen Aufnahmekapazität eignen sich die *Mixed-Linker*-Produkte nicht für die Anwendung in der Wassersorption, da die MOF-Strukturen, analog zu UiO-67, durch Kapillarkräfte bei der Desorption zerstört wurden.

Interessant für weitere Arbeiten wäre die Untersuchung weiterer unbedenklicher Arbeitsmittel für die Wärmetransformation, wie z. B. Methanol oder Ethanol. Das Problem der Zerstörung des Netzwerks bei der Desorption könnte so umgangen werden und die Harnstoff-Gruppen könnten weiterhin über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Adsorbat interagieren.

Der neu entwickelte Linker 5-(3-(Pyridin-4-yl)ureido)isophthalsäure (H<sub>2</sub>PUIP) wurde für die Synthese von Cu- und Zn-MOFs in verschiedenen Synthesen mit variierten

Reaktionsbedingungen eingesetzt. Für beide Systeme konnten erfolgreich kristalline Produkte synthetisiert werden, die allerdings für weitere Untersuchungen zu instabil waren. Nach Entfernung des Lösungsmittels konnte abhängig von der eingesetzten Trocknungsmethode ein Verlust bzw. eine starke Änderung der Kristallinität/Struktur beobachtet werden (Abbildung 128).



**Abbildung 128** Links: Exemplarische PXRDs eines Produktes einer Zn-PUIP-Synthese nach unterschiedlichen Trocknungszeiten. Rechts: Fotografien eines Produktes der Zn-PUIP-Synthesen in Mutterlösung (oben) und nach dem Austrocknen (unten).

Ein weiteres durchgeführtes Projekt war die *pre-* bzw. *post-synthetische* Oxidation von TDC-haltigen MOFs (MIL-53-TDC und CAU-23), die eine deutliche Änderung der Gassorptionseigenschaften bewirken sollte.

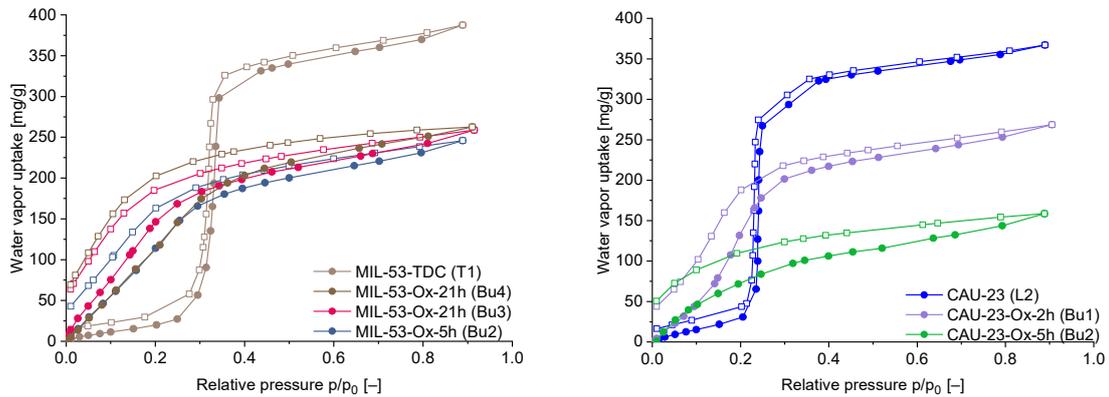
Die *pre-synthetische* Oxidation wurde mit  $H_2TDC$  und  $Me_2TDC$  nach verschiedenen Oxidationsprotokollen durchgeführt. Aus den Produkten der *pre-synthetischen* Oxidation konnten keine kristallinen MOFs hergestellt werden.

Die *post-synthetische* Oxidation erfolgte mit MIL-53-TDC und CAU-23 nach mehreren Oxidationsprotokollen, wobei für die Umsetzung mit Dimethyldioxiran (DMDO) die vielversprechendsten Ergebnisse erhalten wurden. Während für CAU-23 mit zunehmender Oxidationsdauer erhebliche Unterschiede in PXRDs auftraten, zeigte MIL-53-TDC nur geringfügig verbreiterte Reflexe.

Exemplarisch wurde die Oxidation für eine eingesetzte MIL-53-TDC-Probe durch XPS-Messungen nachgewiesen. In der Probe konnte eine Mischung aus Thiophen-, Sulfoxid- und Sulfon-Gruppen bestimmt werden. Die Oxidation war dementsprechend teilweise erfolgreich.

Aufgenommene  $H_2O$ -Sorptionisothermen zeigten für beide MOF-Systeme nach der Oxidation deutliche Verschiebungen der Aufnahme zu niedrigeren relativen Drücken und somit eine erhöhte Hydrophilie. Jedoch wurden für beide Produkte deutlich sichtbare Hysteresen erhalten. Zusätzlich verblieb nach der Sorption Wasser in den Poren der

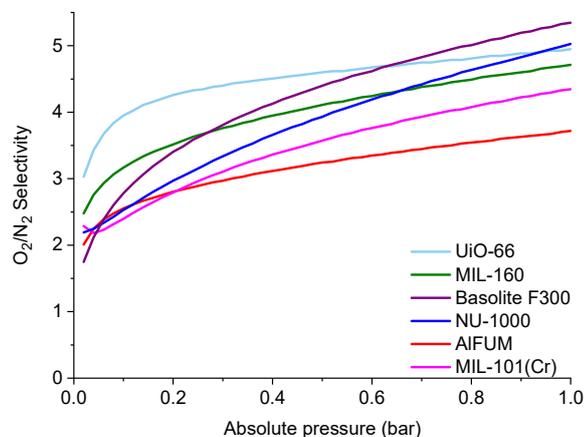
oxidierten Produkte, welches durch erhöhte Desorptionstemperaturen entfernt werden müsste und somit für die Anwendung von Nachteil ist (Abbildung 129).



**Abbildung 129** H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von ausgewählten Oxidationsproben und den Ausgangs-MOFs bei 293 K (links: MIL-53-TDC; rechts: CAU-23).

In dem letzten Themenbereich wurden ausgewählte MOFs für die Anwendung in der O<sub>2</sub>-Sorptions untersucht. Dazu wurden bei equilibrierten 90 K Sorptionsisothermen aufgenommen. Hier zeigten besonders die mikroporösen MOFs MIL-160, AIFUM und UiO-66 hohe Aufnahmen bei sehr niedrigen relativen Drücken. Die höchsten Gesamtaufnahmen wurden dagegen für die u. a. mesoporösen MOFs NU-1000 und MIL-101(Cr) erhalten.

Mittels weiterer N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen bei 90 K konnten O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-*IAST*-Selektivitäten der MOFs simuliert werden. Hierbei zeigte UiO-66 im niedrigen Druckbereich die höchsten Selektivitäten. In nachfolgenden Untersuchungen könnten die O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trenneigenschaften von UiO-66 in *Mixed-Matrix*-Membranen mit verschiedenen Polymeren und MOF-Beladungen untersucht werden. Weitere Möglichkeiten die Selektivität für O<sub>2</sub> zu erhöhen sind die Verwendung von MOFs mit kleineren Porenradien (3.38 – 4.50 Å) oder freien Koordinationsstellen, die eine Bindung mit O<sub>2</sub> eingehen können.



**Abbildung 130** Simulierte O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-*IAST*-Selektivitäten der vermessenen MOFs mit O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 21:79 bei 90 K.

## 7. Anhang

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von synthetisierten Produkten

#### Synthese von CAU-23 unter Zugabe von geringen Mengen H<sub>2</sub>FDC

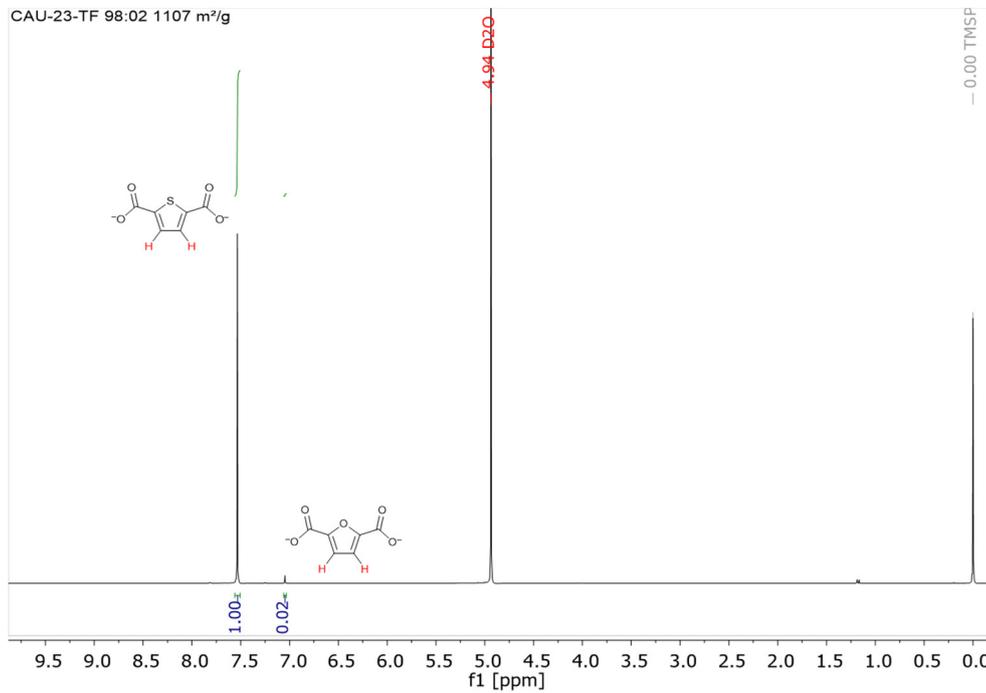


Abbildung 131 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 98:02 1107 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

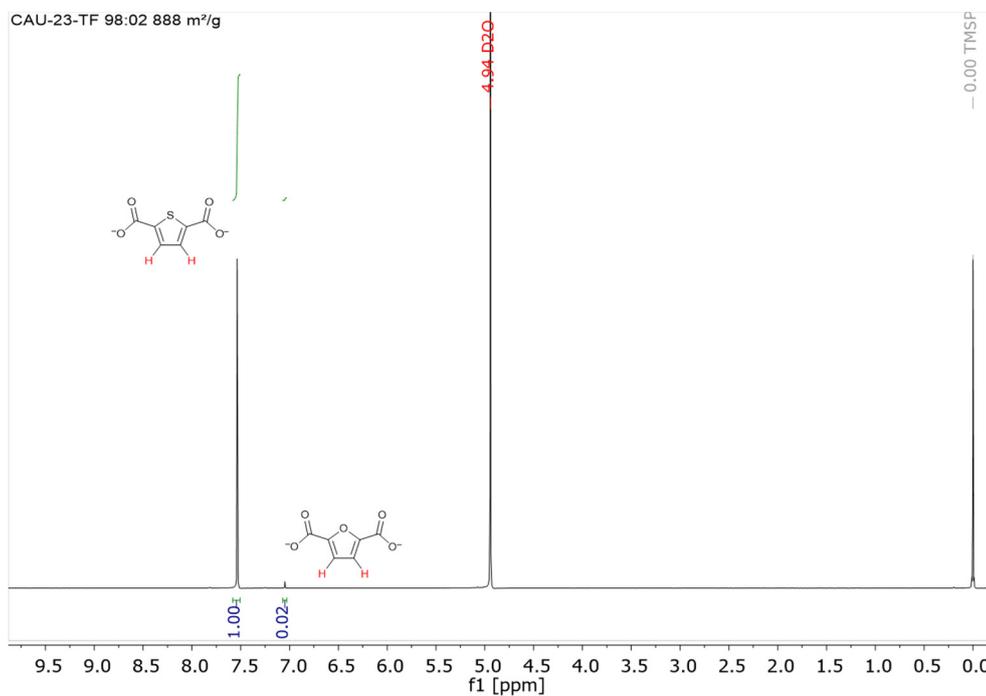


Abbildung 132 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 98:02 888 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

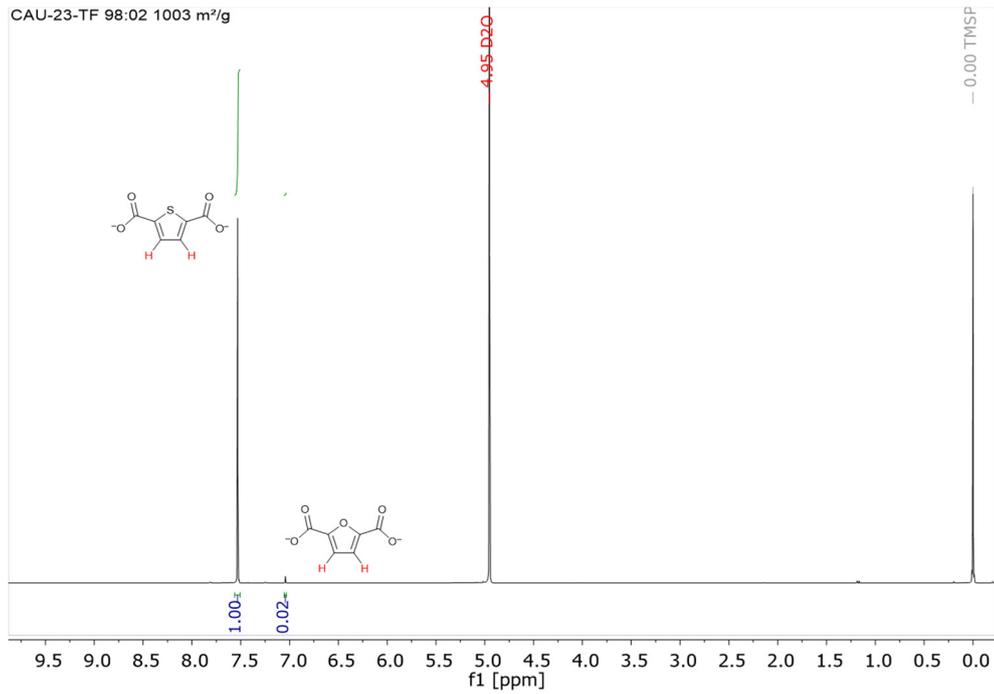


Abbildung 133 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 98:02 1003 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

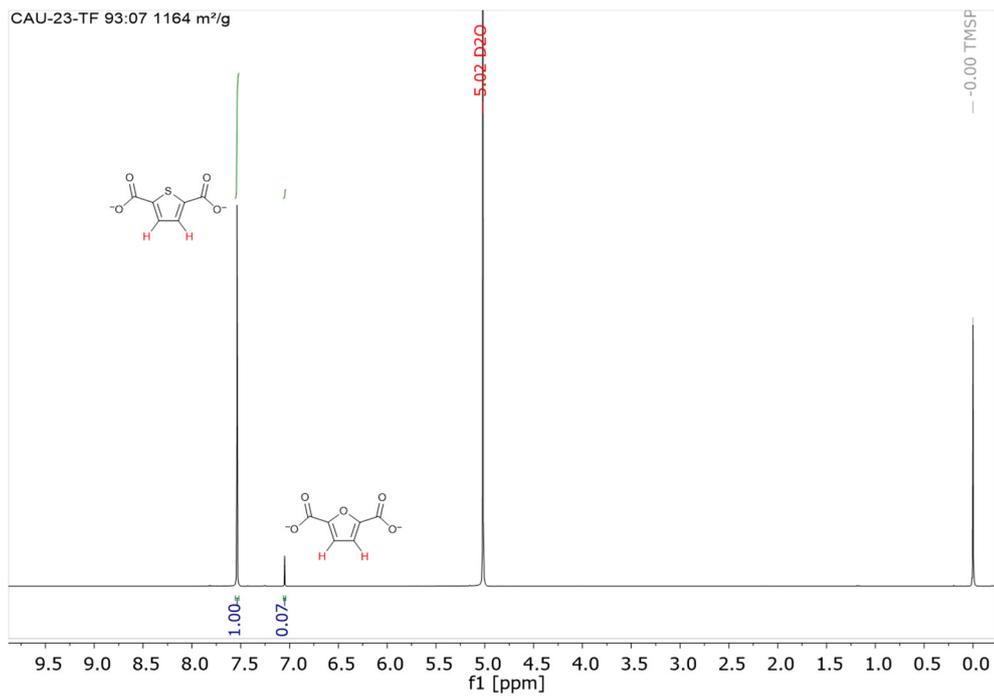


Abbildung 134 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 93:07 1164 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

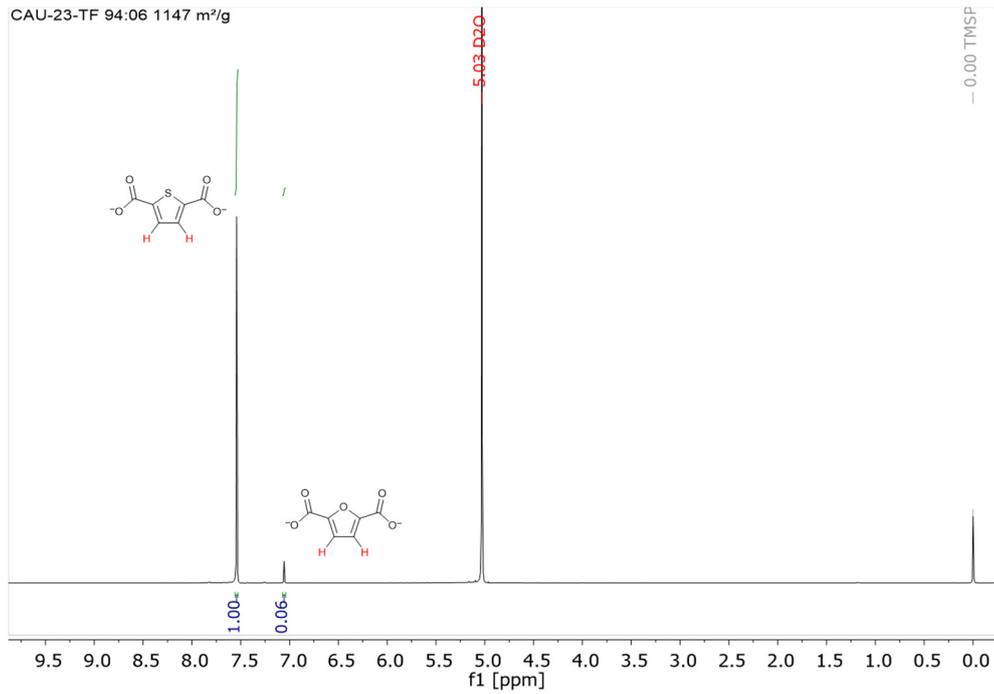


Abbildung 135 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 94:06 1147 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

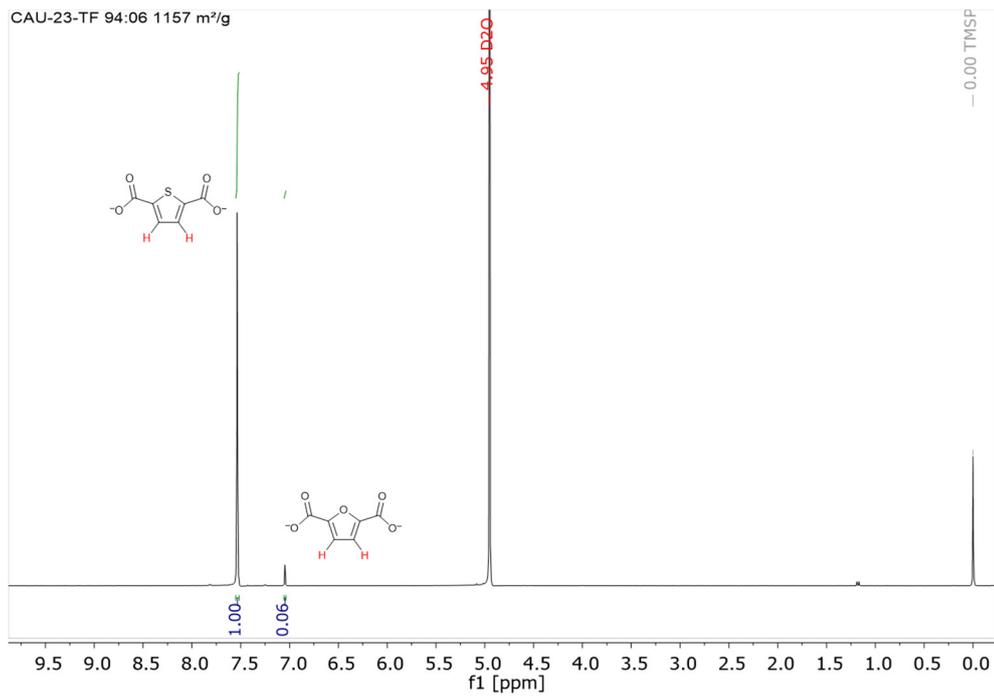


Abbildung 136 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 94:06 1157 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

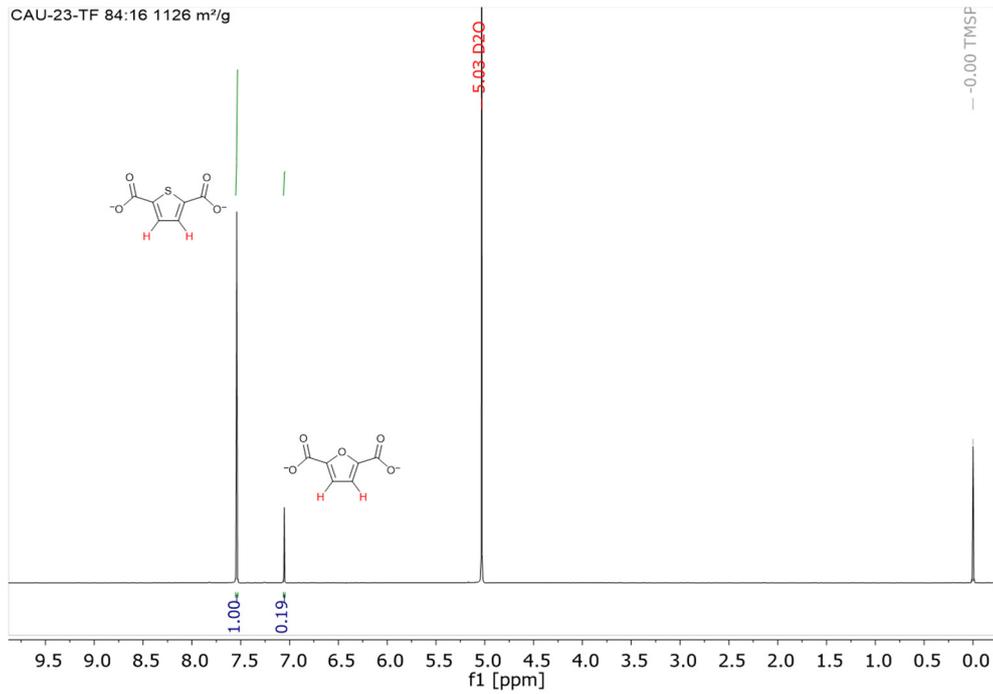


Abbildung 137 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 84:16 1126 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

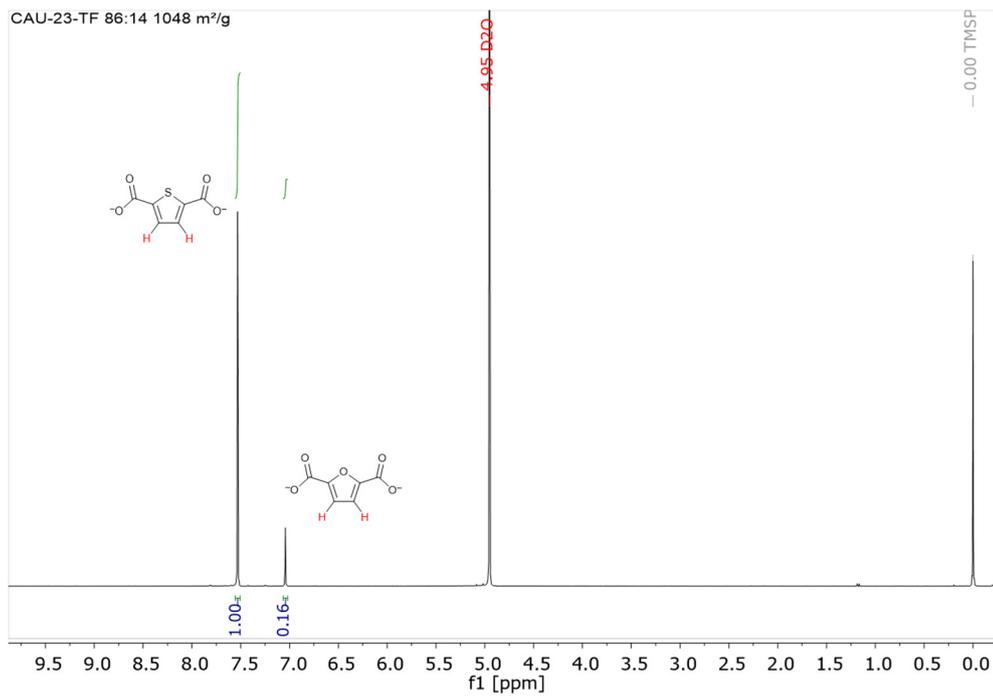
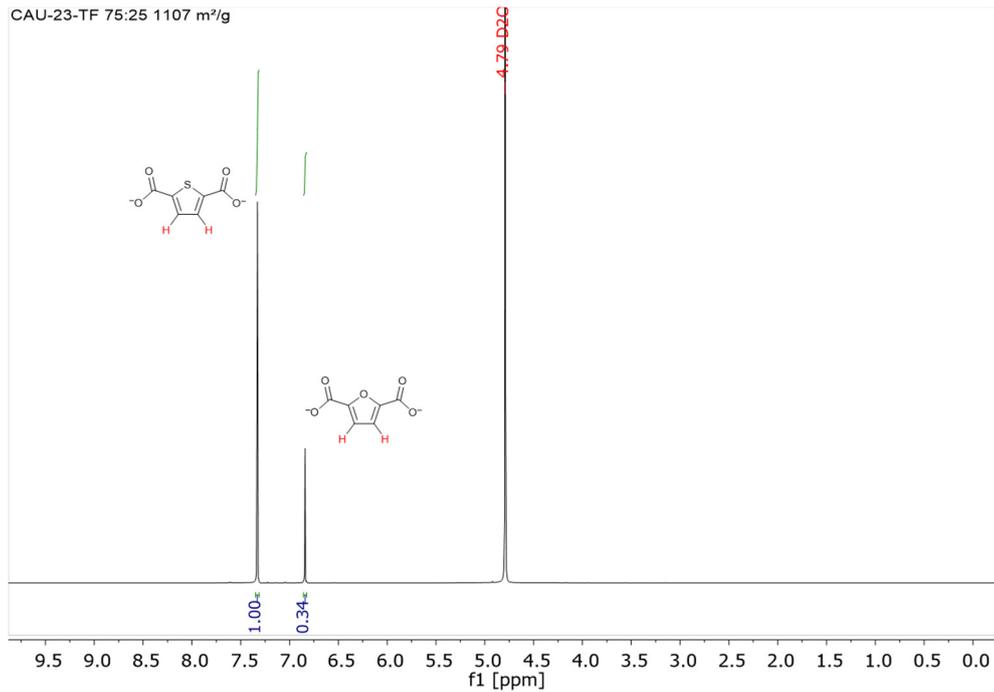


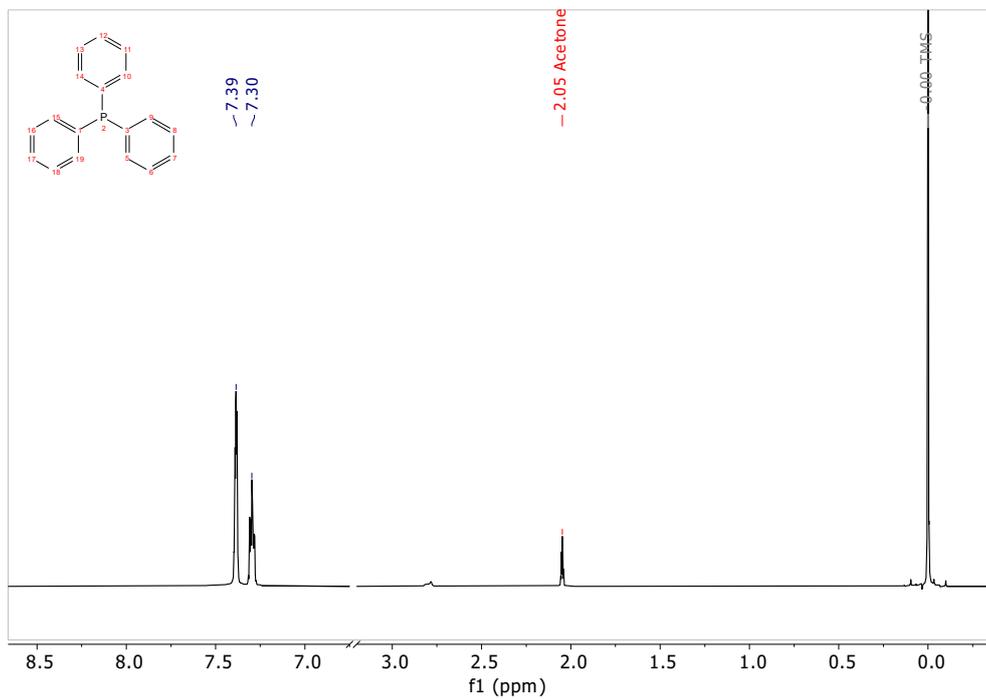
Abbildung 138 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 86:14 1048 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.



**Abbildung 139** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TF (1/4) 75:25 1107 m<sup>2</sup>/g nach Auflösung in 5% NaOD in D<sub>2</sub>O.

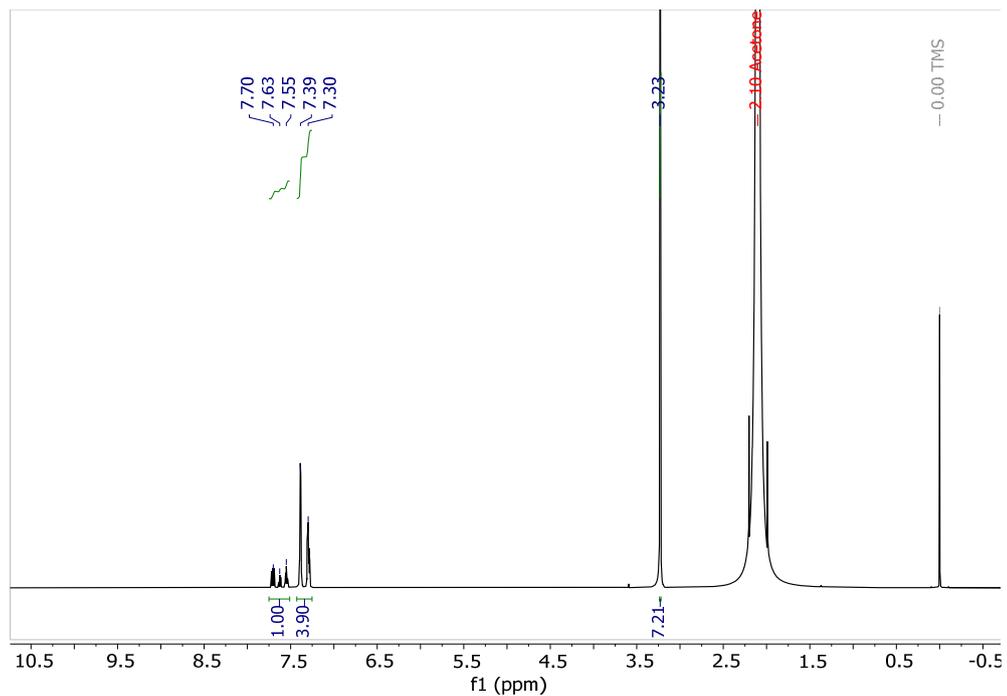
### Synthese von schwefelhaltigen MOFs in verschiedenen Oxidationsstufen

#### DMDO-Konzentrationsbestimmung nach Adam *et al.*



**Abbildung 140** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>) von Triphenylphosphan.

NMR: <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 7.27 – 7.40 (m).

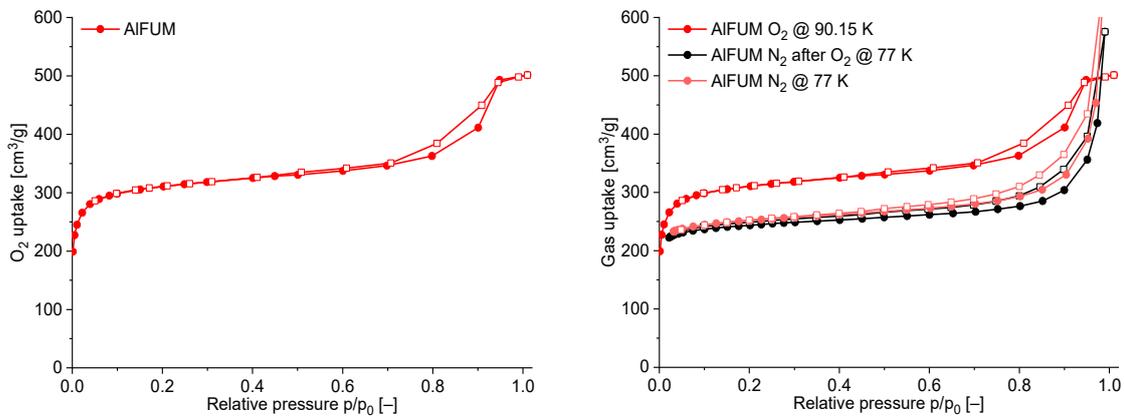


**Abbildung 141** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>) der Umsetzung von Triphenylphosphan zu Triphenylphosphanoxid zur Bestimmung der DMDO-Konzentration von DMDO (T3).

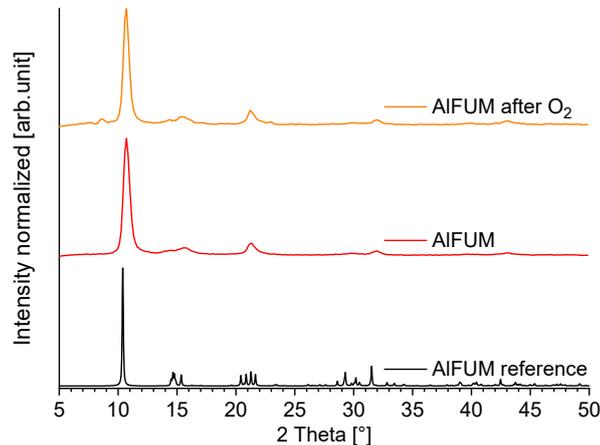
NMR: <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 7.51 – 7.72 (m, 1H), 7.27 – 7.40 (m, 4H), 3.23 (s, 7H).

## Charakterisierungen der für die O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung verwendeten MOFs

### AIFUM

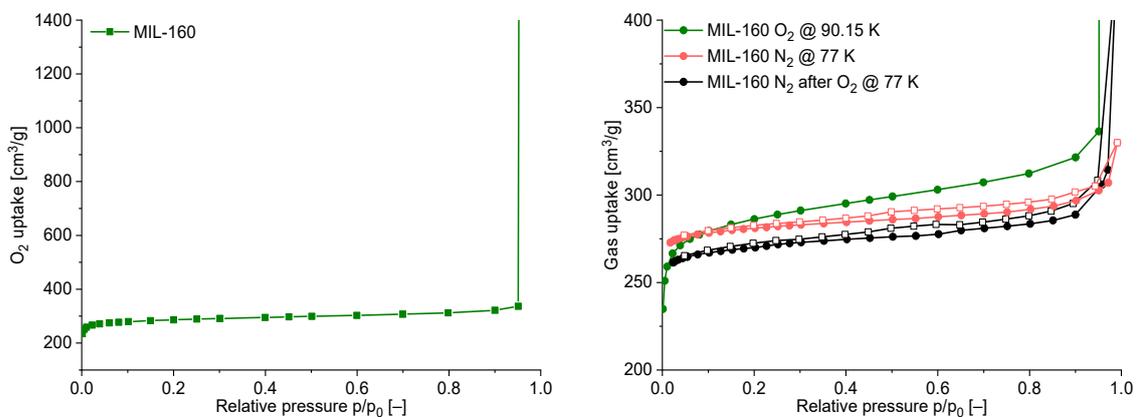


**Abbildung 142** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von AIFUM bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von O<sub>2</sub> (90 K) und N<sub>2</sub> (77 K) vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.



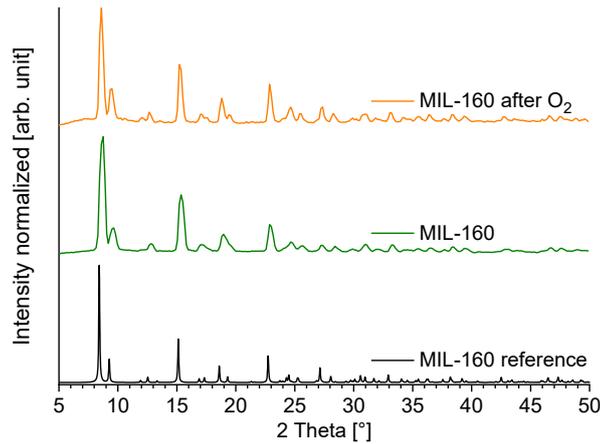
**Abbildung 143** PXRDs von AIFUM vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von AIFUM aufgetragen (CSD-Refcode DOYBEA; CCDC 1051975).<sup>192</sup>

### MIL-160



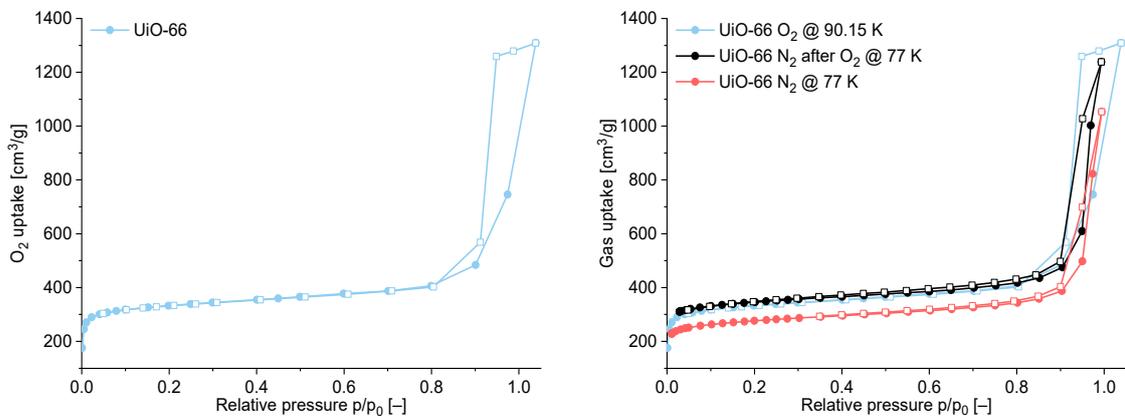
**Abbildung 144** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von MIL-160 bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von O<sub>2</sub> (90 K) und N<sub>2</sub> (77 K) vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

Es konnte keine Desorption der O<sub>2</sub>-Sorptionmessung von MIL-160 aufgenommen werden.

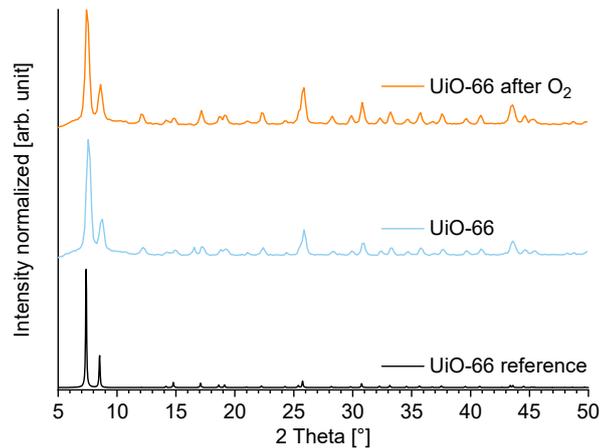


**Abbildung 145** PXRDs von MIL-160 vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von MIL-160 (CSD-Refcode: PIBZOS; CCDC 1828694) aufgetragen.<sup>144</sup>

### UiO-66

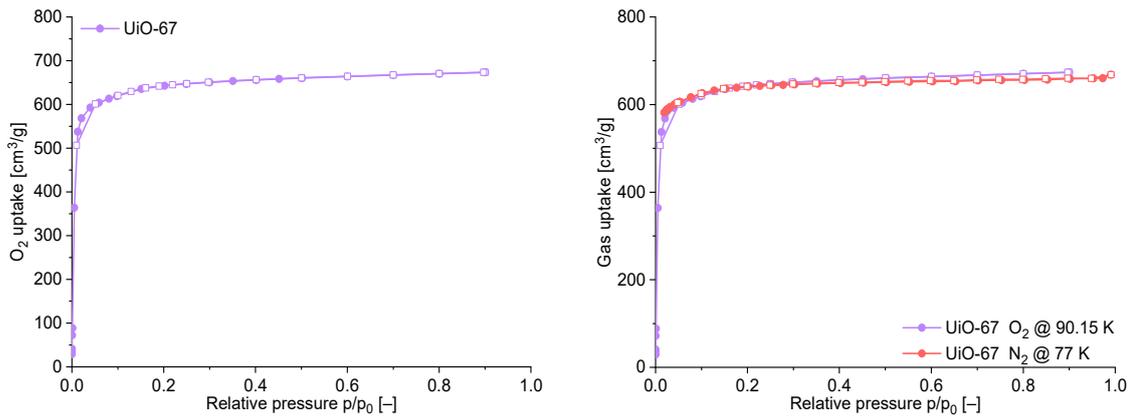


**Abbildung 146** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionsisotherme von UiO-66 bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von O<sub>2</sub> (90 K) und N<sub>2</sub> (77 K) vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

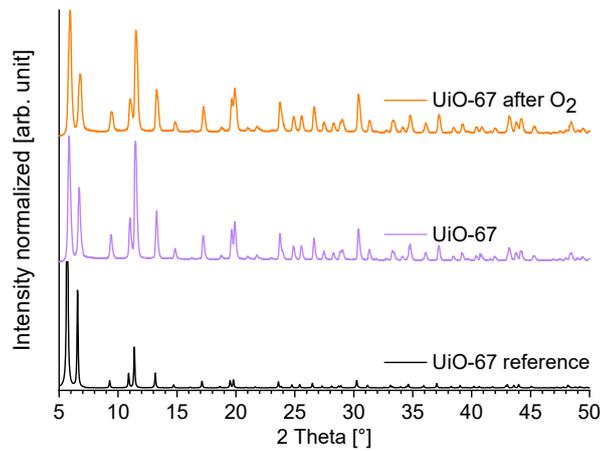


**Abbildung 147** PXRDs von UiO-66 vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von UiO-66 aufgetragen (CSD-Refcode RUBTAK02; CCDC 837796).<sup>193</sup>

## UiO-67

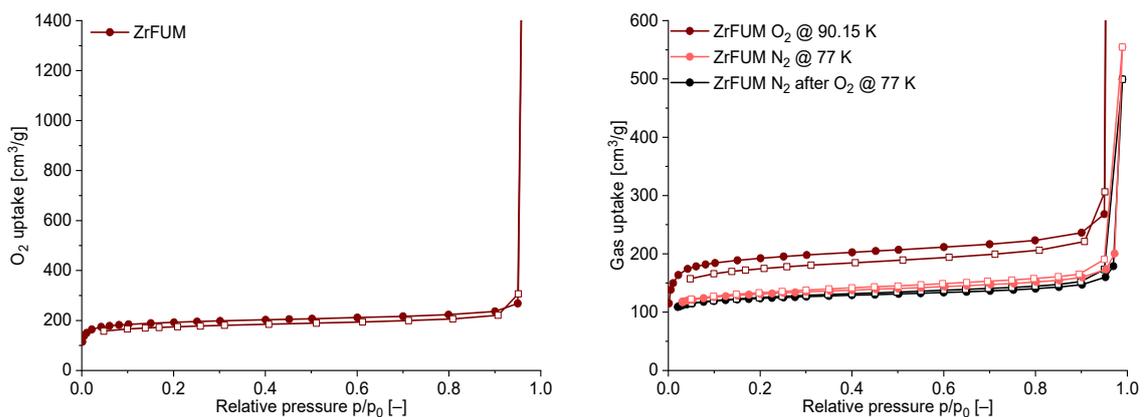


**Abbildung 148** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von UiO-67 bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von O<sub>2</sub> (90 K) und N<sub>2</sub> (77 K) vor der O<sub>2</sub>-Sorption. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

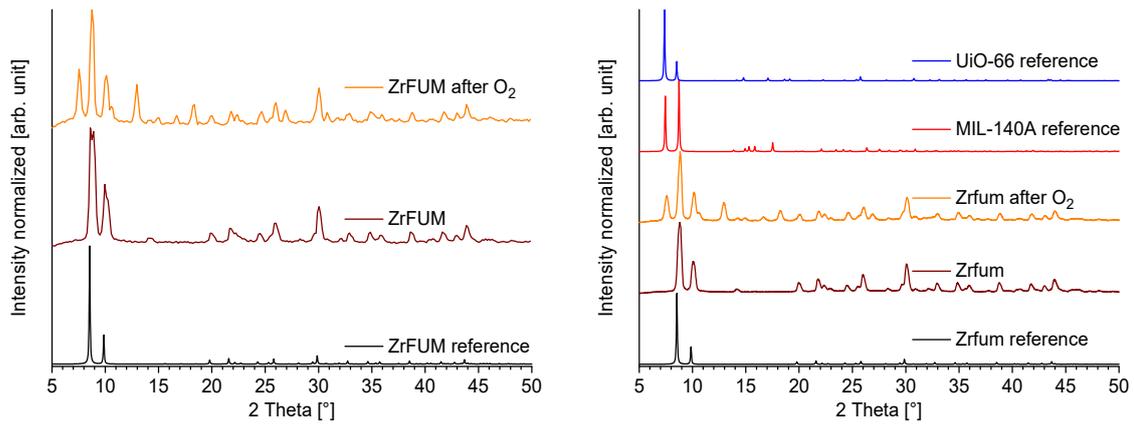


**Abbildung 149** PXRDs von UiO-67 vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von UiO-67 aufgetragen (CSD-Refcode WIZMAV; CCDC 960486).<sup>154</sup>

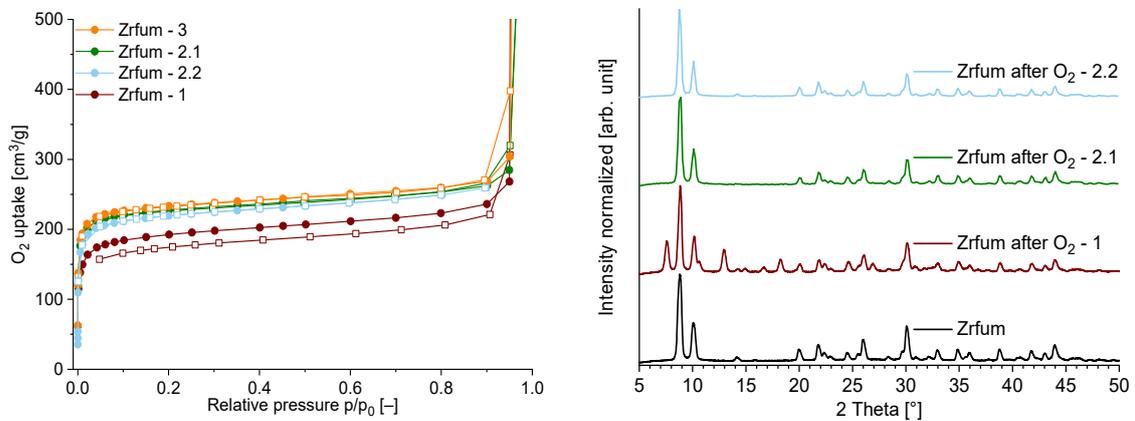
## ZrFUM



**Abbildung 150** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von ZrFUM bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von O<sub>2</sub> (90 K) und N<sub>2</sub> (77 K) vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

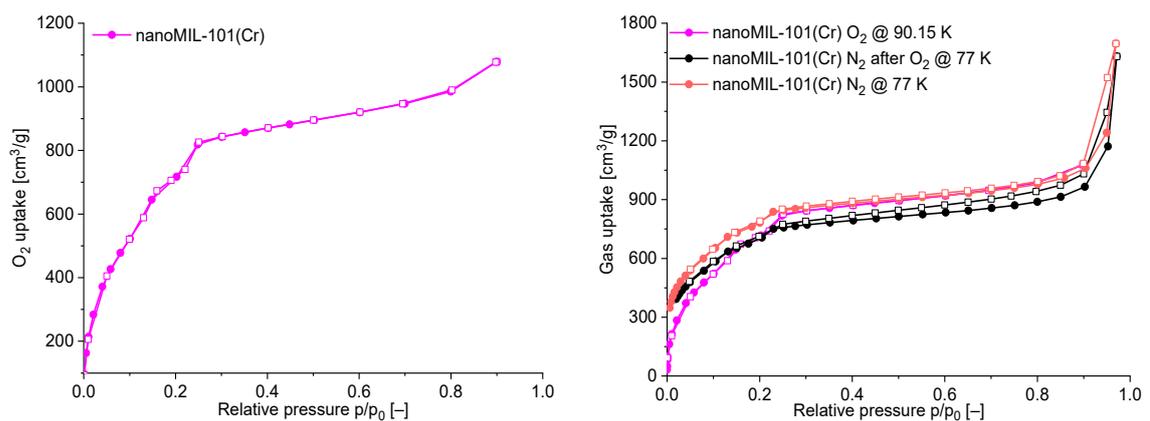


**Abbildung 151** Links: PXRDS von ZrFUM vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von ZrFUM aufgetragen (CSD-Refcode BOHJOZ; CCDC 1002676).<sup>194</sup> Rechts: PXRDS von ZrFUM vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenzen sind die Diffraktogramme von ZrFUM (CSD-Refcode BOHJOZ; CCDC 1002676)<sup>194</sup> MIL-140A (CSD-Refcode ZONBAH; CCDC 905026)<sup>195</sup> und UiO-66 (CSD-Refcode RUBTAK02; CCDC 837796)<sup>193</sup> aufgetragen.

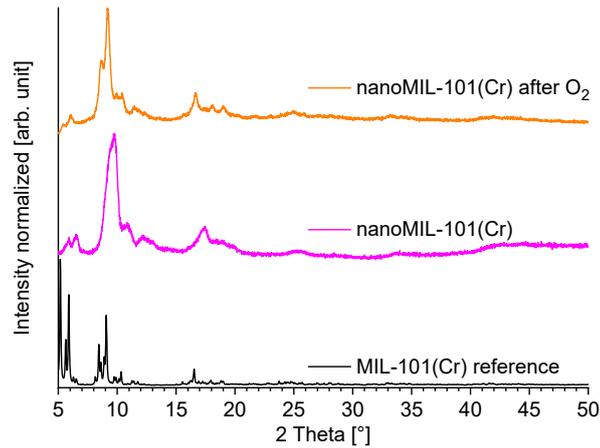


**Abbildung 152** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von verschiedenen ZrFUM-Proben bei 90 K. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption. Rechts: Vergleich der PXRDS vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption.

### MIL-101(Cr)

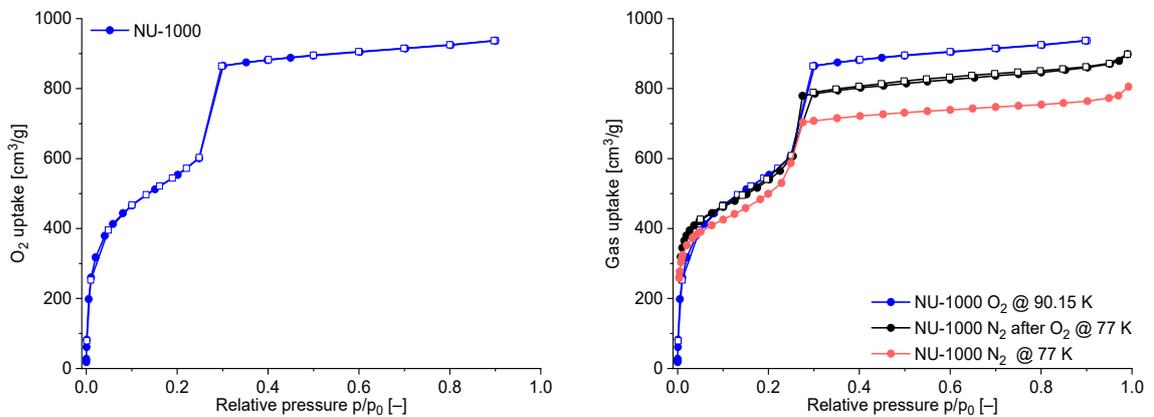


**Abbildung 153** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionisotherme von MIL-101(Cr) bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von O<sub>2</sub> (90 K) und N<sub>2</sub> (77 K) vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

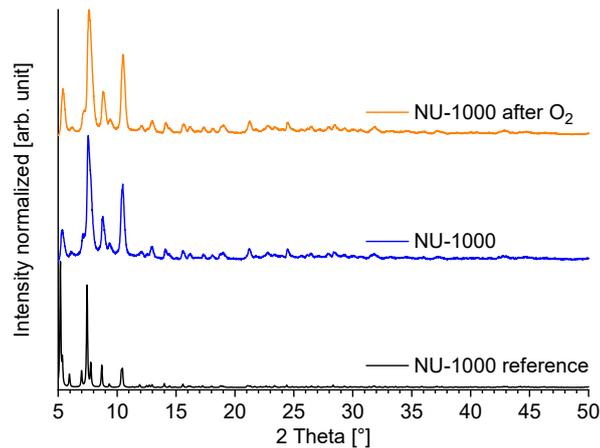


**Abbildung 154** PXRDs von MIL-101(Cr) vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von MIL-101(Cr) aufgetragen (CSD-Refcode OCUNAC; CCDC 605510).<sup>26,27</sup>

### NU-1000

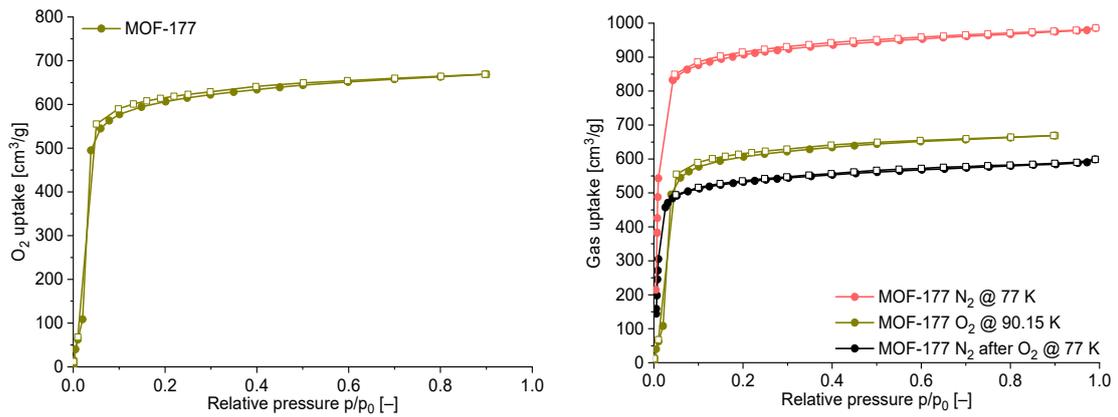


**Abbildung 155** Links: O<sub>2</sub>-Sorptionsisotherme von NU-1000 bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von O<sub>2</sub> (90 K) und N<sub>2</sub> (77 K) vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

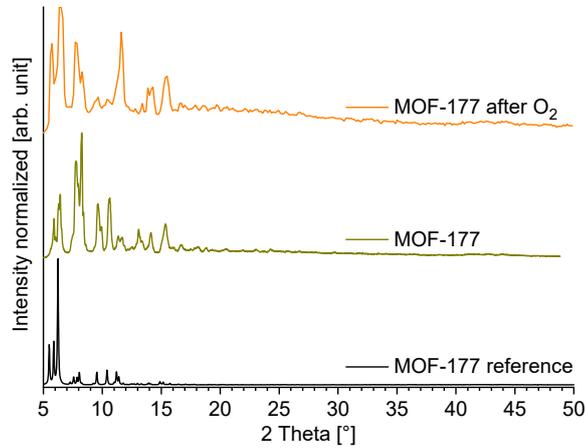


**Abbildung 156** PXRDs von NU-1000 vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von NU-1000 aufgetragen (CSD-Refcode FIFFUX; CCDC 955328).<sup>196</sup>

### MOF-177

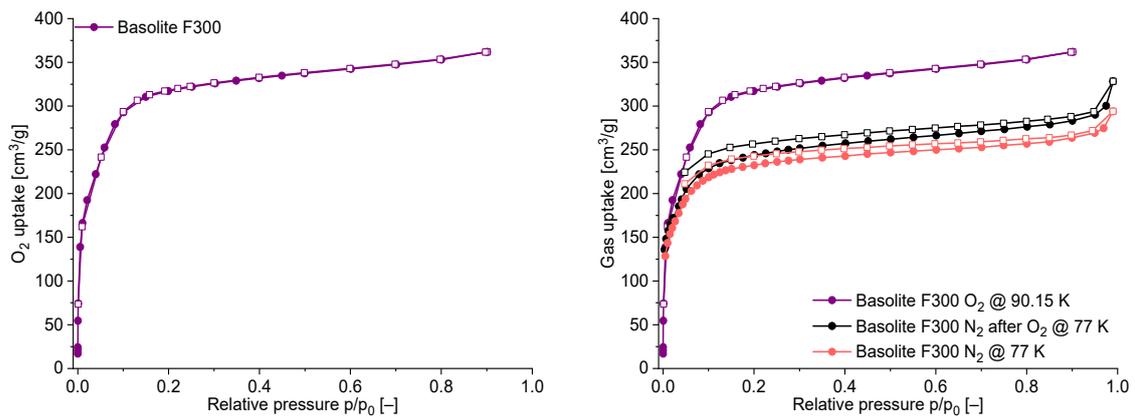


**Abbildung 157** Links:  $O_2$ -Sorptionsisotherme von MOF-177 bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von  $O_2$  (90 K) und  $N_2$  (77 K) vor und nach der  $O_2$ -Sorptions. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.

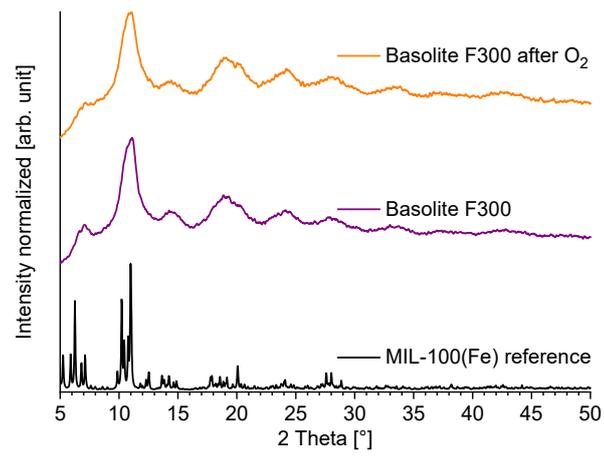


**Abbildung 158** PXRDs von MOF-177 vor und nach der  $O_2$ -Sorptions. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von MOF-177 aufgetragen (CSD-Refcode ERIRIG; CCDC 230642).<sup>197</sup>

### Basolite F300



**Abbildung 159** Links:  $O_2$ -Sorptionsisotherme von Basolite F300 bei 90 K. Rechts: Vergleich der Sorptionsisothermen von  $O_2$  (90 K) und  $N_2$  (77 K) vor und nach der  $O_2$ -Sorptions. Gefüllte Symbole: Adsorption; leere Symbole: Desorption.



**Abbildung 160** PXRDs von Basolite F300 vor und nach der O<sub>2</sub>-Sorption. Als Referenz ist das simulierte Diffraktogramm von MIL-100(Fe) aufgetragen (CSD-Refcode CIGXIA; CCDC 640536).<sup>198</sup>

## Literaturverzeichnis

- 1 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- 2 C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366–2388.
- 3 J. J. Perry, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400–1417.
- 4 O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry. Metal-organic frameworks and covalent organic frameworks*, Wiley, Weinheim, **2019**.
- 5 J. Jia, X. Lin, C. Wilson, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, G. Walker, E. J. Cussen, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2007**, 840–842.
- 6 X. Gu, Z.-H. Lu, Q. Xu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7400–7402.
- 7 B. Nateghi, C. Janiak, *Z. Naturforsch. B* **2019**, *74*, 891–899.
- 8 O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- 9 O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- 10 M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343–1370.
- 11 O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- 12 M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- 13 S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- 14 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- 15 N. Tannert, C. Jansen, S. Nießing, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2967–2976.
- 16 N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- 17 J. Klinowski, F. A. A. Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321–330.
- 18 M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. Hari Prasad Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 77–92.
- 19 S. Gökpınar, T. Diment, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9895–9900.
- 20 N. Tannert, S. Gökpınar, E. Hastürk, S. Nießing, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9850–9860.
- 21 K. Leng, Y. Sun, X. Li, S. Sun, W. Xu, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1168–1171.
- 22 K. Užarević, T. C. Wang, S.-Y. Moon, A. M. Fidelli, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Friščić, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2133–2136.
- 23 P. J. Beldon, L. Fábıán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9640–9643.
- 24 F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822–823.
- 25 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- 26 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- 27 O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6525–6527.
- 28 M. G. Goesten, P. C. M. M. Magusin, E. A. Pidko, B. Mezari, E. J. M. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 882–887.
- 29 J. Yang, Q. Zhao, J. Li, J. Dong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *130*, 174–179.
- 30 G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *2976–2977*.
- 31 T. Zhao, F. Jeremias, I. Boldog, B. Nguyen, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16791–16801.
- 32 S. Yuan, J.-S. Qin, C. T. Lollar, H.-C. Zhou, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 440–450.
- 33 S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704303.
- 34 G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749–3761.

- 35 S. Kaskel (Hrsg.) *The chemistry of metal-organic frameworks. Synthesis, characterization, and applications*, Wiley, Weinheim, **2016**.
- 36 J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459.
- 37 C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804.
- 38 A. Herbst, C. Janiak, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 7958–7967.
- 39 H. B. Tanh Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14003–14027.
- 40 S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12–19.
- 41 J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak, C. J. Sumbly, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 9292–9310.
- 42 P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978.
- 43 P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774–6780.
- 44 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178.
- 45 C. Janiak, S. K. Henninger, *Nachr. Chem.* **2013**, *61*, 520–523.
- 46 M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131–136.
- 47 A. Samokhvalov, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 236–253.
- 48 P. N. Shevtsov, E. F. Shevtsova, G. S. Burbaeva, *Bull. Exp. Biol. Med.* **2016**, *161*, 451–455.
- 49 C. C. Willhite, N. A. Karyakina, R. A. Yokel, N. Yenugadhati, T. M. Wisniewski, I. M. F. Arnold, F. Momoli, D. Krewski, *Crit. Rev. Toxicol.* **2014**, *44*, 1–80.
- 50 H. Reinsch, S. Waitschat, N. Stock, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4840–4847.
- 51 N. Stock in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2011**.
- 52 J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670–4679.
- 53 L. Schmolke, B. J. Gregori, B. Giesen, A. Schmitz, J. Barthel, L. Staiger, R. A. Fischer, A. Jacobi von Wangelin, C. Janiak, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 16583–16594.
- 54 S. Canossa, A. Gonzalez-Nelson, L. Shupletsov, M. Del Carmen Martin, M. A. van der Veen, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3564–3570.
- 55 N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- 56 D. Crawford, J. Casaban, R. Haydon, N. Giri, T. McNally, S. L. James, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1645–1649.
- 57 P. A. Bayliss, I. A. Ibarra, E. Pérez, S. Yang, C. C. Tang, M. Poliakoff, M. Schröder, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3796–3802.
- 58 S. Waitschat, M. T. Wharmby, N. Stock, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11235–11240.
- 59 T. Stassin, S. Waitschat, N. Heidenreich, H. Reinsch, F. Pluschkell, D. Kravchenko, J. Marreiros, I. Stassen, J. van Dinter, R. Verbeke, M. Dickmann, W. Egger, I. Vankelecom, D. de Vos, R. Ameloot, N. Stock, *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.202001661.
- 60 H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26.
- 61 A. Cadiau, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, M. F. De Lange, F. Kapteijn, J. Gascon, G. Maurin, J.-S. Chang, C. Serre, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4775–4780.
- 62 C. B. L. Tschense, N. Reimer, C.-W. Hsu, H. Reinsch, R. Siegel, W.-J. Chen, C.-H. Lin, A. Cadiau, C. Serre, J. Senker, N. Stock, *Z. anorg. allg. Chem.* **2017**, *643*, 1600–1608.
- 63 D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou, N. Stock, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3025.
- 64 D. Fröhlich, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15300–15304.

- 65 D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P. D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D. E. de Vos, N. Stock, G. K. Papadopoulos, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11859–11869.
- 66 M. F. de Lange, T. Zeng, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5911–5920.
- 67 D. Lenzen, P. Bendix, H. Reinsch, D. Fröhlich, H. Kummer, M. Möllers, P. P. C. Hügenell, R. Gläser, S. Henninger, N. Stock, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705869.
- 68 A. Permyakova, O. Skrylnyk, E. Courbon, M. Affram, S. Wang, U.-H. Lee, A. H. Valekar, F. Nouar, G. Mouchaham, T. Devic, G. de Weireld, J.-S. Chang, N. Steunou, M. Frère, C. Serre, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1419–1426.
- 69 N. Tannert, S.-J. Ernst, C. Jansen, H.-J. Bart, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17706–17712.
- 70 H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846–850.
- 71 A. D. Burrows, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3623–3642.
- 72 J. Bitzer, W. Kleist, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1866–1882.
- 73 D. N. Bunck, W. R. Dichtel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 818–827.
- 74 Z. Yin, Y.-L. Zhou, M.-H. Zeng, M. Kurmoo, M. Kurmoo, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5258–5275.
- 75 N. Reimer, B. Bueken, S. Leubner, C. Seidler, M. Wark, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12517–12524.
- 76 S. Nandi, H. Reinsch, S. Biswas, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *293*, 109790.
- 77 J. Cornelio, T.-Y. Zhou, A. Alkaş, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15470–15476.
- 78 A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5238–5261.
- 79 S. Yuan, W. Lu, Y.-P. Chen, Q. Zhang, T.-F. Liu, D. Feng, X. Wang, J. Qin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3177–3180.
- 80 X. Kong, H. Deng, F. Yan, J. Kim, J. A. Swisher, B. Smit, O. M. Yaghi, J. A. Reimer, *Science* **2013**, *341*, 882–885.
- 81 A. Krajnc, T. Kos, N. Zabukovec Logar, G. Mali, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10535–10538.
- 82 W. Kleist, F. Jutz, M. Maciejewski, A. Baiker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3552–3561.
- 83 L. Vegard, *Z. Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- 84 M. Taddei, D. Tiana, N. Casati, J. A. van Bokhoven, B. Smit, M. Ranocchiari, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 1551–1559.
- 85 S. Marx, W. Kleist, J. Huang, M. Maciejewski, A. Baiker, A. Baiker, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3795–3798.
- 86 M. L. Foo, S. Horike, T. Fukushima, Y. Hijikata, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13791–13794.
- 87 H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529.
- 88 S. Horike, Y. Inubushi, T. Hori, T. Fukushima, S. Kitagawa, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 116–120.
- 89 Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 126–157.
- 90 B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819–8860.
- 91 S. Nießing, C. Czekelius, C. Janiak, *Catal. Commun.* **2017**, *95*, 12–15.
- 92 S. Nießing, C. Janiak, *Mol. Catal.* **2019**, *467*, 70–77.
- 93 J. Bitzer, S. Otterbach, K. Thangavel, A. Kultraeva, R. Schmid, A. Pöpl, W. Kleist, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5667–5675.
- 94 J.-P. Zhang, A.-X. Zhu, R.-B. Lin, X.-L. Qi, X.-M. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1268–1271.
- 95 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- 96 M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- 97 I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- 98 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- 99 A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 26–39.
- 100 J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- 101 X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, J. Ran, *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *235*, 116213.

- 102 I. M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13780–13783.
- 103 O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydm, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- 104 J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594–5617.
- 105 M. F. de Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12205–12250.
- 106 X. Liu, X. Wang, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* 10.1021/acs.chemrev.9b00746.
- 107 S. Gökpınar, S.-J. Ernst, E. Hastürk, M. Möllers, I. El Aita, R. Wiedey, N. Tannert, S. Nießing, S. Abdpour, A. Schmitz, J. Quodbach, G. Földner, S. K. Henninger, C. Janiak, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 21493–21503.
- 108 E. Hastürk, S.-J. Ernst, C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 26–36.
- 109 S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2625–2634.
- 110 C. Janiak, S. K. Henninger, *Chimia* **2013**, *67*, 419–424.
- 111 M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704304.
- 112 N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575–10612.
- 113 J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842.
- 114 J. E. Mondloch, M. J. Katz, N. Planas, D. Semrouni, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8944–8946.
- 115 BP, "Primary energy – BP Statistical Review of World Energy 2019", zu finden unter <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (abgerufen am 11.06.2020)
- 116 K.-S. Lin, A. K. Adhikari, M.-T. Tu, C.-H. Wang, C.-L. Chiang, *J. Nanosci. Nanotech.* **2013**, *13*, 2549–2556.
- 117 M. Höök, X. Tang, *Energy Policy* **2013**, *52*, 797–809.
- 118 Umwelt Bundesamt, "Energieverbrauch nach Energieträgern und Sektoren", zu finden unter <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energieverbrauch-nach-energetraegern-sektoren> (abgerufen am 12.06.2020).
- 119 F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10148–10151.
- 120 L. F. Cabeza, A. Solé, C. Barreneche, *Renewable Energy* **2017**, *110*, 3–39.
- 121 F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1846–1852.
- 122 C. Schlüsener, D. N. Jordan, M. Xhinovci, T. J. Matemb Ma Ntep, A. Schmitz, B. Giesen, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7373–7383.
- 123 W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 97. Aufl., CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2017**.
- 124 Y. I. Aristov, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*, 1610–1618.
- 125 S.-J. Ernst, F. Jeremias, H.-J. Bart, S. K. Henninger, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 13094–13101.
- 126 C. Schlüsener, M. Xhinovci, S.-J. Ernst, A. Schmitz, N. Tannert, C. Janiak, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4051–4062.
- 127 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, B. Moll, E. Hastürk, S. Gökpınar, H. Breitzke, C. Schlüsener, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14048–14053.
- 128 T. J. Matemb Ma Ntep, W. Wu, H. Breitzke, C. Schlüsener, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 835–841.
- 129 E. Hastürk, C. Schlüsener, J. Quodbach, A. Schmitz, C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *280*, 277–287.
- 130 M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y.-X. Xiao, X.-Y. Yang, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 11934–11943.
- 131 F. E. Meva, J. O. A. Mbeng, C. O. Ebongue, C. Schlüsener, Ü. Kökçam-Demir, A. A. Ntomba, P. B. E. Kedi, E. Elanga, E.-R. N. Loudang, M. H. J. Nko'o, E. Tchoumbi, V. Deli, C. C. Nanga, E. A. M. Mpondo, C. Janiak, *JBNB* **2019**, *10*, 102–119.

- 132 S. Millan, B. Gil-Hernández, E. Milles, S. Gökpınar, G. Makhloufi, A. Schmitz, C. Schlüsener, C.  
Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 8057–8067.
- 133 T.-O. Knedel, E. Ricklefs, C. Schlüsener, V. B. Urlacher, C. Janiak, *ChemistryOpen* **2019**, 8, 1337–1344.
- 134 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, C. Schlüsener, A. Goldman, H. Breitzke, B. Moll, L. Schmolke, G.  
Buntkowsky, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 10965–10973.
- 135 V. Bon, V. Senkovskyy, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8407–8409.
- 136 V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 1231–1237.
- 137 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Breitzke, L. Schmolke, C. Schlüsener, B. Moll, S. Millan, N. Tannert, I. El  
Aita, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 8629–8638.
- 138 E. Ahadi, H. Hosseini-Monfared, C. Schlüsener, C. Janiak, A. Farokhi, *Catal. Lett.* **2020**, 150, 861–  
873.
- 139 E. Hastürk, S.-P. Höfert, B. Topalli, C. Schlüsener, C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**,  
295, 109907.
- 140 A. A. Ntomba, F. E. Meva, W. E. Ekoko, L. P. K. Foko, E. N. Hondt, C. Schlüsener, B. Moll, G. E. Loe,  
P. B. E. Kedi, J. Y. S. Fouda, C. Janiak, L. G. Lehman, *JBNB* **2020**, 11, 49–66.
- 141 A. Schmitz, H. Meyer, M. Meischein, A. Garzón-Manjón, L. Schmolke, B. Giesen, C. Schlüsener, P.  
Simon, Y. Grin, R. A. Fischer, C. Scheu, A. Ludwig, C. Janiak, *RSC Adv.* **2020**, 10, 12891–12899.
- 142 K. Klauke, A. Schmitz, A.-C. Swertz, B. B. Beele, B. Giesen, C. Schlüsener, C. Janiak, F. Mohr, *New J.*  
*Chem.* **2020**, 44, 7719–7726.
- 143 T.-O. Knedel, S. Buss, I. Maisuls, C. G. Daniliuc, C. Schlüsener, P. Brandt, O. Weingart, A. Vollrath,  
C. Janiak, C. A. Strassert, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 7252–7264.
- 144 M. Wahiduzzaman, D. Lenzen, G. Maurin, N. Stock, M. T. Wharmby, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3626–  
3632.
- 145 K. Brandenburg, Diamond 4.5.3, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact - K.  
Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn, Germany, 2009.
- 146 M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A. W. Thornton, I. Imaz, D. MasPOCH, M. R. Hill, *Chem. Soc. Rev.*  
**2017**, 46, 3453–3480.
- 147 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme,  
Stuttgart, **2012**.
- 148 S. K. Henninger, S.-J. Ernst, L. Gordeeva, P. Bendix, D. Fröhlich, A. D. Grekova, L. Bonaccorsi, Y.  
Aristov, J. Jaenchen, *Renewable Energy* **2017**, 110, 59–68.
- 149 J. M. Roberts, B. M. Fini, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**,  
134, 3334–3337.
- 150 S. Glomb, D. Woschko, G. Makhloufi, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 37419–37434.
- 151 D. J. Lun, G. I. N. Waterhouse, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5806–5809.
- 152 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem.*  
*Soc.* **2008**, 130, 13850–13851.
- 153 A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17,  
6643–6651.
- 154 G. Nickerl, M. Leistner, S. Helten, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 325–  
330.
- 155 N. Ko, J. Hong, S. Sung, K. E. Cordova, H. J. Park, J. K. Yang, J. Kim, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2047–  
2051.
- 156 A. Das, N. Anbu, M. SK, A. Dhakshinamoorthy, S. Biswas, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5163–5172.
- 157 S. Glomb, G. Makhloufi, I. Gruber, C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 475, 35–46.
- 158 M. Yamanaka, K. Yanai, Y. Zama, J. Tsuchiyagaito, M. Yoshida, A. Ishii, M. Hasegawa, *Chem. Asian*  
*J.* **2015**, 10, 1299–1303.
- 159 A. Azhdari Tehrani, H. Abbasi, L. Esrafil, A. Morsali, *Sens. Actuators, B* **2018**, 256, 706–710.
- 160 C. Zhu, Q. Mao, D. Li, C. Li, Y. Zhou, X. Wu, Y. Luo, Y. Li, *Catal. Commun.* **2018**, 104, 123–127.
- 161 R. S. Forgan, R. J. Marshall, M. Struckmann, A. B. Bleine, D.-L. Long, M. C. Bernini, D. Fairen-  
Jimenez, *CrystEngComm* **2015**, 17, 299–306.
- 162 K. N. Brown, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7211–7216.

- 163 A. N. Butkevich, G. Y. Mitronova, S. C. Sidenstein, J. L. Klocke, D. Kamin, D. N. H. Meineke, E. D'Este, P.-T. Kraemer, J. G. Danzl, V. N. Belov, S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3290–3294.
- 164 Y. Li, T. Thiemann, T. Sawada, S. Mataka, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7926–7936.
- 165 M. Khodaei, K. Bahrami, A. Karimi, *Synthesis* **2008**, *2008*, 1682–1684.
- 166 A. Shaabani, P. Mirzaei, S. Naderi, D. G. Lee, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11415–11420.
- 167 P. Pouzet, I. Erdelmeier, D. Ginderow, J.-P. Mornon, P. Dansette, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 473–474.
- 168 P. J. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation*, 1. Aufl., Elsevier professional, **2011**.
- 169 A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, *Chem. Commun.* **2009**, 4218–4220.
- 170 D. F. Taber, P. W. DeMatteo, R. A. Hassan, *Org. Synth.* **2013**, *90*, 350–357.
- 171 W. Adam, Y. Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzow, M. Schindler, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2800–2803.
- 172 E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 247–255.
- 173 N. Ko, P. G. Choi, J. Hong, M. Yeo, S. Sung, K. E. Cordova, H. J. Park, J. K. Yang, J. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2057–2064.
- 174 D. F. Sava Gallis, M. V. Parkes, J. A. Greathouse, X. Zhang, T. M. Nenoff, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2018–2025.
- 175 J. Dechnik, C. J. Sumbly, C. Janiak, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4467–4488.
- 176 J. Emsley, *Nature's building blocks. An A-Z guide to the elements*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2003**.
- 177 S. M. McIntyre, B. Shan, R. Wang, C. Zhong, J. Liu, B. Mu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 9240–9253.
- 178 H. Demir, S. J. Stoneburner, W. Jeong, D. Ray, X. Zhang, O. K. Farha, C. J. Cramer, J. I. Siepmann, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 12935–12946.
- 179 P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Möllmer, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 17350–17358.
- 180 H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H.-C. Zhou, *Mater. Today* **2018**, *21*, 108–121.
- 181 E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3664–3668.
- 182 G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.
- 183 M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9449–9451.
- 184 D. Saha, S. Deng, *Tinshhua Sci. Technol.* **2010**, *15*, 363–376.
- 185 M. Rivera-Torrente, M. Filez, R. Hardian, E. Reynolds, B. Seoane, M.-V. Coulet, F. E. Oropeza Palacio, J. P. Hofmann, R. A. Fischer, A. L. Goodwin, P. L. Llewellyn, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7498–7506.
- 186 M. A. Simon, E. Anggraeni, F. E. Soetaredjo, S. P. Santoso, W. Irawaty, T. C. Thanh, S. B. Hartono, M. Yuliana, S. Ismadji, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 16907.
- 187 T. Islamoglu, K.-i. Otake, P. Li, C. T. Buru, A. W. Peters, I. Akpınar, S. J. Garibay, O. K. Farha, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5913–5918.
- 188 M. Wickenheisser, A. Herbst, R. Tannert, B. Milow, C. Janiak, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2015**, *215*, 143–153.
- 189 3P INSTRUMENTS, 3P sim, Version 1.1.0.7, Simulation and Evaluation Tool for mixSorb, 3P INSTRUMENTS 2018.
- 190 E. Keceli, M. Hemgesberg, R. Grünker, V. Bon, C. Wilhelm, T. Philippi, R. Schoch, Y. Sun, M. Bauer, S. Ernst, S. Kaskel, W. R. Thiel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *194*, 115–125.
- 191 S. H. Jung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 121–124.
- 192 E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3664–3668.

- 193 L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700–1718.
- 194 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- 195 V. Guillerme, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9267–9271.
- 196 J. E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, S. Kwon, E. J. DeMarco, M. H. Weston, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, P. C. Stair, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10294–10297.
- 197 R. P. Ojha, P.-A. Lemieux, P. K. Dixon, A. J. Liu, D. J. Durian, *Nature* **2004**, *427*, 521–523.
- 198 P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820–2822.