



Fachbereich Chemie & Biologie
Chemieingenieurwesen
Idstein

Phosphonsäurebasierte Moleküle für MOFs und Brennstoffzell-Membranen

Genehmigte DIPLOMARBEIT
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Diplomingenieurs (FH)

Michelle Weber
geboren in Rüdesheim am Rhein

1. Gutachter: Prof. Dr. Monika Buchholz
2. Gutachter: Herr Matthias Nau

15.6.2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Februar 2011 bis 15. Juni 2011 unter der Betreuung von Herrn Dr. Markus Klapper am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Inhaltsverzeichnis | iii |
| Abkürzungs- Abbildungs- und Tabellenverzeichnis | iv |
| Abkürzungsverzeichnis | iv |
| Abbildungsverzeichnis..... | iv |
| Tabellenverzeichnis..... | vi |
| Danksagung | vii |
| 1. Einleitung..... | 8 |
| 1.1 Phosphonsäurebasierte Moleküle..... | 8 |
| 1.2 Die Brennstoffzelle: Bedeutung, Aufbau und Funktionsweise | 8 |
| 1.3 Phosphoniertes Hexaphenylbenzol als kristalliner Protonenleiter | 12 |
| 1.4 Metal-Organic Frameworks und ihre industrielle Anwendung | 12 |
| 1.5 Zielsetzung..... | 16 |
| 2. Allgemeiner Teil | 18 |
| 2.1 Synthese von phosphonsäurebasierten Molekülen..... | 18 |
| 2.2 Untersuchung der Protonenleitfähigkeit | 22 |
| 2.3 Synthese der MOFs | 28 |
| 2.4 Eigenschaften und Charakterisierung der MOFs | 29 |
| 3. Ergebnisse und Diskussion..... | 33 |
| 3.1 Synthese von p-PA-HPB | 33 |
| 3.2 Untersuchung der Protonenleitfähigkeit von p-PA-HPB mittels Impedanz- Spektroskopie | 36 |
| 3.3 Synthese der MOFs | 39 |
| 3.4 Charakterisierung der MOFs | 44 |
| 4. Experimenteller Teil | 62 |
| 4.1 Liste der verwendeten Chemikalien..... | 62 |
| 4.2 Liste der verwendeten Geräte | 62 |
| 4.3 Synthese von p-PA-HPB: | 63 |
| 4.4 Synthese der MOFs | 65 |
| 5. Zusammenfassung | 71 |
| 5.1 Zusammenfassung (Deutsch)..... | 71 |
| 5.2 Summary (English)..... | 72 |
| 6. Literaturverzeichnis..... | 74 |
| 7. Anhang..... | 77 |

Abkürzungs- Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------------------------|--|
| MEA | Aufbau einer Brennstoffzelle (eng.: Membrane Electrode Assembly) |
| PBI*H ₃ PO ₄ | mit Phosphonsäure dotiertes Polybenzimidazol |
| p-PA-HPB | Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol |
| MOF | Metall-Ligand-Netzwerk (engl.: Metal-Organic Framework) |
| p-PA-TPB | 1,3,5-Tris(4-phosphonatophenyl)benzol |
| p-PA-Adamantan | 1,4,5,7-Tetrakis(4-phosphonatophenyl)adamantan |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| TMS-Br | Bromtrimethylsilan |
| DCM | Dichlormethan |
| XRPD | Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. X-Ray Powder Diffraction) |
| FTIR-Spektroskopie | Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| NMR-Spektroskopie | Kernresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie) |
| FD-MS | Feldesoptions-Massenspektrometrie |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Chemische Struktur von Phosphonsäuren, Phosphonaten und Phosphonsäureestern..... | 8 |
| Abbildung 2: Schema des Aufbaus einer Brennstoffzelle sowie die Gleichungen der in den jeweiligen Teilen stattfindenden Reaktionen ^[10] | 9 |
| Abbildung 3: Nafion [®] | 10 |
| Abbildung 4: p-PA-HPB | 12 |
| Abbildung 5: a) Strukturformel von p-PA-TPB ^[10] , b) schematischer Aufbau eines MOF mit p-PA-HPB ^[10] | 13 |
| Abbildung 6: Verschiedene Bindungstypen in MOFs:..... | 13 |
| Abbildung 7: Gerüststrukturen von MOFs: | 14 |
| Abbildung 8: Hohlraumstrukturen von MOFs:..... | 14 |
| Abbildung 9: Strukturformel von p-PA-Adamantan..... | 16 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 10: Struktur eines protonenleitenden MOFs auf Basis von p-PA-HPB:..... | 17 |
| Abbildung 11: Postulierter Mechanismus der Michaelis-Abuzov-Reaktion ^[26] | 18 |
| Abbildung 12: Syntheseroute zur Herstellung von p-PA-HPB (4): | 19 |
| Abbildung 13: Mechanismus der C-P-Bindungsknüpfung über eine Pd(0)-katalysierte Kupplung ^[28] | 20 |
| Abbildung 14: Mechanismus der Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierung nach Schore ^[30] | 21 |
| Abbildung 15: Postulierter Mechanismus der milden Entschützung von Phosphonsäureestern mit TMS-Br ^[31] | 22 |
| Abbildung 16: Mechanismus der Protonenübertragung in Wasser ^[34] | 23 |
| Abbildung 17: Illustration der Phasenverschiebung zwischen Wechselfspannung und Wechselstromstärke ^[36] | 25 |
| Abbildung 18: Verschiedene Bereiche von Leitfähigkeitsisothermen ^[37] | 26 |
| Abbildung 19: Darstellung einer typischen Kurve, wie sie bei der Auftragung der Phasenverschiebung in Abhängigkeit der Frequenz entsteht..... | 27 |
| Abbildung 20: Generierung von Röntgenstrahlung:..... | 29 |
| Abbildung 21: Konstruktive (links) und destruktive (rechts) Interferenz. | 30 |
| Abbildung 22: Erster Reaktionsschritt der Synthese von p-PA-HPB:..... | 33 |
| Abbildung 23: Zweiter Reaktionsschritt der Synthese von p-PA-HPB: | 33 |
| Abbildung 24: Dritter Reaktionsschritt der Synthese von p-PA-HPB: | 34 |
| Abbildung 25: Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von p-PA-HPB in Abhängigkeit der Temperatur..... | 36 |
| Abbildung 26: Auftragung des Verlaufs der Temperatur und der Protonenleitfähigkeit über den Messzeitraum. | 37 |
| Abbildung 27: Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit einer 1 bar Wasseratmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur ^[10] | 37 |
| Abbildung 28: Anstieg der Leitfähigkeit einer p-PA-HPB-Probe in Abhängigkeit der Zeit bei einer Temperatur von 175 °C. | 39 |
| Abbildung 29: Chemische Strukturen von p-PA-HPB (links) und p-PA-Adamantan (rechts). | 46 |
| Abbildung 30: XRPD-Spektrum des MOFs HPB-Al(2)..... | 47 |
| Abbildung 31: Darstellung einer hexagonalen Gitterzelle ^[53] | 48 |
| Abbildung 32: Darstellung der Kristallfläche eines hexagonalen Kristalls mit den Vektoren und Miller'schen Indizes..... | 49 |
| Abbildung 33: FTIR-Spektren der p-PA-Adamantan-MOFs..... | 52 |
| Abbildung 34: FTIR-Spektrum der p-PA-HPB-MOFs..... | 53 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 35: Vergleich der MOFs HPB-Al(1) und HPB-Al(2) unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre | 55 |
| Abbildung 36: Vergleich der MOFs HPB-Al(2) und HPB-Al(3) unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre | 56 |
| Abbildung 37: Vergleich der MOFs mit p-PA-Adamantan unter Luftatmosphäre (oben) und unter Stickstoffatmosphäre (unten). | 57 |
| Abbildung 38: Vergleich der MOFs mit p-PA-HPB unter Luftatmosphäre (oben) und unter Stickstoffatmosphäre (unten). | 59 |
| Abbildung 39: Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für den MOF HPB-Al(2)..... | 60 |
| Abbildung 40: Erster Reaktionsschritt in der Synthese von p-PA-HPB:..... | 63 |
| Abbildung 41: Zweiter Reaktionsschritt in der Synthese von p-PA-HPB:..... | 64 |
| Abbildung 42: Dritter Reaktionsschritt in der Synthese von p-PA-HPB:..... | 65 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 1: Charakteristische Schwingungsbanden einer Phosphonsäuregruppe ^[42] | 32 |
| Tabelle 2: Synthesebedingungen und Ausbeuten der MOFs mit p-PA-Adamantan als Linker..... | 40 |
| Tabelle 3: Synthesebedingungen und Ausbeuten der MOFs mit p-PA-HPB als Linker (Synthese bei 100 °C)..... | 40 |
| Tabelle 4: Synthesebedingungen und Ausbeuten der MOFs mit p-PA-HPB als Linker (Synthese bei Raumtemperatur) | 40 |
| Tabelle 5: Zusammenfassung der Peaks in den Röntgenspektren der MOFs. | 45 |
| Tabelle 6: Auswertung der Peaks im XRPD-Spektrum des MOFs HPB-Al(2)..... | 48 |
| Tabelle 7: Liste der verwendeten Geräte..... | 62 |

Danksagung

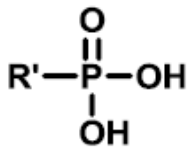
Mein Dank geht zuerst an Herrn Prof. Dr. Müllen, der mir ermöglichte, meine Diplomarbeit in seinem Arbeitskreis zu schreiben und an Herrn Dr. Markus Klapper für die Betreuung meiner Arbeit. Ebenso möchte ich auch Frau Dr. Lucía Jiménez Garía für ihre Hilfe bei der Einarbeitung in das Thema und die Bereitstellung von fertigen Syntheseprodukten danken. Besonders dankbar bin ich auch Frau Dr. Anke Kaltbeitzel für die Messung der Protonenleitfähigkeit und ihre Hilfe bei der Auswertung. Ebenso danke ich Herrn Dr. Markus Mezger für seine Hilfe bei der Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie-Spektren. Auch Frau Eva Deister, die die Thermogravimetrischen Analysen durchführte und Herrn Michael Steiert, der die Röntgenspektren aufnahm, möchte ich danken. Sehr dankbar bin ich auch meinen Kollegen, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

1. Einleitung

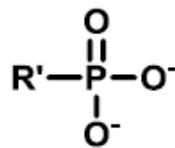
1.1 Phosphonsäurebasierte Moleküle

Als Phosphonsäuren werden organische Moleküle bezeichnet, die eine $-P(O)(OH)_2$ -Gruppe besitzen.

Phosphonsäure



Phosphonat



Phosphonsäureester

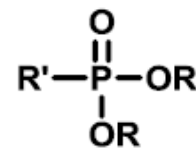


Abbildung 1: Chemische Struktur von Phosphonsäuren, Phosphonaten und Phosphonsäureestern.

R, R' = Alkyl, Aryl, etc.

Phosphonsäuren kommen in der Biologie vor allem in der DNA vor, wo sie die Zucker des Rückgrates miteinander verbinden. Auch in Zellaktivierungsprozessen spielen sie eine wichtige Rolle, da das Anhängen einer Phosphonsäure an ein Enzym dessen Aktivität verändert^[1].

Phosphonate finden viele industrielle Anwendungen. In der Pharmazie finden sie sich in Medikamenten gegen Osteoporose^[2]. Auch in Medikamenten gegen Knochenkrebs werden sie eingesetzt. Dort dienen sie als Transporter für Radionucleotide^[3]. In der Papierverarbeitung werden Phosphonate als Peroxid-Stabilisatoren eingesetzt, denn sie chelatieren Metalle, die Peroxide inaktivieren^[4]. Derzeit wird über den Einsatz von Phosphonsäuren in Brennstoffzellen diskutiert, wo bisher vor allem sulfonsäurebasierte Moleküle eingesetzt werden^[5].

1.2 Die Brennstoffzelle: Bedeutung, Aufbau und Funktionsweise

Die Brennstoffzelle wird als die Energiequelle des 21. Jahrhunderts angesehen, denn sie gilt als klimaneutral und effizient. Schon im Gemini-Programm der NASA 1965 wurde sie erfolgreich in der Praxis erprobt^[6]. In Zukunft soll sie vor allem eine Rolle als Energiequelle für Automobile und tragbare Anwendungen, wie Akkus in Computern spielen^[7].

Eine Brennstoffzelle erzeugt elektrische Energie durch die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. Sie produziert nur Wärme und Wasser als Abgas, was einen Beitrag zur Verringerung des CO₂-Ausstoßes liefert. In Brennstoffzellen sind die Reaktanden räumlich voneinander getrennt und die chemische Reaktion wird in ihre Einzelschritte zerlegt. Die Energie wird auf diese Weise direkt durch den Fluss der Elektronen und nicht über den Zwischenschritt der Wärmeerzeugung generiert. Das führt zu einer Energiekonversion, die effizienter ist, als die von Verbrennungsmotoren^[8].

Eine Brennstoffzelle besteht aus einer Anode, einer Kathode und einer Separator-Membran (siehe **Abbildung 2**), Anode und Kathode bestehen meist aus platinbeschichteten Kohlenstoffpartikeln. Die Membran ist durchlässig für Protonen aber nicht für Elektronen.

Die Elektronen werden an der Anode durch die Oxidation von Wasserstoff generiert und an der Kathode zur Reduktion von Sauerstoff gebraucht. Von der Anode zur Kathode gelangen sie durch einen externen Stromkreislauf und können dort elektrische Arbeit verrichten^[9]. Die an der Anode generierten Protonen diffundieren durch die Membran zur Kathode. Dort wird Luftsauerstoff am Katalysator reduziert und verbindet sich mit den Protonen zu Wasser. Dieses Wasser, das wegen der erhöhten Temperatur meist als Dampf vorliegt, diffundiert durch die Kathode aus der Zelle heraus.

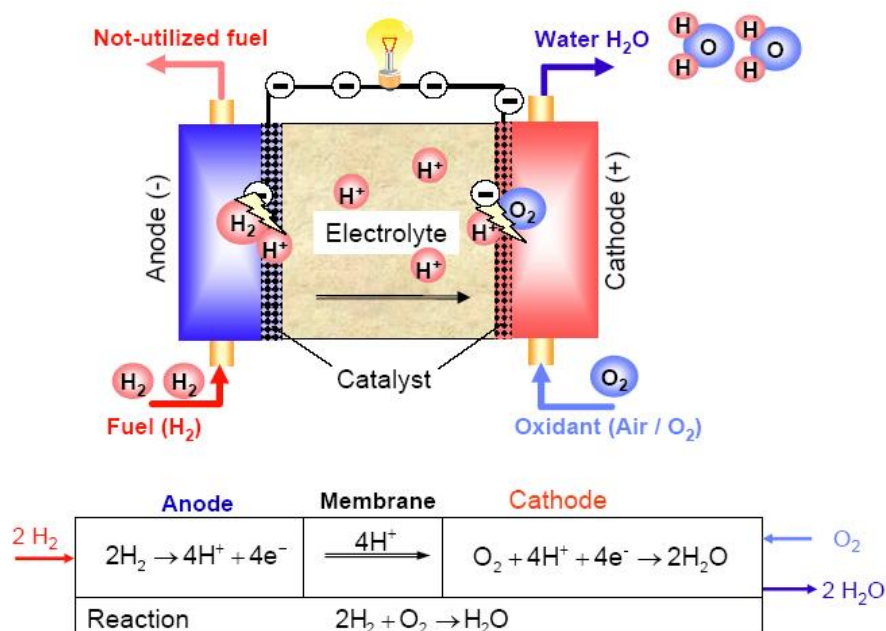


Abbildung 2: Schema des Aufbaus einer Brennstoffzelle sowie die Gleichungen der in den jeweiligen Teilen stattfindenden Reaktionen^[10].

Ein wichtiger Bestandteil der Brennstoffzelle ist die Membran. Sie muss eine gute Protonenleitfähigkeit haben und gleichzeitig möglichst undurchlässig für Elektronen sein. Weiterhin soll sie möglichst undurchlässig für Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser sein. Die Undurchlässigkeit für Wasserstoff und Sauerstoff erschließt sich direkt, denn wenn die Oxidations- und die Reduktionsreaktion an derselben Elektrode stattfinden, kommt kein Stromfluss zustande. Der Durchfluss von Wasser durch die Membran führt bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zu Verlusten. Dort wird Methanol statt Wasserstoff an der Anode oxidiert. Ist die Membran durchlässig für Wasser, tritt mit diesem Wasser auch ein gewisser Teil Methanol durch die Membran und senkt die Effizienz der Zelle^[9].

Die Membran soll außerdem eine gute oxidative und hydrolytische Beständigkeit haben und sowohl in trockenem, als auch in hydratisiertem Zustand, eine gute mechanische Stabilität aufweisen. Sie soll möglichst preiswert und gut zu verarbeiten sein, besonders was die Herstellung von Membrane Electrode Assemblies (MEA) angeht^[11]. Als MEA wird der Aufbau einer Brennstoffzelle bezeichnet, bestehend aus einer Gasdiffusionsschicht (durch die Wasserstoff und Sauerstoff zum Katalysator gelangen), einer Katalysatorschicht und der Membran.

Nafion[®] (ein Produkt der Firma DuPont) wird derzeit am häufigsten für protonenleitende Membranen verwendet, denn sein perfluoriertes Rückgrat ist oxidations- und hydrolysebeständig, während die polaren Sulfonsäure-Funktionalitäten an den Seitengruppen stark hydratisiert sind (siehe **Abbildung 3**). Dieses Wasser bewirkt die Protonenleitung innerhalb der Polymermembran.

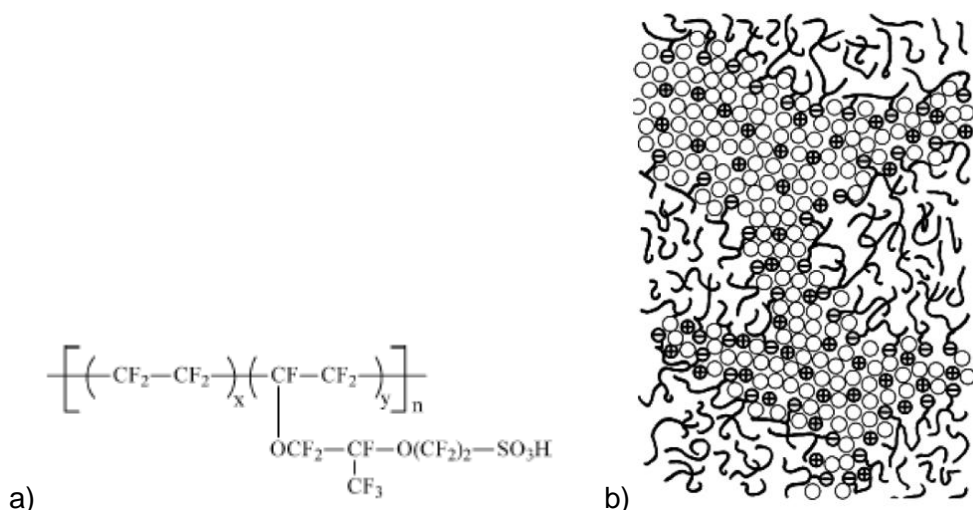


Abbildung 3: Nafion[®]

a) Strukturformel^[11] und b) Darstellung der Membran bestehend aus Polymerketten (Linien), Sulfonsäure-Gruppen (Minus-Zeichen), Protonen (Plus-Zeichen) und Wasser-Molekülen (Kreise)^[6].

Die Protonen wandern als Hydronium-Ionen durch das im Polymer befindliche Wasser. Dieser Mechanismus wird auch als Träger-Mechanismus (engl.: vehicle mechanism) bezeichnet, weil das Proton ein kleines Molekül (wie in diesem Fall Wasser) benötigt, um die Membran zu durchqueren^[12]

Dieses Wasser führt aber zu einer ganzen Reihe von Nachteilen. Zunächst senkt es die Glastemperatur und den E-Modul der Membran, was die mechanische Stabilität beeinträchtigt^[11]. Viel wichtiger ist jedoch, dass eine Membran, deren Protonenleitfähigkeit auf dem Träger-Mechanismus mit Wasser beruht, nicht oberhalb des Siedepunkts von Wasser betrieben werden kann (100 °C bei 1 atm.)^[13]. Eine Brennstoffzelle bei höheren Temperaturen zu betreiben ist aber durchaus sinnvoll. Zum Einen entsteht in einer Brennstoffzelle immer Wärme, welche die Zelle aufheizt. Um eine Temperatur von unter 100 °C aufrechtzuerhalten, müsste die Zelle permanent gekühlt werden. Bei höheren Betriebstemperaturen ist die Differenz zur Außentemperatur höher und die Zelle kann von der Umgebungsluft gekühlt werden. Zum Anderen kann bei hohen Betriebstemperaturen die Adsorption von Kohlenmonoxid an den Katalysator vermindert werden. Dieses Gas führt zu großen Leistungsverlusten, da es am Katalysator adsorbiert und somit die Oberfläche blockiert^[8]. Kohlenmonoxid ist ein Nebenprodukt bei der Synthese von Wasserstoff. Dieser wird vor allem durch die Spaltung von Methanol in Wasserstoff und Kohlenmonoxid gewonnen.

Ein weiterer Nachteil von Nafion[®] ist sein hoher Preis^[10].

In den letzten zehn Jahren wurden eine ganze Reihe alternativer Materialien entwickelt. Einige Ansätze schlugen aromatische Polymer-Rückgrate vor, denn diese sind ähnlich stabil, aber preiswerter als das perfluorierte Nafion[®]-Rückgrat^[11]. Andere ersetzen die Sulfonsäure-Funktionalitäten durch Phosphonsäure^[14]. Gut untersucht ist auch mit Phosphorsäure dotiertes Polybenzimidazol (PBI*H₃PO₄)^[15]. Polybenzimidazol ist ein basisches, thermisch sehr stabiles Polymer mit einer Protonenleitfähigkeit von 12⁻¹² S/cm. Es ist mit 150 – 220 \$/kg etwa hundertmal billiger als Nafion[®]. Mit Phosphonsäure dotiertes Polybenzimidazol kann bei hohen Temperaturen (160 °C) und hohen relativen Luftfeuchten (80 – 85 %) eine Leitfähigkeit von bis zu 0,13 S/cm haben. Ein Nachteil ist, dass diese hohe Leitfähigkeit wie bei Nafion[®] nur bei hohen Luftfeuchten erreicht wird¹⁶.

1.3 Phosphoniertes Hexaphenylbenzol als kristalliner Protonenleiter

Frau Jiménez-García beschäftigte sich im ersten Teil ihrer Doktorarbeit mit den protonenleitenden Eigenschaften von Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol (p-PA-HPB)^[10]. Damit beschrieb sie zum ersten Mal eine organische Substanz, die Protonen nach dem temperaturunabhängigen Grotthuss-Mechanismus (siehe Kapitel 2.2.1) leitet. Bei diesem Mechanismus bewegen die Protonen sich unabhängig von Trägermolekülen, indem sie von einer Bindungsstelle zur nächsten springen. Phosphonsäuren sind besonders gut für diese Art der Protonenleitung geeignet, da sie durch ihren amphoteren Charakter als Protonenakzeptoren und Protonendonoren wirken können. Bisher war dieser Mechanismus nur von anorganischen Kristallen bekannt^[17,18].

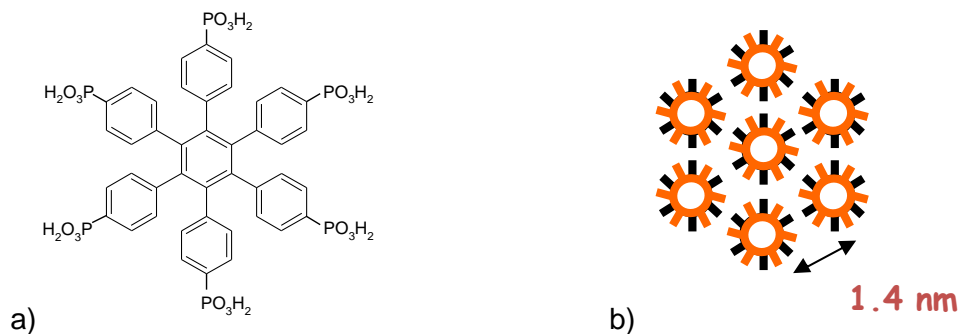


Abbildung 4: p-PA-HPB

(a) Strukturformel und (b) schematische Darstellung der kolumnaren Anordnung der Moleküle im Kristall^[10].

Durch die Unabhängigkeit von Hydratwasser ist die Leitfähigkeit temperaturunabhängig, wodurch sie oberhalb von 160 °C größer als die von Nafion[®] ist.

Insgesamt bleibt die Leitfähigkeit von p-PA-HPB ($3,2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$) jedoch unterhalb der Vorgaben des US-Amerikanischen Energieministeriums, das für Brennstoffzell-Membranen, die in Automobilen eingesetzt werden sollen, eine Leitfähigkeit von $0,1 \text{ S/cm}^{-1}$ bei 120 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit als Ziel vorgibt^[11].

1.4 Metal-Organic Frameworks und ihre industrielle Anwendung

p-PA-HPB soll nun daraufhin untersucht werden, ob es sich als Baustein für Metal-Organic Frameworks (MOFs) eignet. MOFs sind ausgedehnte Metall-Ligand-Netzwerke^[19]. Diese porösen Materialien wurden im zweiten Teil von Frau Jiménez' Doktorarbeit mit dem phosphonierten Molekül 1,3,5-Tris(4-phosphonatophenyl)benzol (p-PA-TPB) hergestellt^[10], das mit p-PA-HPB eng verwandt ist.

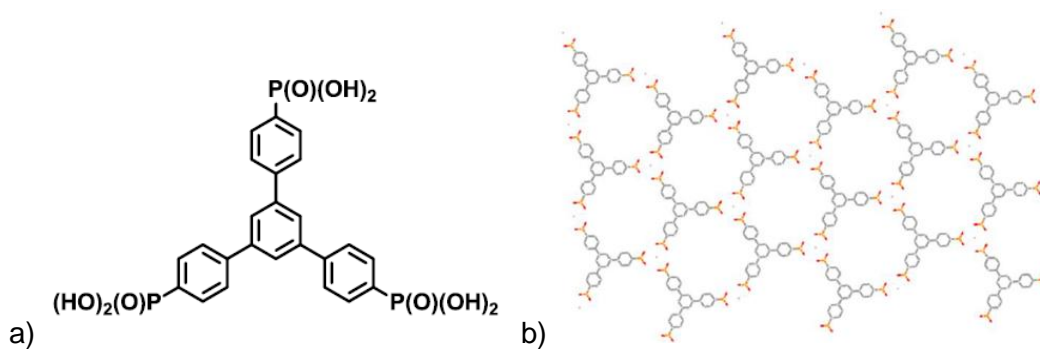


Abbildung 5: a) Strukturformel von p-PA-TPB^[10], b) schematischer Aufbau eines MOF mit p-PA-HPB^[10]

Seit etwa 15 Jahren wird an dieser neuen Klasse poröser Materialien, den MOFs, geforscht^[20]. Sie sind aus einem anorganischen Konnektor und einem organischen Linker aufgebaut (siehe **Abbildung 6**).

Konnektoren sind meist Übergangsmetalle oder Lanthanoid-Ionen. Oft bestehen sie auch aus Clustern von mehreren Metallen oder Metalloxiden. Durch die verschiedenen Koordinationszahlen und –geometrien leisten sie einen Beitrag zu den zahlreichen Strukturen des Gerüsts.

Linker sind organische zwei- oder mehrzählige Liganden mit verschiedenen funktionellen Gruppen und Bindungsgeometrien.

Bei dem Zusammenfügen der Linker und Konnektoren spielen verschiedene Arten von Bindungen und Wechselwirkungen eine Rolle:

- Koordinationsbindungen allein
- Koordinationsbindungen und Wasserstoffbrückenbindungen
- Koordinationsbindungen und andere Interaktionen wie Metall-Metall-, π - π - oder CH- π -Wechselwirkungen
- Koordinationsbindungen und eine Kombination anderer Interaktionen^[21].

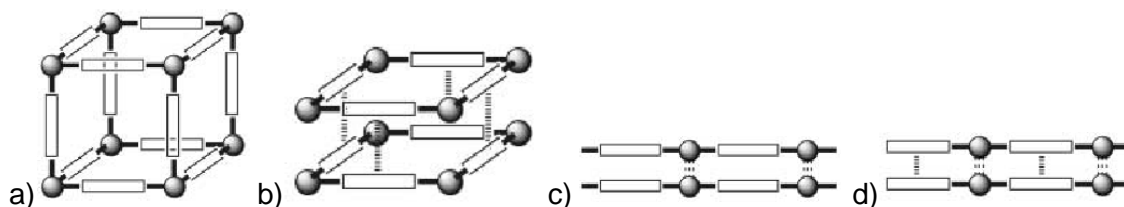


Abbildung 6: Verschiedene Bindungstypen in MOFs:

Die Kugeln stellen jeweils die Konnektoren und die Rechtecke die Linker dar^[21].

MOF-Netzwerke sind immer porös, wengleich sie sich in ihren spezifischen Oberflächen stark unterscheiden können. Ein poröses Material kann auf zwei Weisen beschrieben

werden: Ausgehend von den Porenwänden oder ausgehend von den Poren. Auf diese Weise werden auch die zahlreichen MOF-Strukturen in Dimensionalitäten eingeteilt, wobei unterschieden wird zwischen Dimensionalitäten des Gerüsts und Dimensionalitäten der Poren.

Das Gerüst kann aus einzelnen Strängen bestehen, die je nach Struktur des Linkers auch eine Helixstruktur haben können (1D). Vernetzen diese Stränge, bilden sie Schichten (2D). Diese wiederum können sich zu dreidimensionalen Netzwerken verbinden (3D)^[21].

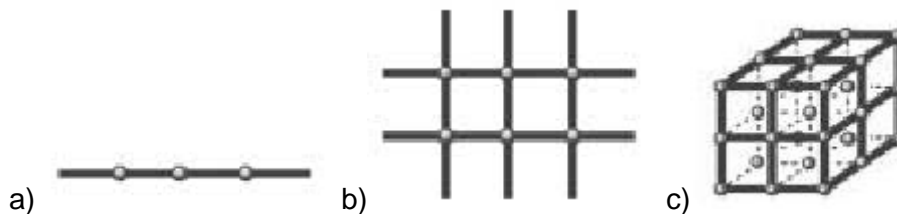


Abbildung 7: Gerüststrukturen von MOFs:

a) 1D, b) 2D, c) 3D^[21].

Die Poren können in vier verschiedenen Dimensionalitäten auftreten. Als 0D-Strukturen werden Hohlräume bezeichnet, die vollständig von Wandmolekülen eingeschlossen sind, sodass eingeschlossene Gastmoleküle nicht freigesetzt und freie Gastmoleküle nicht aufgenommen werden können. In Tunneln (1D), Schichten (2D) und sich kreuzenden Tunneln (3D) können Gastmoleküle aufgenommen, adsorbiert und wieder abgegeben werden^[21].

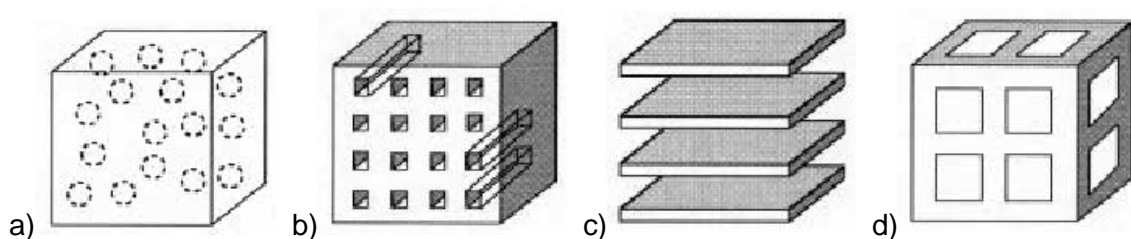


Abbildung 8: Hohlraumstrukturen von MOFs:

a) geschlossene Hohlräume (0D), b) Tunnel (1D), c) Schichten (2D), d) sich kreuzende Tunnel (3D)^[21].

Dieser regelmäßige, definierte Aufbau kristalliner MOFs sorgt auch für eine sehr definierte Porengröße, Porengrößenverteilung und Porenform, was für viele Anwendungen essentiell ist. Denn während die Poren in konventionellen Materialien wie Aktivkohle oder Zeolithen oft wie Schlitzze oder Zylinder geformt sind, können Poren in MOFs verschiedene Formen wie quadratisch, rechteckig, dreieckig oder hexagonal annehmen^[21].

MOFs mit Carboxylat-Linkern sind die mit Abstand am Besten erforschte Gruppe^[19]. Es wird aber auch verstärkt an Linkern mit Stickstoff und Phosphonat-Funktionalitäten^[22] geforscht. Letztere sind aufgrund des höheren Kovalenzgrades der Phosphonat-Metall-Bindung deutlich stabiler, als Carboxylat-MOFs. Allein mit diesen beiden Funktionalitäten ist die Bandbreite theoretisch denkbarer Moleküle groß, deshalb suchen Forscher derzeit nicht nur nach neuen MOF-Strukturen, sondern auch nach Möglichkeiten, Eigenschaften vorherzusagen und MOFs zielgerichtet zu synthetisieren^[20].

Aufgrund der Instabilität der Carboxylat-MOFs sind bislang noch keine Beispiele bekannt, in denen MOFs tatsächlich eine industrielle Anwendung finden, dennoch gibt es viele potentielle Einsatzgebiete.

Als wichtigste Anwendung ist vor allem die adsorptive Gasspeicherung zu nennen, denn MOFs besitzen sehr große Oberflächen und können somit große Mengen Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan, Kohlenmonoxid, Sauerstoff oder Stickoxide speichern. Besonders die drei zuerst Genannten sind im Zusammenhang mit der Verringerung klimaschädlicher Abgase und der Entwicklung neuer Antriebstechnologien interessant^[20], denn für den Betrieb einer Brennstoffzelle in Fahrzeugen oder tragbaren Geräten, ist es unerlässlich, eine große Menge des voluminösen Wasserstoffgases mitzuführen. Dabei ist es technisch deutlich einfacher und auch sicherer, den Druck dieses Gases durch Adsorption an einen Feststoff zu senken, als durch pure Kompression. Vom amerikanischen Energieministerium wurde dabei festgelegt, dass ein Material mindestens 6,5 Gewichts-% Wasserstoff adsorbieren muss^[23], um für diese Anwendung in Frage zu kommen.

Neben Wasserstoff können MOFs auch die beiden klimaschädlichen Gase Kohlendioxid und Methan binden. Die Anwendung der CO₂-Adsorption ist vor allem in der Abgasreinigung zu suchen. Methan kann zudem im adsorbierten Zustand gespeichert und transportiert und durch anschließende Desorption wieder als Kraftstoff zurück gewonnen werden^[20]. Auch andere schädliche Verunreinigungen aus Industrieabgasen wie Stickoxide lassen sich mit MOFs entfernen^[24]. Denkbar ist auch eine Abtrennung von Kohlenmonoxid aus dem für Brennstoffzellen erzeugten Wasserstoff, da Kohlenmonoxid die Leistung der Zelle beeinträchtigt.

Ein anderes großes Anwendungsgebiet kann im Bereich der Katalyse liegen, wie zum Beispiel der Dehydratisierung von Ethanol^[24]. Byrd et al. verwendete 1996 einen auf Zirkonium und Phosphonat-Linkern basierenden MOF, auf dem reduktiv Platin abgeschieden wurde, für die photochemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff^[25]. Diese Arbeit ist besonders interessant vor dem Hintergrund, dass für den Betrieb von Brennstoffzellen größere Mengen Wasserstoff benötigt werden, dessen Gewinnung bislang als sehr energieintensiv gilt.

1.5 Zielsetzung

Es sollen MOFs mit p-PA-HPB (siehe **Abbildung 4**) und 1,4,5,7-Tetrakis(4-phosphonatophenyl)adamantan (p-PA-Adamantan) (siehe **Abbildung 9**) als Linker synthetisiert und charakterisiert werden. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Geometrie und in der Anzahl der Phosphonsäuren. p-PA-HPB ist hexagonal planar und hat sechs Phosphonsäuregruppen, während p-PA-Adamantan eine tetraedrische Struktur und vier Phosphonsäuregruppen hat. p-PA-HPB soll für die Synthese der MOFs neu hergestellt werden, p-PA-Adamantan steht als fertiges Material zur Verfügung.

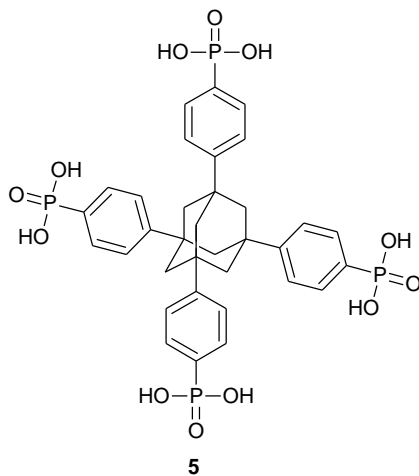


Abbildung 9: Strukturformel von p-PA-Adamantan.

Als Konnektoren sollen die Metall-Ionen Aluminium, Eisen, Zirkonium und Zink verwendet werden. Frau Jiménez zeigte bei der Untersuchung von MOFs mit p-PA-TPB, dass der Einbau von Metall-Ionen, die eine andere Wertigkeit als der Linker haben, nicht zu kristallinen Materialien führt^[10]. Deshalb sollen die von ihr zur Synthese von MOFs mit p-PA-TPB verwendeten, vierwertigen Metall-Ionen Zirkonium und Zinn noch einmal vor diesem Hintergrund auf ihre Eignung als Konnektoren für MOFs mit p-PA-Adamantan als Linker untersucht werden. Es wird erwartet, dass Zirkonium und Zinn mit p-PA-HPB amorphe MOFs bilden, was Frau Jiménez' Theorie weiter bestätigen würde.

Die beiden dreiwertigen Metall-Ionen Aluminium und Eisen sollen zur Synthese von MOFs verwendet werden, weil aus Aluminium zusammen mit dem dreiwertigen p-PA-TBP kristalline MOFs hergestellt werden konnten und erwartet wird, dass die MOFs mit Aluminium und p-PA-HPB ähnliche Strukturen bilden. Der MOF mit p-PA-TPB und Aluminium zeigte ein hexagonales Kristallgitter. Es wird vermutet, dass dieses Kristallgitter auch mit p-PA-HPB entsteht. Da p-PA-HPB drei Phosphonatophenyleinheiten mehr hat als p-PA-TPB, wird erwartet, dass auf Grund sterischer Hinderung nicht alle

Phosphonsäuren mit Metall-Ionen abgesättigt werden können. Diese freien Phosphonsäuren können wahrscheinlich Protonen leiten, oder beim Dotieren des MOFs mit kleinen Molekülen wie Phosphorsäure diese über Wasserstoffbrückenbindungen so weit stabilisieren, dass sie, ähnlich wie die freie Phosphorsäure in $\text{PBI}^+\text{H}_3\text{PO}_4$ Protonen leiten, ohne aus dem Material ausgewaschen zu werden.

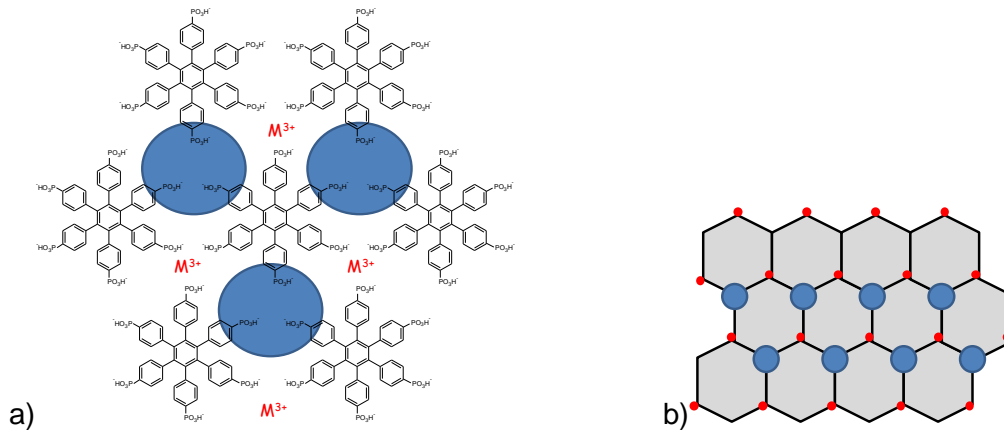


Abbildung 10: Struktur eines protonenleitenden MOFs auf Basis von p-PA-HPB:

a) als Strukturformel und b) als Schemazeichnung. p-PA-HPB ist in schwarz dargestellt, die roten Punkte markieren die Metallzentren. In blau dargestellt ist der Kanal, in dem die Protonenleitung stattfindet.

Das dreiwertige Metall-Ion Eisen wird für die Synthese der MOFs eingesetzt, um zu untersuchen, ob Kristallinität auch mit einem anderen dreiwertigen Metall als Aluminium möglich ist. Auch der Effekt verschiedener Lösungsmittel (Dimethylsulfoxid (DMSO) und Wasser) und Reaktionstemperaturen auf die Kristallinität und Stabilität der MOFs soll untersucht werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Synthese von phosphonsäurebasierten Molekülen

2.1.1 Strategien zur Einführung einer Phosphonsäuregruppe

Um Phosphonsäuren in organische Verbindungen einzuführen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die am weitesten verbreitete Methode ist die Michaelis-Arbuzov-Reaktion. Sie wurde 1898 von Michaelis entdeckt und später von Arbuzov weiter erforscht. Die einfachste Form dieser Reaktion ist die Umsetzung eines Alkylhalogenids mit einem Trialkylphosphit unter Erwärmen^[26].

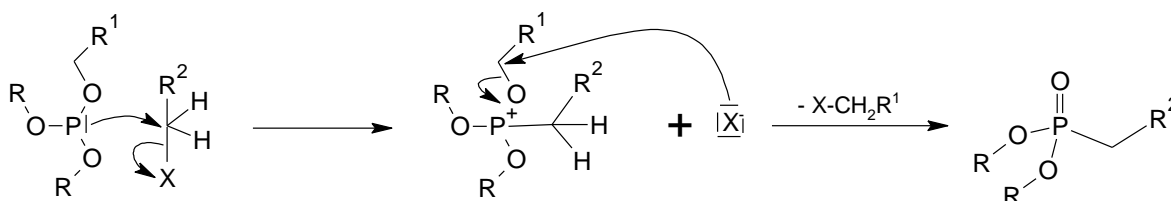


Abbildung 11: Postulierter Mechanismus der Michaelis-Arbuzov-Reaktion^[26].

Bei dieser Reaktion können nur Halogenalkane eingesetzt werden, an deren C_α -Atom eine Substitution des Halogenids nach dem S_N2 -Mechanismus möglich ist. Es sind jedoch Einzelfälle bekannt, in denen die Reaktion an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom über einen radikalischen Mechanismus abläuft^[26].

Eine Schwierigkeit der Michaelis-Arbuzov-Reaktion wird aus dem Mechanismus heraus deutlich. Das entstandene Alkylhalogenid kann mit einem Trialkylphosphit reagieren. Wenn sich der Alkylrest des Alkylhalogenids und der des Phosphits unterscheiden, kann auf diese Weise eine Mischung verschiedener Phosphonate gebildet werden.

Eine neuere Methode Phosphonsäuren in Kohlenwasserstoffe einzuführen fanden Hirao et al. (1982). Die Bindungsknüpfung ist auch an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen möglich und wird in einer Palladium-katalysierten Reaktion durchgeführt. Dafür können Arylbromide und -iodide verwendet werden, mit Arylchloriden ist die Reaktion nicht möglich. Als Phosphorreagenz werden Dialkylphosphite eingesetzt. Als Katalysator wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet. Um den Katalysator nach der Bindungsknüpfung wieder zu regenerieren (siehe **Abbildung 13**) wird eine Base zugesetzt^[27].

2.1.2 Synthese von p-PA-HPB

Für die Synthese von p-PA-HPB untersuchte Frau Jiménez^[10] zwei verschiedene Ausgangsmaterialien: Hexaiodbenzol und Bis(4-bromphenyl)acetylen. Hexaiodbenzol zeigt sowohl in der Michaelis-Arbuzov-Reaktion als auch in der Palladium-katalysierten Variante einen unvollständigen Umsatz und eine Reihe von Nebenprodukten. Bis(4-bromphenyl)acetylen dagegen kann in der Palladium-katalysierten Reaktion mit guten Ausbeuten zu dem entsprechenden Bisphosphonsäureester umgesetzt werden. Die Palladium-katalysierte Reaktion nach Hirao^[27] wurde dabei der Michaelis-Arbuzov-Reaktion vorgezogen, weil sie bei niedrigeren Temperaturen möglich ist und die Reaktionszeit verkürzt werden kann.

Bis(4-dieethylphosphonatophenyl)acetylen wird anschließend zu Hexakis(4-dieethylphosphonatophenyl)benzol cyclisiert. Durch Verseifung der Phosphonsäureester mit Bromtrimethylsilan (TMS-Br) und Methanol wird p-PA-HPB erhalten. **Abbildung 12** zeigt die von Frau Jiménez vorgeschlagene und in dieser Arbeit zur Herstellung von p-PA-HPB verwendete Syntheseroute.

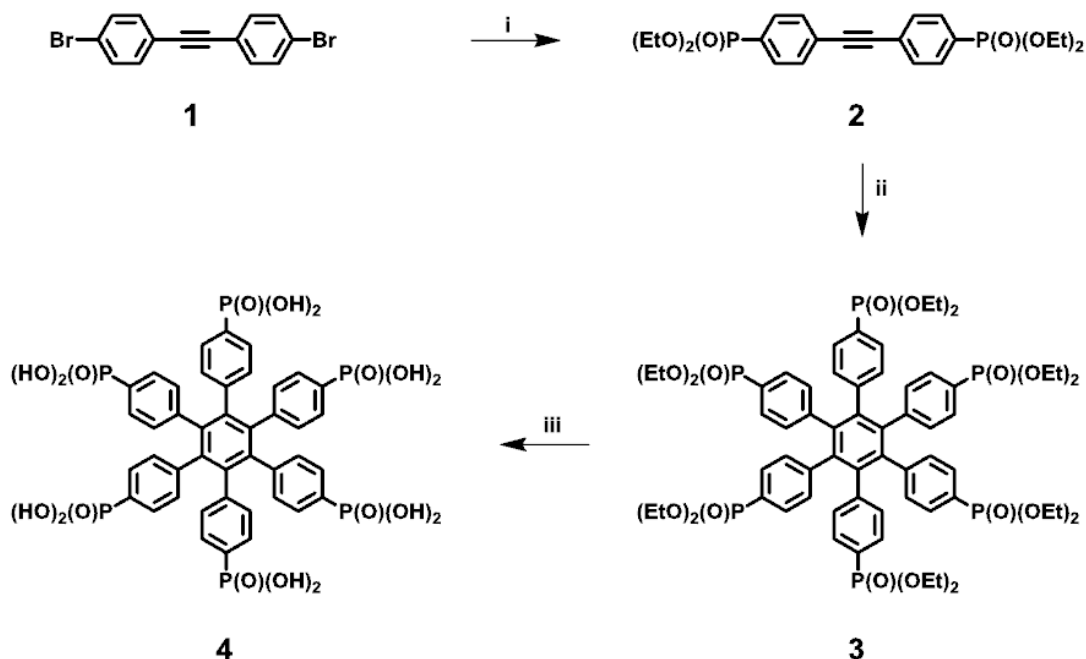


Abbildung 12: Syntheseroute zur Herstellung von p-PA-HPB (4):

i: HP(O)(OEt)_2 , $\text{Pd(PPh}_3)_4$, NEt_3 , Toluol, 75 °C, 12 h, 82 %; ii: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Dioxan, Rückfluss, 12 h, 69 %; iii: a) TMS-Br, Dichlormethan (DCM), RT, 48 h; b) MeOH, RT, 48 h, 97 %^[10].

Bei dem ersten Reaktionsschritt werden Phosphonsäureester in die Struktur von Bis(4-bromphenyl)acetylen (**1**) eingeführt. Dies geschieht mit einer Palladium(0)-katalysierten

Kupplungsreaktion. Der Katalysator liegt zunächst in Form von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium vor. Durch die Abdissoziation von zwei Liganden entsteht der aktivierte Palladiumkomplex $L_2Pd(0)$ (siehe **Abbildung 13**). Als nächstes erfolgt die oxidative Addition des Bis(4-bromphenyl)acetylens (**1**) an den Metallkomplex. Dabei insertiert das Palladium in die Kohlenstoff-Brom-Bindung. Der Arylrest wird anschließend mit dem Hydrid eines Diethylphosphitmoleküls ausgetauscht. Diese Reaktion findet an beiden Bromatomen des Ausgangsmaterials **1** statt, wodurch das Zwischenprodukt Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen (**2**) entsteht.

Der Katalysator wird regeneriert, indem Bromwasserstoff reaktiv eliminiert wird. Die Base Triethylamin neutralisiert den Bromwasserstoff, um eine Rückreaktion zu vermeiden. Dieser Mechanismus wurde in Anlehnung an den allgemeinen Additions-Eliminierungs-Mechanismus postuliert.

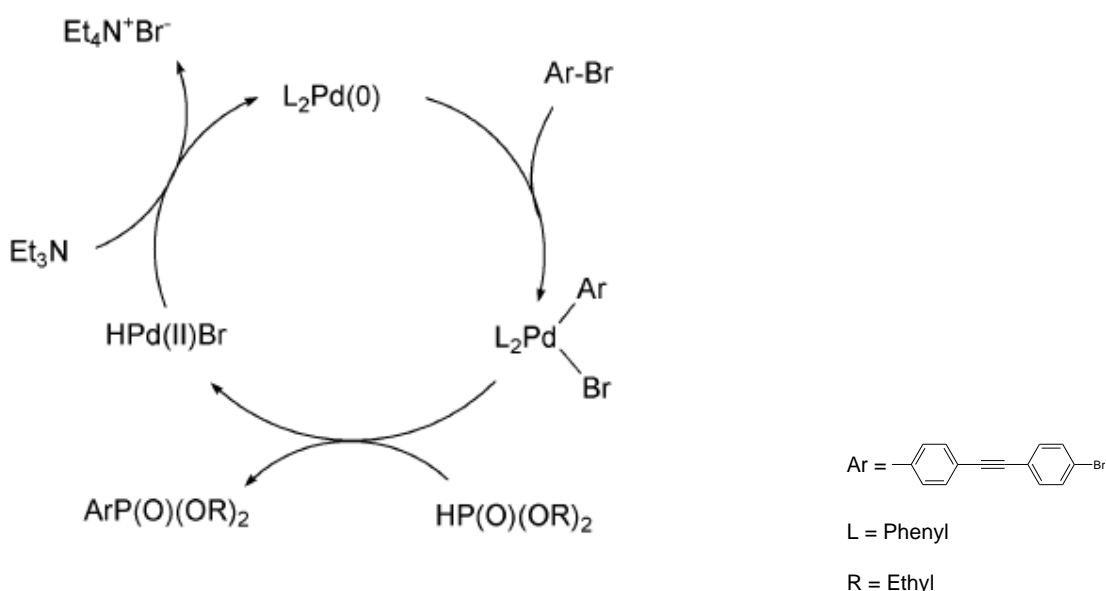


Abbildung 13: Mechanismus der C-P-Bindungsknüpfung über eine Pd(0)-katalysierte Kupplung^[28].

Um den zentralen Benzolring des p-PA-HPBs herzustellen, wird das Produkt der Kupplung **2** trimerisiert. Dies geschieht in einer Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition. Für diese Reaktion werden zwei verschiedene Mechanismen diskutiert, wobei der von Schore vorgeschlagene der am häufigsten postulierte Mechanismus ist^[29]. Nach diesem Mechanismus lagern sich zunächst zwei Alkine an das Metallatom des Katalysators an (siehe **Abbildung 14**) und bilden durch oxidative Addition an den Katalysator ein Dikobaltoctacarbonylcyclopentadien. Ein weiteres Alkin insertiert anschließend in eine der Koordinationsbindungen zwischen Metall und Kohlenstoff. Durch

reduktive Eliminierung des Katalysators aus dem Ringsystem entsteht ein substituierter Benzolring.

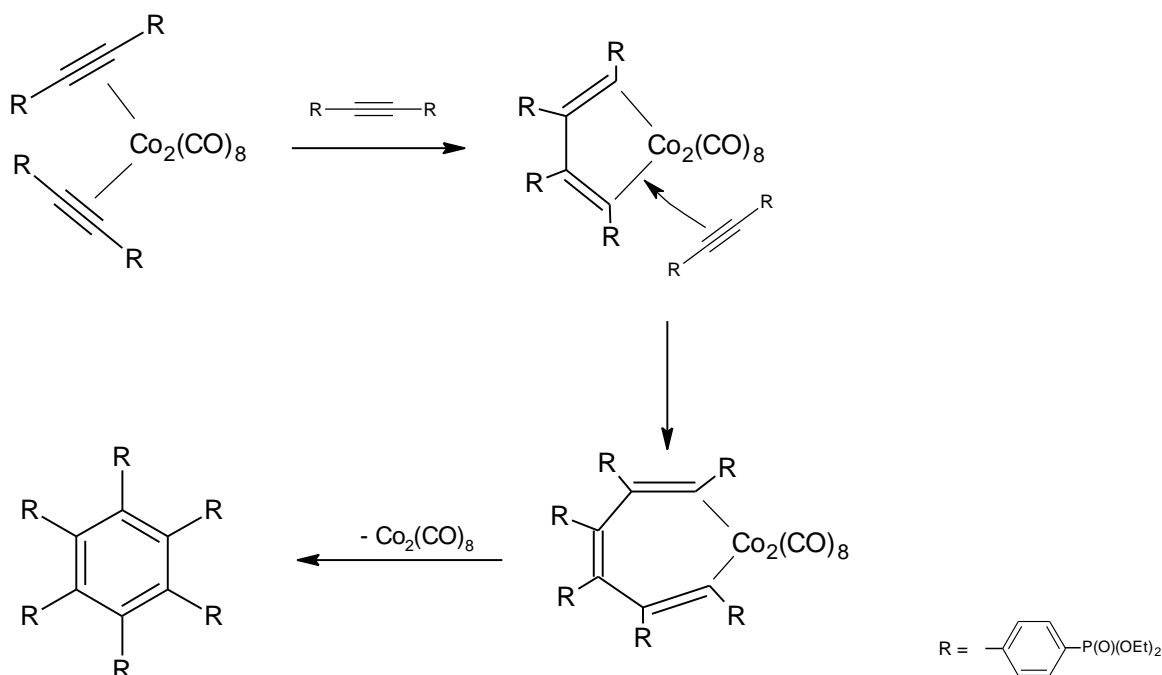


Abbildung 14: Mechanismus der Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cyclootrimerisierung nach Schore^[30].

Um das Endprodukt zu erhalten, muss die bei der Cyclootrimerisierung entstandene Verbindung **3** in die freie Phosphonsäure überführt werden. Die bekannteste Methode der Esterhydrolyse, das Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure ist bei diesem Molekül nicht anwendbar, weil der Phosphonsäureester zu stabil ist. Außerdem besteht die Gefahr, die Kohlenstoff-Phosphorbindung zu brechen^[10]. Deshalb kommt hier eine mildere Hydrolysevariante mit TMS-Br zum Einsatz. Diese Reaktion, die im oben gezeigten Reaktionsschema (**Abbildung 12**) als eine Reaktion dargestellt ist, besteht eigentlich aus zwei Einzelreaktionen, zwischen denen das Zwischenprodukt nur getrocknet und nicht aufgereinigt wird. In dem postulierten Mechanismus, greift der Carbonyl-Sauerstoff der Esterbindung das Silizium in TMS-Br nucleophil an. Dabei wird ein Bromid eliminiert. Dieses Bromid greift nun das alpha-Kohlenstoffatom des Ethylrestes nucleophil an, wodurch die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung gebrochen wird.

Im zweiten Schritt wird der Sauerstoff des Trimethylsilylestes protoniert. Anschließend greift der Sauerstoff eines Methanol-Moleküls das Silizium des Trimethylsilylestes nucleophil an. Dabei wird die bestehende Silizium-Sauerstoff-Bindung gebrochen und die saure Hydroxylgruppe freigegeben.

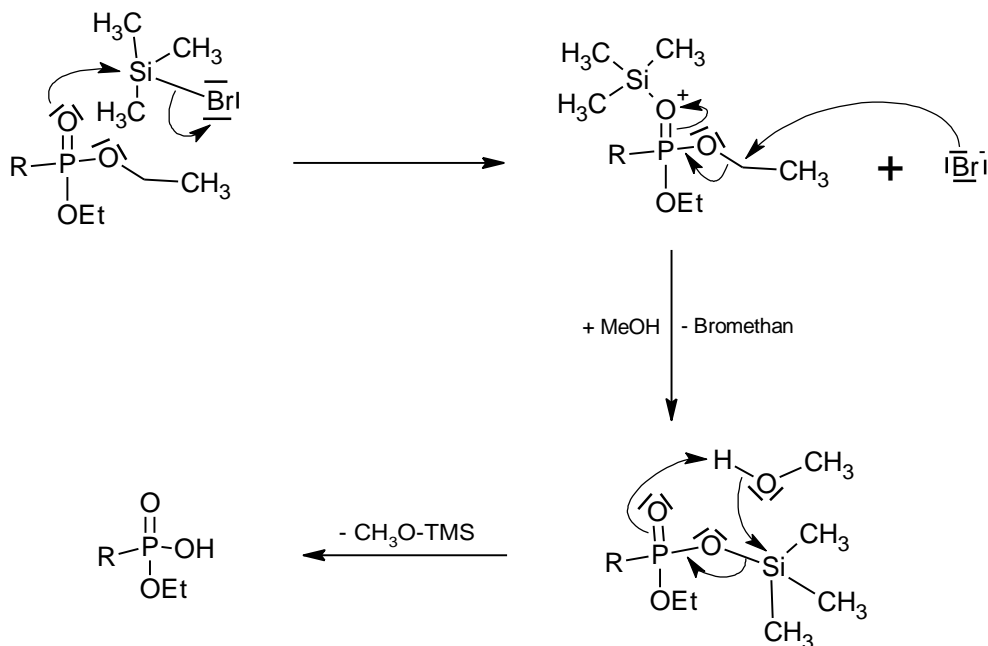


Abbildung 15: Postulierter Mechanismus der milden Entschützung von Phosphonsäureestern mit TMS-Br^[31].

2.2 Untersuchung der Protonenleitfähigkeit

2.2.1 Theoretischer Hintergrund der Protonenleitung

Für die Protonenleitung gibt es keine einheitliche Theorie wie die Marcus-Theorie für Elektronentransfer^[32] oder die Wasserstoff-Diffusion in Metallen^[33]. Sie kann aber grundsätzlich in zwei Mechanismen unterteilt werden. Den Grotthuss-Mechanismus, der auch als Struktur-Diffusion bezeichnet wird und den Träger-Mechanismus^[35].

Im Gegensatz zur Diffusion von ungeladenen Molekülen, werden Protonen bei der Struktur-Diffusion durch Transfer von einer Wasserstoffbrückenbindung zur nächsten weitergegeben. Dabei müssen sich die Donoren und Akzeptoren anschließend wieder reorientieren. Den Wasserstoffbrückenbindungen kommt eine ambivalente Rolle zu, denn während starke, kurze Wasserstoffbrückenbindungen schnelle Protonentransfers erlauben, wird die Reorganisation von starken Wasserstoffbrückenbindungen eher gehemmt. Grundsätzlich gilt, dass die Übertragungsrates von Protonen stark von der Energie abhängt, die nötig ist, um eine Wasserstoffbrückenbindung zu brechen.

Tritt ein zusätzliches Proton in die geordnete Wasserstoffbrückenstruktur von Wasser ein, wird dabei ein Protonendefekt erzeugt und die Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe dieses überschüssigen Protons verkürzen sich. Dabei gilt: je mehr Wasserstoffbrückenbindungen ein Wassermolekül eingeht, desto schwächer sind die

einzelnen Bindungen - wird eine Wasserstoffbrückenbindung gebrochen, nimmt die Stärke der verbleibenden Bindungen zu^[34].

Ein Protonendefekt in Wasser kann entweder als Dimer von zwei Wassermolekülen mit einem Proton in der Mitte (H_5O_2^+ , Zundel-Ion), oder als hydratisiertes Hydronium-Ion (H_9O_4^+ , Eigen-Ion) beschrieben werden. Das Eigen-Ion ist um $2,4 \text{ kJ/mol}$ ^[35] weniger stabil als das Zundel-Ion, was aber vernachlässigbar ist und den Mechanismus der Protonenleitung nicht beeinflusst. Protonenleitung zwischen diesen beiden Komplexen hat eine geringe Aktivierungsenthalpie, weil die Protonenverschiebung innerhalb der Wasserstoffbrückenbindungen und die Reorientierung der Moleküle ein stark gekoppelter Prozess sind und in unterschiedlichen Teilen der Struktur stattfinden. Das ist jedoch nur in freiem Wasser möglich, wo die Komplexe einen hohen Grad an Symmetrie aufweisen.

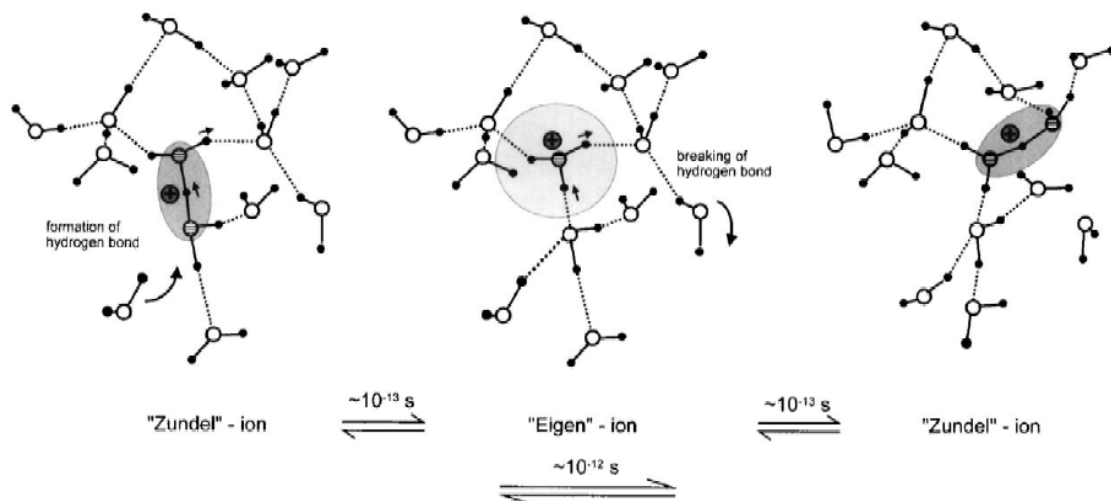


Abbildung 16: Mechanismus der Protonenübertragung in Wasser^[34].

Dieser Mechanismus wird Grotthuss-Mechanismus oder Struktur-Diffusion genannt, denn das Überschuss-Proton diffundiert durch eine feste Struktur von Wasserstoffbrückenbindungen. Da die durchschnittliche Wasserstoffbrückenbindungsenergie mit der Temperatur abnimmt, nimmt bei diesem Mechanismus die Protonenleitfähigkeit mit der Temperatur zu.

Es muss jedoch auch mit einbezogen werden, dass Wasser einen hohen Selbstdiffusionskoeffizient von $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ hat, also die einzelnen Wassermoleküle auch diffundieren und dabei Protonen mitnehmen können (Träger-Mechanismus). Unter der Annahme, dass H_2O und H_3O^+ gleich schnell diffundieren, macht die Diffusion von Protonen nach dem Träger-Mechanismus 22 % der gesamten Protonendiffusion in Wasser aus. Im Vergleich dazu liegt der Anteil des Grotthuss-Mechanismus in reiner Phosphorsäure bei 98%, was auf die höhere Viskosität zurückzuführen ist. Der Anteil des

Grotthuss-Mechanismus nimmt mit steigender Temperatur gegenüber dem Trägermechanismus ab, weil die Selbstdiffusion von Wasser mit steigender Temperatur stärker zunimmt, als die Diffusion der Protonen^[35].

Vor dem Hintergrund der experimentellen Beobachtung, dass gerade in Membranen, die Protonen nach dem Träger-Mechanismus leiten, die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, klingt das paradox. Diese Beobachtung lässt sich jedoch mit der Abnahme der Gesamtmenge von Wasser in der Membran bei steigender Temperatur erklären. Die Protonen haben dann weniger Träger-Moleküle zur Verfügung, außerdem ist die Perkolations der wassergefüllten Gänge innerhalb der Membran oft nicht mehr gegeben (siehe **Abbildung 3b**).

2.2.2 Bestimmung der Protonenleitfähigkeit mittels Impedanz-Spektroskopie

Die Impedanz-Spektroskopie ist eine Methode mit der die Leitfähigkeit von festen und flüssigen Materialien bestimmt werden kann. Sie soll zur Messung der Protonenleitfähigkeit verwendet werden.

Früher wurde zur Messung der Leitfähigkeit Gleichstrom verwendet, was aber speziell für die Messung der Protonenleitfähigkeit in Festkörpern nicht geeignet ist, da die Elektroden die Protonen nicht weiterleiten können. Sie wirken wie Kondensatoren. Deshalb muss die Leitfähigkeit im Wechselstromkreis gemessen werden.

Die Impedanz Z ist definiert als das Verhältnis der angelegten Spannung und der resultierenden Stromstärke. U_0 und I_0 sind die Amplituden der Spannung und Stromstärke, ω ist die radiale Frequenz, t ist die Zeit und Φ ist die Phasenverschiebung.

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)} \quad (1)$$

Die Impedanz stellt ein erweitertes Konzept des Widerstandes im Wechselstromkreis dar. Im Gleichstromkreis gibt es keinen Unterschied zwischen Ohm'schem Widerstand und Impedanz. Dagegen ist der Ohm'sche Widerstand im Wechselstromkreis nur ein Spezialfall der Impedanz bei einer Phasenverschiebung von 0° ^[36].

Das Grundprinzip der Messung ist, dass ein Wechselspannungssignal der Frequenz ω als Eingangssignal angelegt wird. Das Antwortsignal in Form des resultierenden Wechselstroms wird gemessen und die Amplitude I_0 und Phasenverschiebung Φ aufgezeichnet (siehe **Abbildung 17**).

Eingangssignal: $U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$ (2)

Ausgangssignal: $I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)$ (3)

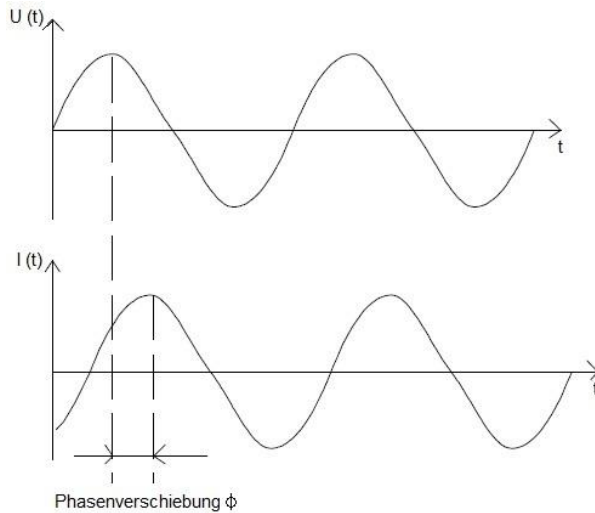


Abbildung 17: Illustration der Phasenverschiebung zwischen Wechselspannung und Wechselstromstärke^[36].

Nacheinander wird bei verschiedenen Frequenzen, von hohen ausgehend zu niedrigen, gemessen. Typischerweise geschieht dies in einem Bereich von 1 MHz – 1 MHz. Dabei kann nicht nur die Migration von Ionen über größere Strecken, sondern auch die Ausrichtung von Dipolen beobachtet werden.

Impedanz ist eine vektorielle Größe, die aus einem Real- und einem Imaginärteil besteht:

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i \cdot \Phi) = Z' - i \cdot Z'' \quad (4)$$

Ausgehend von der Impedanz als komplexem Widerstand, lässt sich die Admittance $Y(\omega)$ als komplexer Leitwert errechnen:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (5)$$

Der komplexe Leitwert muss nun auf die Geometrie der Probe normiert werden, um die spezifische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ zu erhalten. Dazu wird die Zellkonstante K eingeführt, wobei A die Grundfläche und d die Höhe des zylindrischen Presslings ist:

$$K = \frac{A}{d} \quad (6)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{K} \cdot Y(\omega) = \frac{1}{K \cdot Z(\omega)} \quad (7)$$

Durch Auftragung des dekadischen Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz werden Kurven erhalten, die für jeden Protonenleiter charakteristisch sind und sich in 3 Bereiche unterteilen lassen:

- Bei geringen Frequenzen werden die Elektroden, die als Kondensatorplatten wirken, vollständig aufgeladen, sodass kein Strom mehr fließen kann. (Bereich a in **Abbildung 18**)
- Im Plateau-Bereich lassen sich die gewünschten Transport-Phänomene beobachten. (Bereich b in **Abbildung 18**)
- Bei hohen Frequenzen wird zusätzlich noch die Ausrichtung von Dipolen beobachtet, was das Ergebnis verfälscht^[36] (Bereich c in **Abbildung 18**)

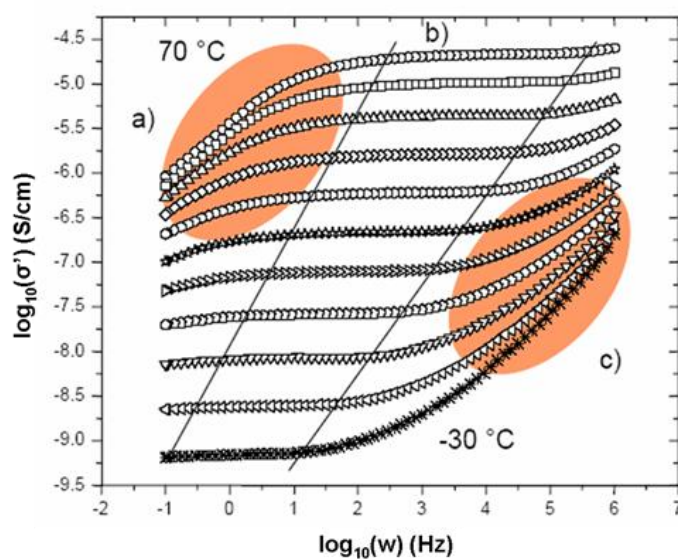


Abbildung 18: Verschiedene Bereiche von Leitfähigkeitsisothermen^[37].

Diese Auftragung wird als Bode-Plot bezeichnet.

Um die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} zu berechnen, werden nur die frequenzunabhängigen Werte aus der Plateau-Region (Bereich b in **Abbildung 18**) verwendet.

Die Auswertung der Messdaten geschieht über ein Makro in Excel, denn die Datenmenge ist für eine manuelle Auswertung zu groß. Das Messprogramm nimmt alle 5 Minuten eine Messung vor. Da die Temperatur der Probe über die Dauer der Messung verändert wird,

lässt sich anhand des Zeitpunktes der Messung auf die Temperatur der Probe zu dieser Zeit schließen und letztlich die Leitfähigkeit einer bestimmten Temperatur zuordnen. Jede Messung erfolgt über einen Frequenzbereich von mehreren Größenordnungen. Das Messprogramm berechnet für jede Frequenz die spezifische Leitfähigkeit, sodass für jeden Messpunkt ein Bode-Plot gezeichnet werden kann. Für die Auswertung wird jedoch von jedem Bode-Plot nur die spezifische Leitfähigkeit im Plateaubereich verwendet. Es wäre mühselig, alle Plots manuell auf diesen Wert zu durchsuchen, deshalb nutzt das Makro die Phasenverschiebung, um zu wissen, welcher Wert im Plateaubereich liegt und verwendet werden kann. Dazu ist es wichtig zu wissen, dass ein kapazitiver Widerstand (Kondensator) eine Phasenverschiebung von -90° und ein induktiver Widerstand (Spule) eine Phasenverschiebung von $+90^\circ$ bewirkt, während ein Ohm'scher Widerstand keine Phasenverschiebung erzeugt^[36]. Für jede Messung wird die Phasenverschiebung in Abhängigkeit des dekadischen Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Diese Darstellung wird, in Anlehnung an das Formelsymbol Φ für die Phasenverschiebung, Phi-Plot genannt. Im Plateaubereich verhält sich die Probe wie ein Ohm'scher Widerstand. Die Phasenverschiebung nähert sich 0° (Bereich B in **Abbildung 19**). Bei niedrigen Frequenzen spielt der kapazitive Widerstand eine immer größere Rolle, dadurch nähert sich die Phasenverschiebung dem Wert von -90° an (Bereich A in **Abbildung 19**). Bei hohen Frequenzen nehmen zunächst kapazitive Widerstände Einfluss auf die Phasenverschiebung, schließlich auch die induktiven Widerstände der Leitungen, was zunächst zu einem Absinken und dann zu einem Ansteigen des Graphen führt (Bereich C in **Abbildung 19**).

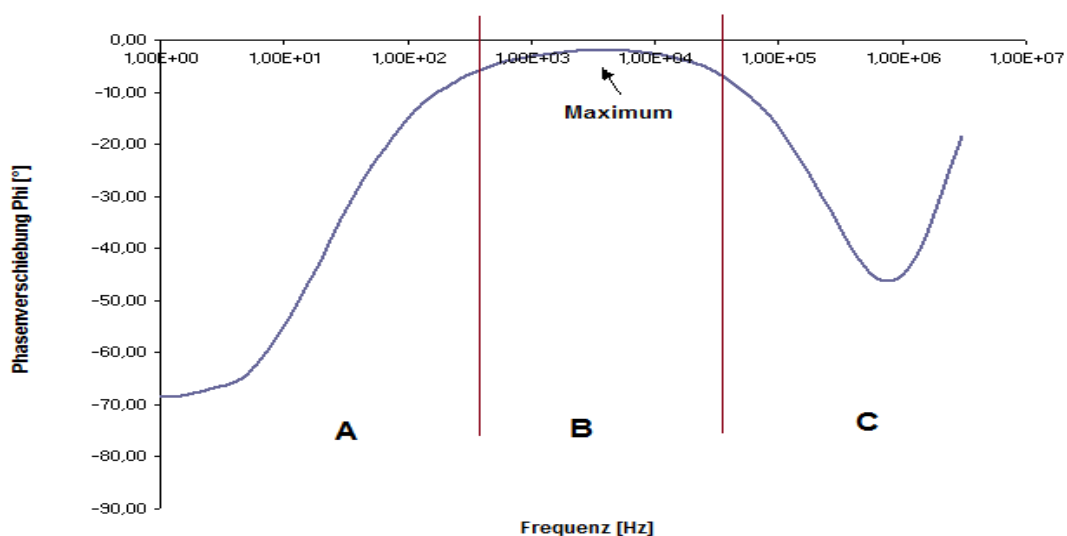


Abbildung 19: Darstellung einer typischen Kurve, wie sie bei der Auftragung der Phasenverschiebung in Abhängigkeit der Frequenz entsteht. Diese Auftragung wird als Phi-Plot bezeichnet.

Das Makro bestimmt nun das Maximum der Kurve im Phi-Plot und ermittelt so die Frequenz der spezifischen Leitfähigkeit, den das Programm im Bode-Plot ablesen soll. Die auf diese Weise von jedem Messpunkt ermittelte spezifische Leitfähigkeit kann nun in Abhängigkeit der zum jeweiligen Zeitpunkt eingestellten Temperatur aufgetragen werden. Eine anschließende manuelle Kontrolle der Ergebnisse ist nur nötig, um zu verhindern, dass die Frequenz bei dem lokalen Maximum gewählt wird, das durch die Induktivität der Leitungen entsteht.

2.3 Synthese der MOFs

Frau Jiménez führte in ihrer Doktorarbeit^[10] vergleichende Studien an sechs verschiedenen phosphonsäurebasierten Molekülen aus, die sie unter anderem auf ihre Protonenleitfähigkeit untersuchte. Eines dieser Moleküle, p-PA-TPB (siehe **Abbildung 5**) untersuchte sie auch auf seine Eignung als Linker in MOF. Als Konnektor verwendete sie die Metall-Ionen Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} und Sn^{4+} .

Für diese Arbeit wurden aus den sechs Molekülen, zwei andere ausgewählt: das hexagonal planare p-PA-HBP (siehe **Abbildung 4**) und das tetraedrische p-PA-Adamantan (siehe **Abbildung 9**). Als Linker für MOFs eignen sie sich, weil die Phosphonsäurefunktionalitäten gut mit Metallen komplexieren können und die Phosphonsäure-Metall-Bindung stabiler ist, als die zwischen Carbonsäure und Metall^[38]. Auch die aus Benzolkernen aufgebaute Molekülstruktur findet sich in vielen, erfolgreich für die Synthese von MOFs eingesetzten, Linkern wieder^[19]. Der Vorteil dieser Strukturen ist ihre große Steifigkeit, denn wenn die Linker die Möglichkeit haben, ihre Konformation zu ändern, kann sich kein stabiles Kristallgitter ausbilden. Ein weiterer Vorteil von aromatischen Systemen im Linker ist die höhere oxidative Beständigkeit verglichen mit aliphatischen Molekülen^[22,25].

p-PA-HPB besteht ausschließlich aus aromatischen Systemen, die dem Molekül eine steife Struktur geben. Auch p-PA-Adamantan besitzt eine steife Struktur, denn sie besteht aus Benzolringen und einem Adamantankern, der seine Konformation auch nicht ändern kann.

Als Konnektoren wurden zwei drei- (Al^{3+} und Fe^{3+}) und zwei vierwertige Metall-Ionen (Zr^{4+} und Sn^{4+}) verwendet. Es wurde jeweils nur ein Linker und ein Konnektor zu einem MOF umgesetzt.

2.4 Eigenschaften und Charakterisierung der MOFs

2.4.1 Bestimmung der Kristallinität

Die Kristallinität eines Materials lässt sich mit Röntgenstrahlung bestimmen, denn deren Wellenlänge liegt in derselben Größenordnung, wie der Abstand der Atome in einem Kristallgitter. Die Kristalle wirken dadurch wie dreidimensionale Beugungsgitter^[39].

Die Röntgenstrahlung wird erzeugt, indem eine rotierende Metallelektrode mit schnellen Elektronen beschossen wird. Dabei kommt es vor, dass ein Elektron eines Metallatoms aus einer kernnahen Schale herausgeschlagen wird. Ein weiter vom Kern entferntes Elektron fällt in die frei gewordene Lücke und sendet die frei gewordene Energie in Form kurzwelliger Strahlung aus. Die Wellenlänge der Strahlung ist typisch für einen bestimmten Elektronenübergang. Wird zum Beispiel ein Elektron aus einer K-Schale entfernt, nennt man die Strahlung K-Strahlung, ein Elektron, das in eine L-Schale fällt, sendet L-Strahlung aus. Insgesamt wird diese Strahlung (mit Wellenlängen von 10^{-8} m bis 10^{-13} m) als Röntgenstrahlung bezeichnet^[40].

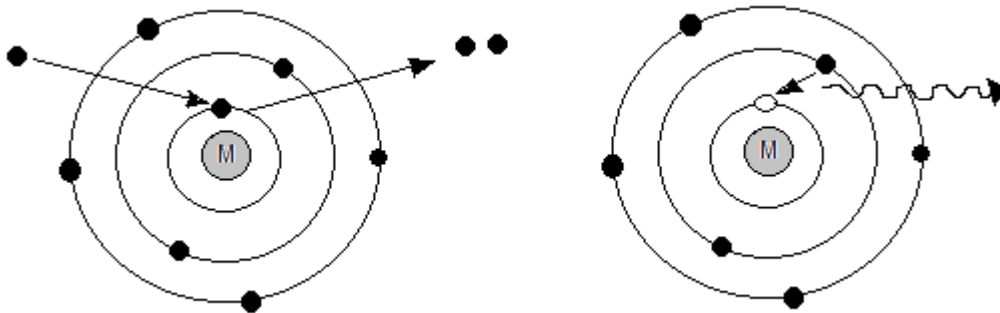


Abbildung 20: Generierung von Röntgenstrahlung:

Ein schnelles Elektron schlägt ein Elektron aus einer kernnahen Schale eines Metall-Atoms (links) heraus. Anschließend fällt ein Elektron aus einer weiter vom Kern entfernten Schale an dessen Stelle und gibt Energie in Form von kurzwelliger Strahlung ab (rechts).

Trifft Röntgenstrahlung auf einen Kristall, so wird sie von den Elektronenhüllen der Atome oder Moleküle reflektiert. Diese Reflexion tritt nicht nur an der Oberfläche des Materials, sondern an allen Gitterebenen auf. Sind die Gitterebenen parallel angeordnet, treten die Strahlen parallel zueinander aus dem Gitter aus. Je nachdem mit welchem Winkel die Röntgenstrahlen auf die Gitterebenen treffen, oder welchen Abstand d die Gitterebenen voneinander haben, sind die Wellenlängen entweder in Phase oder nicht. In Phase bedeutet, dass immer ein Wellenberg mit einem Wellenberg zusammentrifft. Dabei verstärkt sich die Amplitude der Strahlung, es tritt konstruktive Interferenz auf^[39].

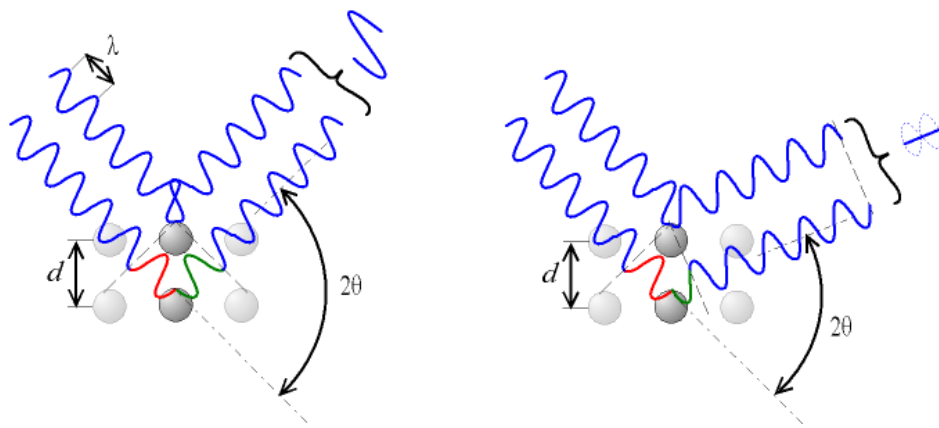


Abbildung 21: Konstruktive (links) und destruktive (rechts) Interferenz.

Strahlung mit der Wellenlänge λ wird von zwei Gitterebenen mit dem Abstand d in einem Winkel von 2θ reflektiert^[41].

Aus der Kenntnis der Wellenlänge und des Reflexionswinkels (2θ) lässt sich mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung^[40] der Abstand zweier Gitterebenen des Kristalls berechnen.

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad (8)$$

Für Materialien mit verschiedenen Eigenschaften gibt es unterschiedliche Aufnahmeverfahren. Lässt sich aus einem Material ein Einkristall züchten, so kann die Drehkristallmethode angewandt werden. Dabei fällt monochromatische Röntgenstrahlung auf den Kristall, die von Kristallebenen einer bestimmten Orientierung reflektiert wird. Anschließend wird der Kristall gedreht, sodass nun Kristallebenen einer anderen Orientierung die Strahlung reflektieren.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. X-Ray Powder Diffraction, XRPD) ist ein Verfahren, das von Peter Debye und Paul Scherrer für Materialien entwickelt wurde, bei denen die Züchtung eines Einkristalls nicht möglich ist. Die Probe wird pulverisiert und mit monochromatischer Röntgenstrahlung beschossen. Dabei gibt es in der Probe immer ein paar Kristalle, die so orientiert sind, dass konstruktive Interferenz auftritt. Die Probe braucht während der Messung nicht gedreht zu werden, wie beim Drehkristallverfahren, da die regellos angeordneten Kristallflächen des Pulvers sich so verhalten, wie ein Kristall, der in alle möglichen Richtungen gedreht wird^[39]. Auf diese Weise werden Informationen über alle im Kristallgitter möglichen Netzebenen erhalten. Lage und Abstand der Netzebenen erlauben Rückschlüsse auf die Geometrie und Größe der Einheitszelle des Materials. Diese Daten erlauben Aussagen darüber, wie die Moleküle

sich relativ zueinander im Kristallgitter anordnen und welchen Abstand sie dabei voneinander haben.

Von den in der Literatur^[10] untersuchten MOFs mit p-PA-TPB als Linker ist bekannt, dass sie keine Einkristalle bilden und deshalb mit dem Verfahren nach Debye und Scherrer charakterisiert wurden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse und weil nicht erwartet wird, dass sich MOFs mit den Linkern p-PA-HPB und p-PA-Adamantan in ihrer Kristallinität wesentlich von den MOFs mit p-PA-TPB unterscheiden, wird auch zu deren Charakterisierung die Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet.

2.4.2 Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie

Ein zentraler Unterschied zwischen dem freien Linker und dem fertigen MOF ist die Bindung zwischen der funktionellen Gruppe des Linkers und des Metall-Ions. Dadurch wird die Natur der funktionellen Gruppe verändert.

Um herauszufinden, ob in einem MOF die funktionellen Gruppen des Linkers frei oder gebunden vorliegen, bedarf es einer Analysenmethode, die besonders sensibel für Änderungen der Bindungsverhältnisse im Molekül ist. Das trifft auf die Infrarot-Spektroskopie zu.

Zentrales Prinzip der Infrarot-Spektroskopie ist die Messung der Intensitäten einzelner Wellenlängen von infrarotem Licht vor und nach Durchgang durch die Probe. Trifft das Licht auf die Probe, so absorbieren die funktionellen Gruppen der Moleküle die Energie einzelner, für sie charakteristischer Wellenlängen und beginnen zu schwingen. Dadurch nimmt die Intensität der Strahlung an dieser Frequenz ab und im Spektrum erscheint ein Peak.

Die Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) stellt einen technischen Fortschritt gegenüber der IR-Spektroskopie dar, bei der eine Messung für jede Wellenlänge durchgeführt werden musste. In der FTIR-Spektroskopie werden bei einer Messung alle Frequenzen der Infrarotstrahlung über die Dauer der Messung (Zeitdomäne) erfasst und durch ein Computerprogramm mit einer mathematischen Operation (Fourier-Transformation) in die einzelnen Frequenzen aufgespalten (Frequenzdomäne)⁴².

Für die Interpretation der Bindungsverhältnisse innerhalb der hergestellten MOFs werden vor allem die Banden der Phosphonsäure betrachtet.

Tabelle 1: Charakteristische Schwingungsbanden einer Phosphonsäuregruppe^[42]

| Gruppe | Bande [cm ⁻¹] | Bemerkungen |
|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| P-Phenyl | 1440 | scharf |
| P(O)(OH) | 2700 – 2560 | O-H in Wasserstoffbrückenbindungen |
| | 1240 - 1180 | (P=O)-Valenzschwingung, scharf |
| P-O-Metall ^[43] | 1000 | breit |

Liegt die Phosphonsäure frei vor, können die ersten drei Banden beobachtet werden. Es wird erwartet, dass die Schwingungen der O-H-Bindung sowie die P=O-Valenzschwingung nicht mehr vorhanden sind und dafür die P-O-Metall-Schwingung auftaucht, wenn die Phosphonsäure an ein Metall koordiniert ist.

2.4.3 Thermogravimetrie

Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) der MOFs wird durchgeführt um deren thermische Stabilität zu untersuchen, die vor allem wissenswert ist, wenn die MOFs in katalytischen Prozessen eingesetzt werden.

Der Messaufbau einer TGA besteht aus einer Kammer, einer Heizung und einer Waage. Die Kammer gewährleistet eine homogene Verteilung der durch die Heizung erzeugten Wärme und kann zudem mit verschiedenen Gasen gespült werden. Dazu werden entweder Inertgase oder Reaktantgase verwendet. Die Verwendung von Inertgasen wie Stickstoff oder Helium lässt eine Untersuchung der Probe auf ihr thermisches Verhalten zu, ohne dass Reaktionen der Probe mit dem Gas das Ergebnis verfälschen. Mit der Verwendung eines Reaktantgases können zusätzliche Informationen über das Verhalten der Probe zum Beispiel unter oxidativen (Luft/ Sauerstoff) oder reduktiven Bedingungen (Wasserstoff) erhalten werden^[44].

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von p-PA-HPB

p-PA-HPB wurde nach der Vorschrift aus Frau Jiménez' Dissertation^[10] in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Insgesamt wurde die Synthese 6 Mal wiederholt.

Zunächst wurde Bis(4-bromphenyl)acetylen mit Diethylphosphit und Triethylamin in einer Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion zu Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen umgesetzt.

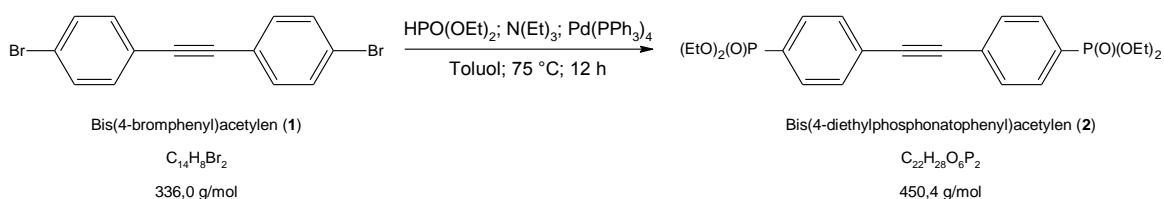


Abbildung 22: Erster Reaktionsschritt der Synthese von p-PA-HPB:

Synthese von Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen

Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen (2) reagierte anschließend in einer Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsreaktion zu Hexakis(4-diethylphosphonatophenyl)benzol.

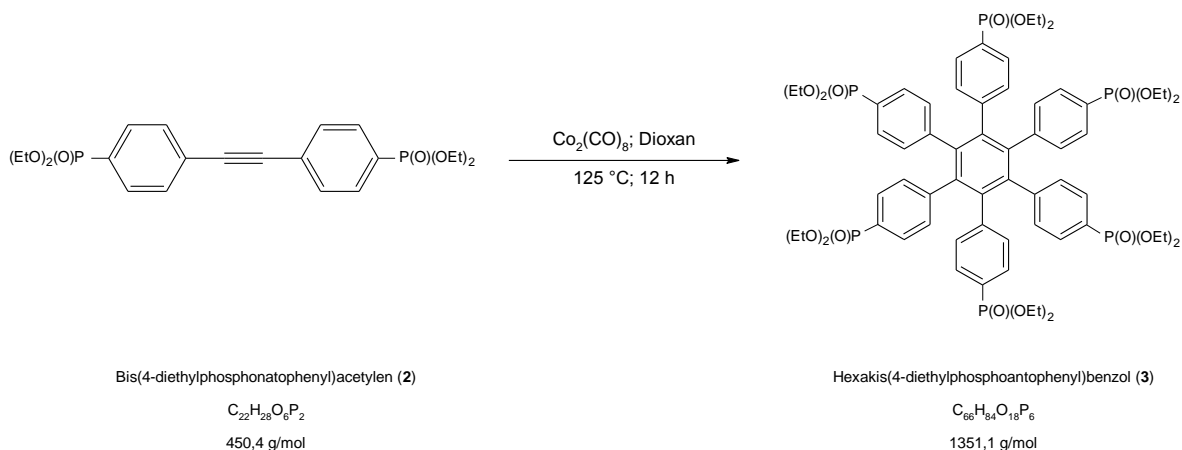


Abbildung 23: Zweiter Reaktionsschritt der Synthese von p-PA-HPB:

Synthese von Hexakis(4-diethylphosphonatophenyl)benzol.

Der Phosphonsäureester 3 wurde anschließend durch eine milde Entschützungsreaktion mit TMS-Br und Methanol in die freie Phosphonsäure überführt.

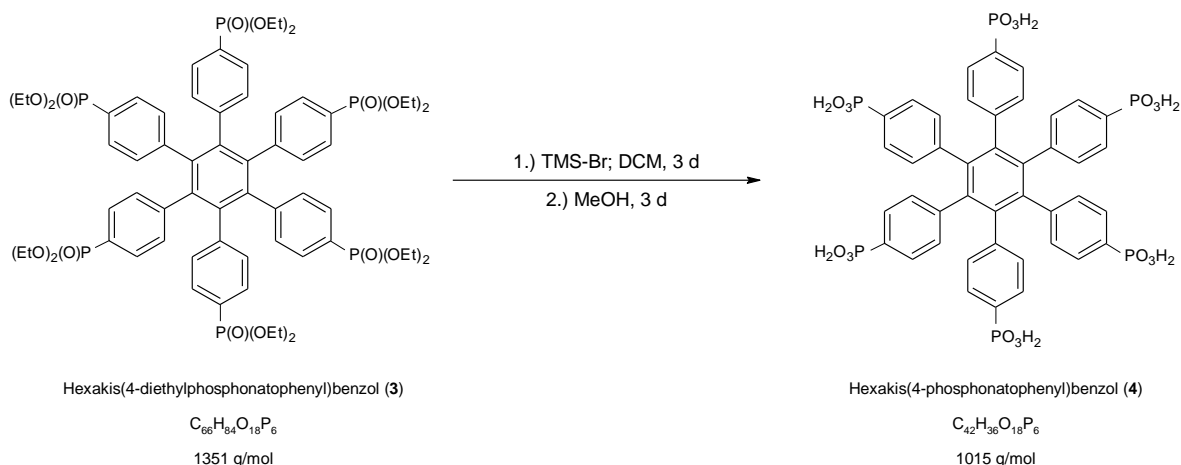


Abbildung 24: Dritter Reaktionsschritt der Synthese von p-PA-HPB:

Synthese von Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol.

An einigen Stellen wurden Abwandlungen und Ergänzungen vorgenommen. Ein Grund dafür war, dass die Cyclotrimerisierung im zweiten Syntheseschritt nicht oder nur mit schlechten Ausbeuten ablief, wenn das Produkt des ersten Syntheseschrittes **2** nicht kristallin war. Verbindung **2** wurde daraufhin mittels Protonen-Kernresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) untersucht. Es konnte ein Unterschied zwischen der Probe, die eine ölige Konsistenz hatte (*Versuch 4*) und der kristallinen Probe (*Versuch 3*) festgestellt werden. So wurde bei dem Produkt von *Versuch 4* ein Duplett bei 6,77 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 7,56 \text{ Hz}$ beobachtet, der dem Reagenz Diethylphosphit zugeordnet werden kann^[45]. Bei dem kristallinen Produkt von *Versuch 3* war dieser Peak deutlich weniger stark ausgeprägt. Diese Beobachtung konnte auch bei anderen Versuchen gemacht werden. Die hier beschriebenen Versuche wurden exemplarisch ausgewählt, weil der Grad der Verunreinigung der Zwischenstufe **2** besonders gut mit den Ausbeuten des zweiten Syntheseschritts korreliert. So wurde bei *Versuch 3* im zweiten Syntheseschritt eine Ausbeute von 22 % erzielt, während die Ausbeute von *Versuch 4* nur 3 % betrug.

Es wird vermutet, dass Diethylphosphit die Reaktivität des Kobaltkatalysators herabsetzt, weil der Phosphor stark an das Metall koordiniert und die Reaktionszentren blockiert.

Um das Diethylphosphit aus dem Zwischenprodukt zu entfernen, wurde die Reaktionsmischung vor der Säulenchromatographie mit destilliertem Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Dabei löste sich ein Großteil des Diethylphosphits in der wässrigen Phase, die anschließend verworfen wurde. Nach der säulenchromatographischen Trennung des Reaktionsgemisches wurde das Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen im Vakuum getrocknet, wodurch das restliche Diethylphosphit entwich. Alle auf diese Weise behandelten Reaktionsprodukte waren

kristallin, zeigten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen sehr kleinen Diethylphosphit-Peak und konnten mit guten Ausbeuten (20 – 25 %) in der Cyclotrimerisierungsreaktion umgesetzt werden.

Im dritten Syntheseschritt, der Entschützung des Phosphonsäureesters, wurden einige Veränderungen an der Vorschrift vorgenommen. So wurde Hexakis(4-diethylphosphonatophenyl)benzol (**3**) in einer möglichst kleinen Menge DCM gelöst um eine möglichst konzentrierte Lösung herzustellen. Dabei wurde nur ein Drittel der in der Vorschrift angegebenen Menge Lösungsmittel verwendet. TMS-Br wurde entgegen der Vorschrift, die eine Zugabe TMS-Br zu Hexakis(4-diethylphosphonatophenyl)benzol in einem Verhältnis von 1,67:1 vorsah, in 20fachem Überschuss zugegeben. Auch das Methanol im nächsten Reaktionsschritt wurde im Überschuss zugegeben, da es bei dieser Reaktion sowohl die Funktion eines Reagenzes als auch die des Lösungsmittels erfüllt.

Nach dem dritten Syntheseschritt wurde das Produkt p-PA-HPB mit $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Es konnte ein Peak bei 18,1 ppm festgestellt werden, was der Verschiebung des Phosphors in Verbindung **3** entspricht^[10]. Bei 13,24 ppm, der für das Produkt **4** angegebenen Verschiebung^[10], wurde kein Peak beobachtet. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei dieser Reaktion das Edukt zurück gewonnen wurde.

Untersuchungen des TMS-Br mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergaben, dass das Reagenz teilweise zersetzt war, denn statt des einzelnen Peaks bei 0,71 ppm^[46] wurden mehrere Peaks bei -0,05; 0,48 und 2,53 ppm festgestellt. Durch die Verwendung von neuem TMS-Br konnte die Reaktion erfolgreich durchgeführt werden. Der Überschuss wurde beibehalten, um das Gleichgewicht der Reaktion in die Richtung des Produktes zu verschieben (Massenwirkungsgesetz).

Das Produkt **4** wurde anschließend durch Soxhlet-Extraktion mit THF 12 Stunden lang aufgereinigt. Dieser Schritt ist notwendig, um ein sauberes, gleichmäßiges Pulver zu erhalten, aus dem ein homogener Pressling für die Impedanz-Spektroskopie hergestellt werden kann und der auch keine Verunreinigungen enthält, die die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der MOFs stören.

Von den sechs Versuchen wurde der erste Versuch mit dem halben Ansatz der folgenden Versuche durchgeführt. Bis auf die Ausbeute des ersten Reaktionsschrittes, die im ersten Versuch bei 79 % und bei den folgenden Versuchen bei 87 – 89 % lag, konnte kein signifikanter Unterschied der Ausbeuten festgestellt werden, der auf die Veränderung der Ansatzgröße zurückzuführen ist. Die Ausbeute der zweiten Synthesestufe betrug bei allen Versuchen bis auf *Versuch 4* 20 - 25 % und die Ausbeute der dritten Synthesestufe lag bei etwa 97 %. Diese Werte wurden auch in der Literatur^[10] gefunden.

3.2 Untersuchung der Protonenleitfähigkeit von p-PA-HPB mittels Impedanz-Spektroskopie

Die Protonenleitfähigkeit von p-PA-HPB wurde bei Temperaturen zwischen 100 und 175 °C unter 1 bar Wasserdampf Atmosphäre gemessen. Diese Bedingungen werden auch in der Literatur^[10] gewählt und erlauben die Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Die p-PA-HPB-Probe zeigte eine mit der Temperatur ansteigende Leitfähigkeit, was auf einen Grotthuss-Mechanismus der Protonenleitung hinweist (siehe **Abbildung 25**). Dies ist in Einklang mit der Literatur. Die dort beschriebene Probe („p-PA-HPB Lit“ genannt) zeigte während der Messung einen eher geraden Verlauf, was auch ein Hinweis auf diesen Mechanismus ist. Der Grund für den Unterschied der Verläufe liegt daran, dass „p-PA-HPB Lit“ bereits zu Beginn der Messung viel Feuchtigkeit enthielt, während das neu synthetisierte p-PA-HPB trocken war und erst während der Messung Wasser aufnahm und damit auch leitfähiger wurde.

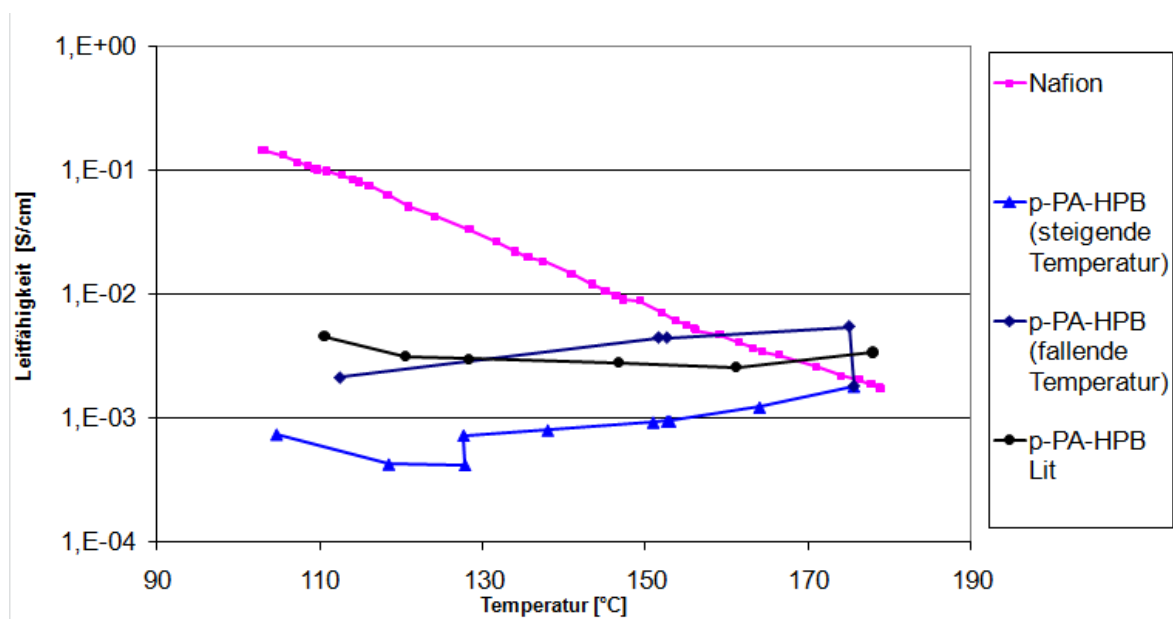


Abbildung 25: Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von p-PA-HPB in Abhängigkeit der Temperatur.

Für die neu synthetisierte Probe wurde je eine Messung mit steigender (aufwärts) und fallender Temperatur (abwärts) aufgenommen. Zum Vergleich sind die Leitfähigkeitsdaten des gleichen Moleküls aus der Literatur^[10] und des Polymeren Nafion® dargestellt.

Auffällig ist bei p-PA-HPB, dass bei einer Temperatur von 175 °C die Leitfähigkeit immer weiter ansteigt, je länger die Probe diesen Bedingungen ausgesetzt ist. Der grün umkreiste Bereich in **Abbildung 26** zeigt einen Anstieg der Leitfähigkeit (blaue Linie) während die Temperatur (rote Linie) in diesem Bereich konstant bleibt.

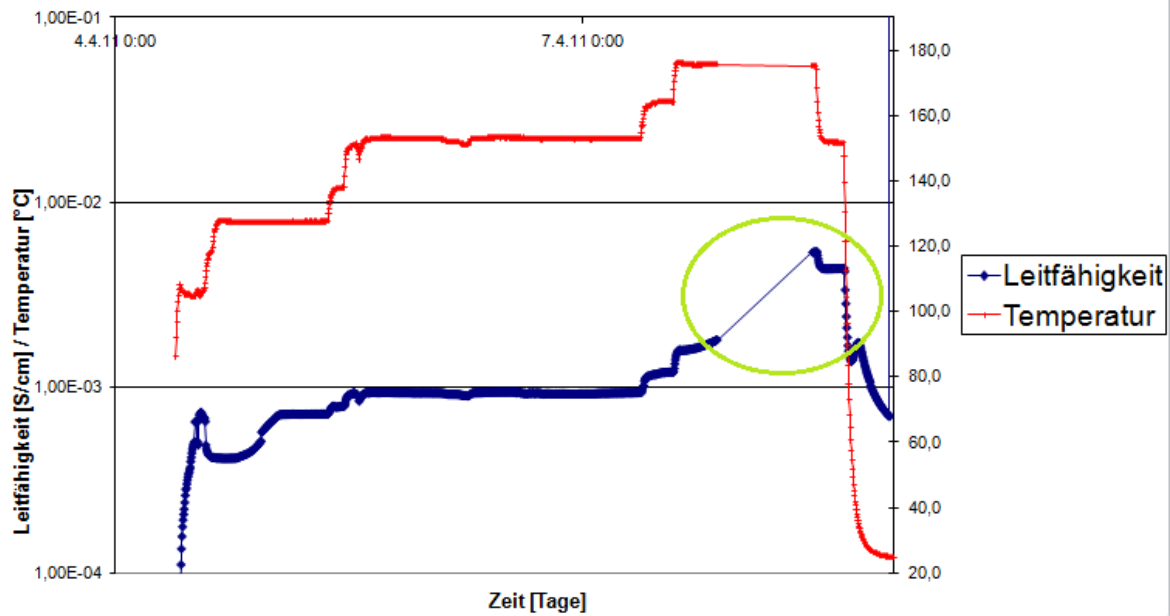


Abbildung 26: Auftragung des Verlaufs der Temperatur und der Protonenleitfähigkeit über den Messzeitraum.

Der grüne Kreis kennzeichnet den Bereich, in dem die Leitfähigkeit bei gleichbleibender Temperatur ansteigt und bei Absenken der Temperatur einen höheren Wert beibehält.

Eine weitere Wasseraufnahme kann dabei keine Rolle spielen, denn die relative Luftfeuchtigkeit einer 1 bar Wasseratmosphäre nimmt mit der Temperatur immer weiter ab. Bei 175 °C liegt sie bei etwa 20 %.

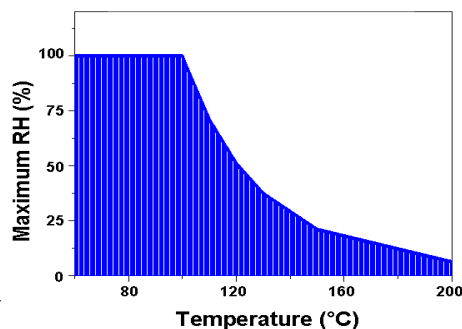


Abbildung 27: Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit einer 1 bar Wasseratmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur^[10].

Diese Beobachtung wurde bei „p-PA-HPB Lit“ nicht gemacht, weil die Messung wenige Stunden nachdem die Probe bei der hohen Temperatur ein Gleichgewicht erreicht hatte, abgebrochen wurde.

Ein Grund für den Anstieg der Leitfähigkeit kann sein, dass sich die p-PA-HPB-Scheiben in ihrer Säulenstruktur anders ausrichten und den Phosphonsäuren einen für die Protonenleitung günstigeren Abstand ermöglichen. Um dies zu überprüfen sind weitere kristallographische Studien nötig. Dabei kann es vorkommen, dass der Unterschied in der

Säulenstruktur nicht detektiert werden kann, da p-PA-HPB bereits zu 93 % kristallin ist^[10]. Eine weitere Erhöhung der Kristallinität um den Bruchteil eines Prozents führt schon zu einer deutlichen Steigerung der Leitfähigkeit, ist jedoch im Röntgenspektrum kaum zu sehen.

Eine andere Theorie für den Anstieg der Leitfähigkeit ist, dass die Kohlenstoff-Phosphorbindung bricht und die höhere Leitfähigkeit durch frei bewegliche Phosphorsäure-Moleküle entsteht. Das wäre nicht von Vorteil für das Material, denn die Phosphorsäure ist im Material nicht gebunden und kann ausgewaschen werden. Um diese Theorie zu überprüfen, wurde die Probe vor und nach dem Hochheizen mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie vermessen. Vor dem Hochheizen auf 175 °C wird nur ein Singlet bei einer Verschiebung von 13,7 ppm beobachtet, das dem Phosphor am Phenylring des p-PA-HPBs entspricht^[10]. Nachdem die Probe für drei Tage der hohen Temperatur ausgesetzt war, konnte ein Multiplett von bei einer Verschiebung von 13,9 – 13,5 ppm und ein Singlet bei einer Verschiebung von 0,1 ppm beobachtet werden. Dieser Singlet-Peak kann ein Hinweis auf freie Phosphorsäure sein. Phosphorsäure ist bei einer Verschiebung von 0 ppm zu sehen, da das Gerät damit geeicht wurde. Eine Verschiebung von 0,1 ppm gegenüber dem Standard ist bei einem Aufnahmebereich von 100 ppm keine signifikante Abweichung und kann von Wechselwirkungen der freien Phosphorsäure mit anderen Bestandteilen der Probe herrühren. Um die Identität dieses Peaks zweifelsfrei zu identifizieren, ist es nötig, noch ein ¹H-NMR-Spektrum aufzunehmen, denn es könnte sich bei dem Peak auch um Phosphonsäureanhydrid handeln, von dem bekannt ist, dass es bei hohen Temperaturen gebildet wird. Allerdings wäre dann die Protonenleitfähigkeit nicht größer sondern kleiner als die von p-PA-HPB.

Eine Untersuchung der Probe mit ¹H-NMR-Spektroskopie kann außerdem dazu beitragen, die Rate, mit der die P-C-Bindung gespalten wird, zu quantifizieren. Eine Integration der Peaks im ¹H-NMR-Spektrum möglich, im ³¹P-NMR-Spektrum auf Grund der längeren Relaxationszeit des Phosphoratoms dagegen nicht^[47]. Wird eine Probe auf 175 °C erhitzt und zu verschiedenen Zeitpunkten ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, lässt sich am Integral der Peaks ablesen, in welchem Ausmaß die Probe sich verändert hat.

Gesetzt den Fall, dass der Anstieg der Leitfähigkeit auf freie Phosphorsäuren im Material zurückzuführen ist, wird eine genauere Interpretation der Ereignisse in der Probe nach aufheizen auf 175 °C möglich (siehe **Abbildung 28**).

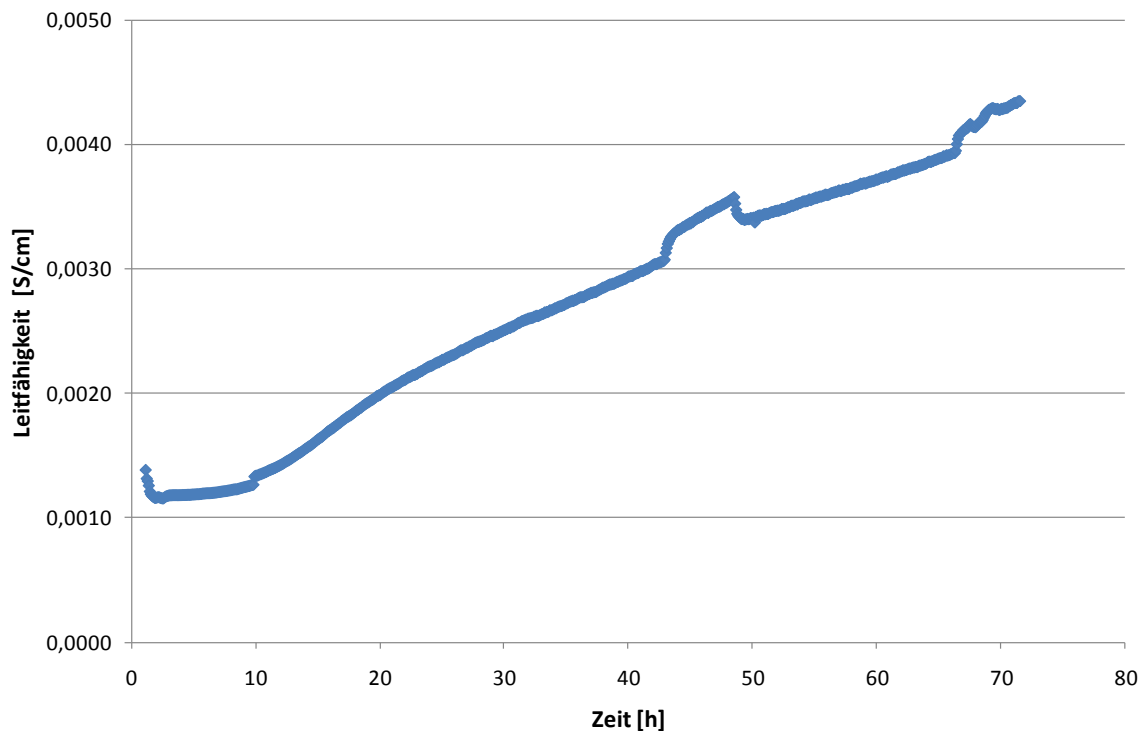


Abbildung 28: Anstieg der Leitfähigkeit einer p-PA-HPB-Probe in Abhängigkeit der Zeit bei einer Temperatur von 175 °C.

In der ersten Stunde fällt die Leitfähigkeit, weil durch die gestiegene Temperatur die Luftfeuchtigkeit der Umgebung abnimmt (siehe **Abbildung 27**). Darauf folgt eine Zeit von 10 Stunden mit nahezu konstanter Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit kommt in dieser Zeit noch nicht durch freie Phosphorsäure, sondern durch den eigentlichen Protonenleitmechanismus des Materials zu Stande. Erst danach beginnt die Leitfähigkeit der neu gebildeten freien Phosphorsäure immer stärker ins Gewicht zu fallen. Je länger die Probe der hohen Temperatur ausgesetzt ist, desto mehr Phosphorsäurereste lösen sich von dem aromatischen Kohlenwasserstoff. Mit dem Anteil der freien Phosphorsäure steigt auch die Leitfähigkeit.

Der Zacken in der Kurve bei 45 – 50 Stunden entsteht, weil hier die Temperatur auf 180 °C erhöht wurde, um den Effekt einer noch höheren Temperatur zu untersuchen. Diese ergibt zwar eine höhere Leitfähigkeit, weil die Phosphorsäuren mit zunehmender Temperatur immer beweglicher werden, beschleunigt die Hydrolyse der Phosphorsäuren aber nicht maßgeblich.

3.3 Synthese der MOFs

Zur Herstellung der MOFs wurde jeweils ein Linker mit einem Konnektor kombiniert. Als Linker wurden p-PA-HPB (**Abbildung 4**) und p-PA-Adamantan (**Abbildung 9**) verwendet.

Zur Benennung der MOFs wird zuerst der Linker in verkürzter Form angegeben und dann das Formelsymbol des Metalls angehängt.

Tabelle 2: Synthesebedingungen und Ausbeuten der MOFs mit p-PA-Adamantan als Linker

| Probenbezeichnung | Ada-Al | Ada-Fe | Ada-Zr | Ada-Sn |
|-------------------------------------|--|-------------------|---|--|
| Linker | p-PA-Adamantan | p-PA-Adamantan | p-PA-Adamantan | p-PA-Adamantan |
| Salz | Al(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O | FeCl ₃ | ZrOCl ₂ * 8 H ₂ O | SnCl ₄ * 5 H ₂ O |
| Equivalent Metall pro Phosphonsäure | 1,1 | 4,5 | 1,1 | 1,1 |
| Lösungsmittel | DMSO | DMSO | DMSO/H ₂ O | DMSO/H ₂ O |
| Temperatur | RT | RT | RT | RT |
| Ausbeute [mg] | 98,6 | 59,9 | 164,9 | 204,4 |
| Ausbeute [%] | 21 | 26 | 54 | 45 |

Tabelle 3: Synthesebedingungen und Ausbeuten der MOFs mit p-PA-HPB als Linker (Synthese bei 100 °C)

| Probenbezeichnung | HPB-Al(1) | HPB-Al(2) | HPB-Al(2) V2 | HPB-Fe(2) |
|-------------------------------------|--|--|--|-------------------|
| Linker | p-PA-HPB | p-PA-HPB | p-PA-HPB | p-PA-HPB |
| Salz | Al(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O | Al(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O | Al(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O | FeCl ₂ |
| Equivalent Metall pro Phosphonsäure | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Lösungsmittel | DMSO | H ₂ O | H ₂ O | H ₂ O |
| Temperatur | 100 °C | 100 °C | 100 °C | 100 °C |
| Ausbeute [mg] | 112,4 | 76,1 | 232,2 | 64,9 |
| Ausbeute [%] | 36 | 24 | 39 | 44 |

Tabelle 4: Synthesebedingungen und Ausbeuten der MOFs mit p-PA-HPB als Linker (Synthese bei Raumtemperatur)

| Probenbezeichnung | HPB-Al(3) | HPB-Fe | HPB-Zr | HPB-Sn |
|-------------------------------------|--|-------------------|---|--|
| Linker | p-PA-HPB | p-PA-HPB | p-PA-HPB | p-PA-HPB |
| Salz | Al(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O | FeCl ₃ | ZrOCl ₂ * 8 H ₂ O | SnCl ₄ * 5 H ₂ O |
| Equivalent Metall pro Phosphonsäure | 0,5 | 0,5 | 0,75 | 0,75 |
| Lösungsmittel | H ₂ O | H ₂ O | H ₂ O | H ₂ O |
| Temperatur | RT | RT | RT | RT |
| Ausbeute [mg] | 105,2 | 138,7 | 89,7 | 123,8 |
| Ausbeute [%] | 33 | 62 | 50 | 49 |

Alle MOFs wurden synthetisiert, indem die Metall-Lösung zu einer Lösung des Linkers langsam hinzugegeben wurde. Die Reihenfolge der Zugabe spielt eine wichtige Rolle, denn sie beeinflusst die Nucleierung der Metalle an den Knotenpunkten (Konnektorzentren) der Gitterstruktur^[20].

Das Adamantan-Derivat **5** wird in DMSO gelöst, da in der Literatur^[10] DMSO als geeignetes Lösungsmittel für diese Verbindung angegeben wird. Die Metallsalze lösen sich nicht gut in DMSO. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bildet eine milchig weiße Suspension, die erst bei größerer Verdünnung mit DMSO zu einer echten Lösung wird. Es wird angenommen, dass sich das Salz nicht in DMSO sondern in dem darin befindlichen Wasser löst. Das schwarze Eisenchlorid färbt sich bei Zugabe in DMSO bräunlich gelb. Nach einiger Zeit entsteht eine klare braune Lösung. Die Zirkonium- und Zinnsalze zeigen keine Tendenz, sich in DMSO zu lösen und wurden deshalb in Wasser gelöst. Damit wird zwar das Lösungsmittel verändert, doch die Wirkung des DMSO als Templat für die Strukturbildung bleibt erhalten. Nach Zugabe der Metall-Lösung in die Linker-Lösung fällt bei allen Versuchen sofort ein flockiger Niederschlag aus. Die Viskosität der Reaktionsmischung nimmt stark zu.

Ähnlich wird auch bei den MOFs mit p-PA-HPB als Linker verfahren. Für p-PA-HPB wird in der Literatur ebenfalls DMSO als Lösungsmittel verwendet. Deshalb wird auch für die Herstellung des MOF HPB-Al(1) DMSO als Lösungsmittel für den Linker zu verwendet. Doch während sich 150 mg p-PA-Adamantan problemlos in 5 mL DMSO lösen, lösen sich 150 mg p-PA-HPB in 50 mL DMSO nur unter abwechselnder Behandlung im Ultraschallbad und Temperaturerhöhung. Um ein Ausfallen des Ausgangsstoffes zu verhindern, wurde die Reaktion von p-PA-HPB und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bei 100 °C durchgeführt.

Es kann beobachtet werden, dass sich p-PA-HPB auch in destilliertem Wasser löst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass p-PA-HPB einen pK_a -Wert von 5,37^[10] hat und daher bei neutralem pH bereits zu einem großen Anteil deprotoniert vorliegt. Die ubiquitär vorhandenen Natriumionen dienen als Gegenion der deprotonierten Säure.

Der nächste MOF (HPB-Al(2)) wird daher in destilliertem Wasser als Lösungsmittel synthetisiert. Um die beiden Produkte miteinander vergleichen zu können, wird diese Reaktion auch bei 100 °C durchgeführt.

Da nun mit der Verwendung von destilliertem Wasser als Lösungsmittel Bedingungen gefunden sind, bei denen die Synthese bei Raumtemperatur möglich ist, wird eine Reihe von MOFs mit p-PA-HPB und den vier verschiedenen Metall-Ionen in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur angesetzt. Alle Komponenten der Synthese sind gut in destilliertem Wasser löslich, sodass die Menge des Lösungsmittels minimiert werden kann, mit dem Ziel eine möglichst konzentrierte Lösung der Ausgangsmaterialien herzustellen. Pro 150 mg Linker werden von nun an 5 mL destilliertes Wasser verwendet. In der gleichen Menge destilliertem Wasser wird jeweils das dazugehörige Salz gelöst. Auch hier fällt bei

jedem Versuch sofort nach Zugabe des Metalls ein Niederschlag aus, der etwas feiner als bei den Reaktionen mit p-PA-Adamantan ist.

Der MOF HPB-Al(2) wurde zwei Mal hergestellt, weil er auf seine Protonenleitfähigkeit untersucht werden sollte. Es wird jedoch beim zweiten Ansatz keine Kristallinität festgestellt, obwohl weder an der Temperatur noch am Lösungsmittel etwas verändert wurde. Lediglich die Größe des Ansatzes wurde von 150 auf 285 mg erhöht und ein anderer Kolben verwendet. Es ist wahrscheinlich, dass die Abwesenheit von Kristallinität bei dem zweiten Versuch nicht auf die Vergrößerung des Ansatzes, sondern auf Metallionen zurückzuführen ist, die an der Glaswand des Kolbens adsorbiert waren, sich während der Reaktion lösten und die Kristallisation störten.

Auf Grund der Beobachtung, dass ein MOF mit p-PA-HPB und dem dreiwertigen Metall Al^{3+} in destilliertem Wasser als Lösungsmittel und einer Synthesetemperatur von 100 °C Kristallinität ausbildete, wurde ein MOF mit p-PA-HPB und Fe^{3+} mit Wasser bei 100 °C angesetzt. Dieser war jedoch amorph. Es ist unklar, ob das an der Änderung des Metall-Konnektors liegt, oder an den Faktoren, die auch den zweiten Ansatz von HPB-Al(2) an der Kristallisation hinderten.

Um ein möglichst hohes Maß an Vergleichbarkeit herzustellen, werden alle MOFs in dieser Arbeit nach der gleichen Vorschrift hergestellt wie die auf p-PA-TPB basierenden MOFs in Frau Jiménez' Dissertation^[10]. Denn es ist bekannt, dass schon kleine Abweichungen bei Synthese^[20] und Aufarbeitung^[48] die Eigenschaften der MOFs stark beeinflussen können, so betrug die Reaktionszeit aller MOFs drei Tage. Bei der Aufarbeitung werden die Feststoffe drei Mal mit Wasser gewaschen und die entstandene Aufschlämmung durch Zentrifugation getrennt. Es musste jedoch zwischen MOF HPB-Al(1) und HPB-Al(2) auf eine andere Zentrifuge umgestiegen werden. Doch obwohl die Umdrehungszahl und die Dauer des Zentrifugiervorganges konstant gehalten wurden, neigte der Niederschlag in den Zentrifugenröhrchen der zweiten Zentrifuge stärker dazu, an der Wand zu kleben, statt sich am Boden zu sammeln, wie bei der zuerst verwendeten Zentrifuge. Dieses Material an der Wand löste sich teilweise beim Dekantieren, wodurch es zu Substanzverlusten kam, die die Berechnung der Ausbeute verfälschten.

Die fertigen MOFs wurden nach Trocknung im Vakuum bei 120 °C für die Charakterisierung vorbereitet.

Die Ausbeute der MOFs wurde mit folgender Formel bestimmt, da das Produkt als Koordinationspolymer keine eindeutige molare Masse hat.

$$\text{Ausbeute [\%]} = \frac{m(\text{Produkt})}{m(\text{Linker}) + m(\text{Konnektor})} \cdot 100 \% \quad (9)$$

Für die Massen von Linker und Konnektor wurden die Synthese-Einwaagen verwendet. Die Masse des Produktes wurde durch Auswaage des MOFs nach Trocknung bei 120 °C bestimmt.

Anhand der errechneten Ausbeuten lassen sich erste Schlüsse über den Einfluss des Lösungsmittels und der Synthesetemperatur sowie des Linkers und Konnektors ziehen.

So kann der Einfluss des Lösungsmittels anhand der MOFs HPB-Al(1) (DMSO) und HPB-Al(2) (H₂O_{dest}) untersucht werden. Es zeigt sich hier, dass die Ausbeute bei der Synthese in DMSO höher ist (36 %), als bei der Synthese in destilliertem Wasser (24 %).

Der Unterschied kann teilweise auf den oben beschriebenen Wechsel der Zentrifuge zurückzuführen sein. In der Literatur wurde kein genereller Zusammenhang zwischen dem Lösungsmittel und der Ausbeute bei der MOF-Synthese gefunden. Um die Aussage, dass DMSO als Lösungsmittel zu höheren Ausbeuten führt, untermauern zu können, muss eine größere Anzahl von Versuchen durchgeführt werden, um eine breitere Basis für eine statistische Untersuchung zu haben. Bei der erneuten Synthese des MOFs HPB-Al(2) wird eine Ausbeute von 39 % erzielt, die sogar noch über der des MOFs mit DMSO als Lösungsmittel liegt. Daran lässt sich erkennen, dass die Ausbeuten stark schwanken und eine größere Anzahl an Versuchen für eine verlässliche Aussage bezüglich der Ausbeute nötig machen.

Bei der Bestimmung des Einflusses der Synthesetemperatur wird erneut beobachtet, dass für eine fundierte Einschätzung der Ausbeuten eine größere Anzahl an Versuchen nötig ist. Ein Vergleich der beiden bei 100 °C synthetisierten MOFs HPB-Al(2) und des bei Raumtemperatur synthetisierten MOFs HPB-Al(3) zeigt, dass die Ausbeuten der beiden Chargen von HPB-Al(2) wieder unter- und oberhalb der Ausbeute des Vergleichs-MOFs liegen (24 und 39 % gegen 33 %). Ein Vergleich der beiden mit p-PA-HPB und Eisen synthetisierten MOFs HPB-Fe(1) (Raumtemperatur) und HPB-Fe(2) (100 °C) zeigt eine höhere Ausbeute des bei Raumtemperatur synthetisierten MOFs.

Die Abhängigkeit zwischen Synthesetemperatur und Ausbeute ist aus der Literatur^[10] bekannt. Insbesondere bei einer Temperatur von 200 °C werden oft sehr geringe Ausbeute von unter 5 % erzielt.

Im Zusammenhang mit dem Austausch des Metall-Konnektors wird beobachtet, dass die MOFs mit Eisen immer eine höhere Ausbeute als die MOFs mit Aluminium haben und die MOFs mit Zirkonium immer eine höhere Ausbeute als die mit Zinn. Dies kann mit der Ladungsdichte der Metallionen zusammenhängen, denn Fe^{3+} hat eine niedrigere Ladungsdichte als Al^{3+} und Zr^{4+} hat eine niedrigere Ladungsdichte als Sn^{4+} . Nach dem HSAB-Konzept von Pearson (HSAB, engl. hard soft acid base) werden Kationen (Elektronenpaarakzeptoren) mit hoher Ladungsdichte als harte Lewis-Säuren und Kationen mit niedriger Ladungsdichte als weiche Lewis-Säuren bezeichnet. Ähnlich verhält es sich mit Anionen (Elektronenpaardonoren). Solche mit hoher Ladungsdichte werden harte Lewis-Basen genannt, solche mit niedriger Ladungsdichte sind weiche Lewis-Basen. Als eine Regel wurde erkannt, dass die stabilsten Verbindungen zwischen einer harten Säure und einer harten Base sowie zwischen einer weichen Säure und einer weichen Base entstehen, nicht aber zwischen gemischten Paaren^[39]. Dies kann auch eine Erklärung für die höhere Ausbeute der beiden weicheren Lewis-Säuren Fe^{3+} und Zr^{4+} sein, denn die deprotonierte Phosphonsäure ist eine weiche Lewis-Base. Aus der Literatur^[10] kann dieser Zusammenhang zwischen den Ausbeuten von MOFs mit Aluminium und Zirkonium nicht bestätigt werden.

Beim Vergleich der Ausbeuten der MOFs mit unterschiedlichen Linkern fällt auf, dass die Ausbeuten der MOFs mit p-PA-HPB als Linker im Mittel etwas höher sind als die mit p-PA-Adamantan. Ein deutlicherer Unterschied zeigt sich im Vergleich zu den in der Literatur^[10] beschriebenen MOFs mit p-PA-TPB als Linker. Der mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser bei 90 °C synthetisierte MOF „M14R11“ zeigt nur 12 % Ausbeute im Vergleich zu 21 % bei dem MOF Ada-Al und 24 % bei dem MOF HPB-Al(2). Auch der MOF „M15R11“ mit p-PA-TPB und Zirkonium ($\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$, 90 °C) zeigt nur die Hälfte der mit den anderen beiden Linkern erzielten Ausbeute (26 % statt 54 % bei Ada-Zr und 50 % bei HPB-Zr). Diese Varianz spricht entweder dafür, dass p-PA-TPB weniger stabile Verbindungen mit den Metallen bildet oder sie weist auf einen Syntheseparameter hin, der unbeabsichtigt verändert wurde.

3.4 Charakterisierung der MOFs

3.4.1 Bestimmung der Kristallinität mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Kristallinität der MOFs wurde mittels XRPD bestimmt. Die Spektren dieser Messungen entstehen durch Auftragung der Intensität der reflektierten Strahlung gegen deren Einfallswinkel 2θ (siehe **Abbildung 21**). Die Peaks des Spektrums entstehen also,

wenn bei einem bestimmten Einstrahlungswinkel die Röntgenstrahlen konstruktiv interferieren. Auf diese Weise kann aus dem Maximum des Peaks der Abstand der Gitterebenen errechnet werden, die für die Reflexion der Strahlung verantwortlich sind, indem der Wert für den Winkel am Maximum des Peaks in die Bragg'sche Gleichung (Formel 8) eingesetzt wird.

Dem Spektrum können nicht nur Informationen über die Lage der Peaks entnommen werden, auch die Form der Peaks lässt Rückschlüsse auf die Kristallinität des Materials zu. Breite Peaks entstehen bei einer geringen Reichweite der Kristallordnung. Je schmaler der Peak ist, desto weiter reicht die Ordnung^[49].

Schmale Peaks konnten nur bei einem MOF beobachtet werden: HPB-Al(2). Alle anderen zeigten nur breite Peaks oder waren vollständig amorph. In **Tabelle 5** sind die Winkel am Maximum der Peaks sowie die dazugehörigen Gitterabstände für alle MOFs außer HPB-Al(2) zusammengefasst. Da bei der Messung eine Kupferanode verwendet wurde, ist die Wellenlänge durch die CuK_α-Linie gegeben und beträgt 1,54 Å^[50]. Der Gitterabstand wurde beispielhaft für die Probe Ada-Al berechnet:

$$d = \frac{1,54 \text{ \AA}}{2 \cdot \sin(3,27)} = 13,5 \text{ \AA}$$

Tabelle 5: Zusammenfassung der Peaks in den Röntgenspektren der MOFs.

| Proben- bezeichnung | 1. Peak | | 2. Peak | | 3. Peak | | 4. Peak | |
|------------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Winkel | Abstand | Winkel | Abstand | Winkel | Abstand | Winkel | Abstand |
| | 2θ [°] | [Å] | 2θ [°] | [Å] | 2θ [°] | [Å] | 2θ [°] | [Å] |
| Ada-Al | 6,54 | 13,5 | - | - | - | - | - | - |
| Ada-Fe | Vollständig amorph | | | | | | | |
| Ada-Zr | 6,08 | 14,5 | - | - | - | - | - | - |
| Ada-Sn | 5,84 | 15,1 | - | - | - | - | - | - |
| HPB-Al(1) | 6,36 | 13,9 | 11,34 | 7,79 | 17,84 | 4,97 | 29,04 | 3,07 |
| HPB-Al(2)V2 | 6,04 | 14,6 | - | - | - | - | - | - |
| HPB-Al(3) | 6,10 | 14,5 | 11,74 | 7,53 | 18,64 | 4,75 | 28,8 | 3,10 |
| HPB-Fe(1) | 5,82 | 15,2 | - | - | - | - | - | - |
| HPB-Fe(2) | 5,42 | 16,3 | 10,90 | 8,12 | - | - | - | - |
| HPB-Zr | 5,68 | 15,5 | 10,88 | 8,12 | - | - | - | - |
| HPB-Sn | 3,00 | 28,65 | - | - | - | - | - | - |

Bei einem Blick auf die ersten Abstände fällt auf, dass alle in etwa den gleichen Wert haben. Der Wert von HPB-Sn ist das Doppelte der anderen Werte, es handelt sich hierbei also wahrscheinlich um den gleichen Abstand aber eine andere Ordnung. Diese

Beobachtung lässt den Schluss zu, dass es sich bei den beobachteten Abständen um die Abstände zwischen den Metallzentren der MOFs handelt. Die Spektren enthalten jedoch nicht genügend Informationen, um diese Theorie eindeutig beweisen zu können. Dafür spricht, dass die Abstände zwischen zwei Phosphonsäuregruppen bei beiden Linkern etwas niedriger sind, als die gemessenen Abstände. Die Abstände des Kristallgitters sind daher nicht die zweier Phosphoratome, wie in der Simulation (**Abbildung 29**) errechnet. Vielmehr werden die Röntgenstrahlen von den Metallzentren der MOFs reflektiert.

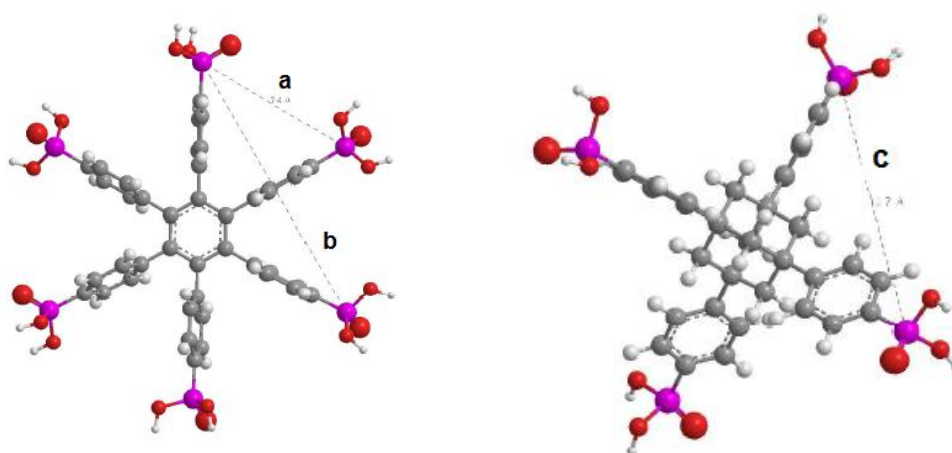


Abbildung 29: Chemische Strukturen von p-PA-HPB (links) und p-PA-Adamantan (rechts).

Darstellung mit *ChemDraw 3D molecular-mechanics force field calculations (MMFF94) energy minimization*. Der dargestellte Abstand bezieht sich jeweils auf die Phosphoratome. Der Abstand (a) zwischen zwei benachbarten Phosphoratomen in p-PA-HPB beträgt 7,4 Å, der Abstand zwischen dem ersten und dritten Phosphoratom (b) beträgt 12 Å. Der Abstand zwischen zwei Phosphoratomen in p-PA-Adamantan (c) beträgt 12,7 Å.

Die Annahme, dass der beobachtete Abstand der zwischen zwei Metallatomen und nicht zwischen zwei Phosphonsäuren ist, gründet sich darauf, dass der Kontrast im Röntgenspektrum mit zunehmender Ordnungszahl des Atoms, an dem die Streuung stattfindet, zunimmt. Das hat damit zu tun, dass Röntgenstrahlung vor allem von Elektronen gestreut wird und Elemente mit höherer Ordnungszahl eine größere Elektronenhülle haben^[51].

Bei einem Vergleich der Abstände bei verschiedenen MOFs fällt auf, dass die Abstände bei den MOFs mit p-PA-Adamantan als Linker kleiner sind, als die der MOFs mit p-PA-HPB als Linker. So ist der erste Abstand bei HPB-Zr 15,6 Å, der bei Ada-Zr dagegen nur 14,5 Å. Dasselbe Schema zeigt sich beim Vergleich von HPB-Al(3) und Ada-Al. HPB-Al(3) hat einen Gitterabstand von 14,5 Å, der Gitterabstand von Ada-Al beträgt nur 13,5 Å.

Diese Beobachtung steht scheinbar im Widerspruch zu dem mit *ChemDraw* errechneten Abstand der Phosphonsäuregruppen. Der ist bei dem Adamantan-Derivat **5** etwas größer

als bei dem Hexaphenylbenzol-Derivat **4**. Es muss an dieser Stelle jedoch mit einbezogen werden, dass die MOFs mit p-PA-Adamantan eine andere Kristallgeometrie ausbilden, als die MOFs mit p-PA-HPB, denn die Koordinationsgeometrie von p-PA-Adamantan ist tetraedrisch, während die von p-PA-HPB hexagonal ist. Die Metallatome sind also im dreidimensionalen Raum anders angeordnet, wodurch der Eindruck kürzerer Bindungslängen entsteht.

Der Vergleich der MOFs Ada-Al und Ada-Zr zeigt einen geringeren Gitterabstand für den MOF mit Aluminium. Diese Beobachtung kann auch bei den MOFs mit p-PA-HPB gemacht werden. Hier hat auch HPB-Al(3) einen geringeren Gitterabstand als HPB-Zr. Eine Erklärung dafür ist, dass der Ionenradius von Al^{3+} mit $0,5 \text{ \AA}$ geringer ist, als der von Zr^{4+} mit $0,8 \text{ \AA}$ ^[52].

Der einzige hergestellte MOF, dessen Kristallinität sich über einen größeren Bereich als nur wenige Moleküle erstreckt, ist HPB-Al(2).

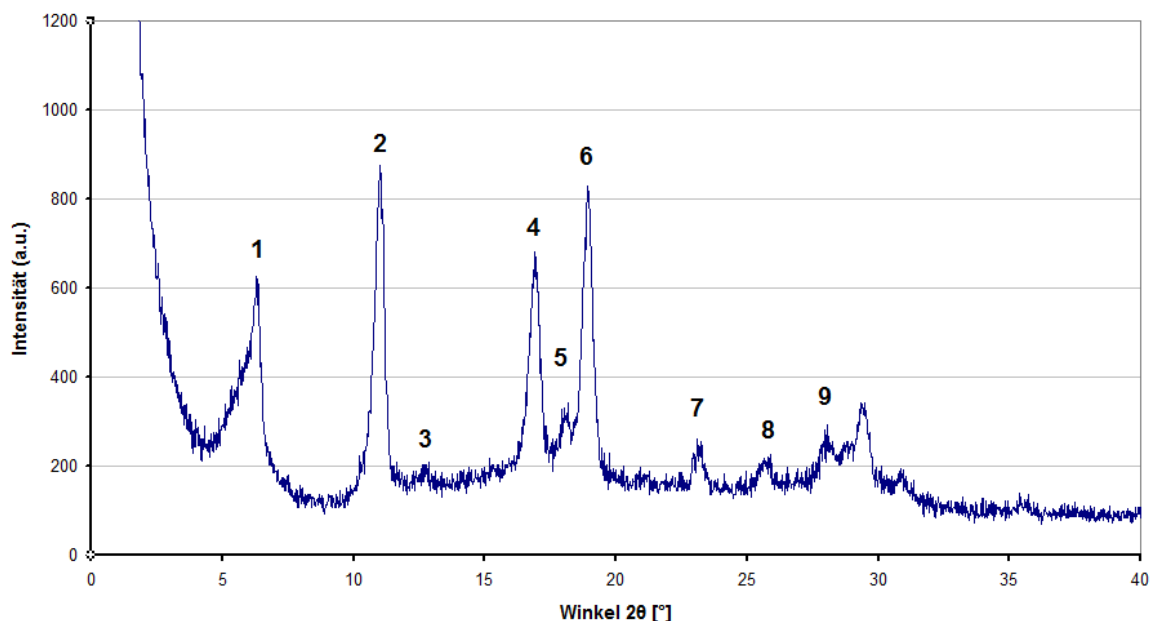


Abbildung 30: XRPD-Spektrum des MOFs HPB-Al(2).

Die Auswertung der Peaks ergibt folgende Werte:

Tabelle 6: Auswertung der Peaks im XRPD-Spektrum des MOFs HPB-Al(2)

| Peak Nr. | Winkel 2θ [°] | Abstand [Å] | Interpretation der Peaks |
|----------|----------------------|-------------|--------------------------|
| 1 | 6,32 | 14,0 | a |
| 2 | 11,02 | 8,02 | $d_{(1,1,0)}$ |
| 3 | 12,86 | 6,88 | 2a |
| 4 | 16,96 | 5,22 | $d_{(2,1,0)}$ |
| 5 | 18,18 | 4,87 | c |
| 6 | 18,98 | 4,67 | 3a |
| 7 | 23,28 | 3,82 | $d_{(3,1,0)}$ |
| 8 | 25,82 | 3,45 | 4a |
| 9 | 28,06 | 3,18 | $d_{(3,2,0)}$ |

Es wird angenommen, dass dem MOF HPB-Al(2) ein hexagonales Kristallgitter zu Grunde liegt, wie es in **Abbildung 31** schematisch dargestellt ist.

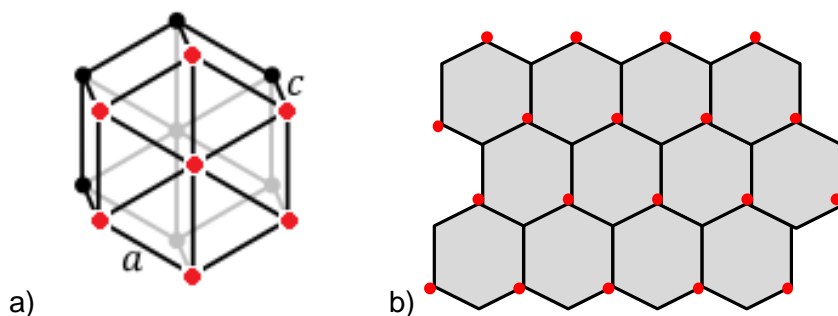


Abbildung 31: Darstellung einer hexagonalen Gitterzelle^[53].

Die roten Punkte in beschreiben die Metallzentren im MOF. Die schwarzen Sechsecke in b) stehen für die p-PA-HPB-Einheiten.

Die beobachteten Spiegelebenen des Kristalls sind nicht nur Vielfache der Abstände a und c in **Abbildung 31a**. Auch Ebenen, die durch Verbindungslinien von nicht direkt nebeneinander liegenden Gitterpunkten entstehen, können beobachtet werden. Um diese zu errechnen, bedient man sich eines dreidimensionalen Koordinatensystems, in dessen Ursprung ein Gitterpunkt liegt. Von diesem Gitterpunkt aus gehen Vektoren zu den benachbarten Gitterpunkten. Der Betrag dieser Vektoren bezeichnet Vielfache der Gitterkonstanten a, b und c. Da das hexagonale Kristallgitter symmetrisch ist, gilt $a = b$. Die Lage jedes Gitterpunktes kann auf diese Weise durch das Verhältnis der Achsenabschnitte $ma : nb : pc$ angegeben werden. m, n und p sind Vielfache von a, b und c und nach dem Rationalitätsgesetz als ganze Zahlen definiert. Die Kristallebenen werden

mit den Reziprokwerten $\frac{1}{m}a:\frac{1}{n}b:\frac{1}{p}c$ gekennzeichnet. Eine andere Schreibweise der

Reziprokwerte sind die Miller-Indizes (hkl). h steht dabei für $\frac{1}{m}$, k für $\frac{1}{n}$ und l für $\frac{1}{p}$. Sie

sind in **Abbildung 32** in eckigen Klammern angegeben. Da diese Zeichnung nur zwei Raumrichtungen darstellt, entfällt die c-Richtung. l ist daher 0^[39].

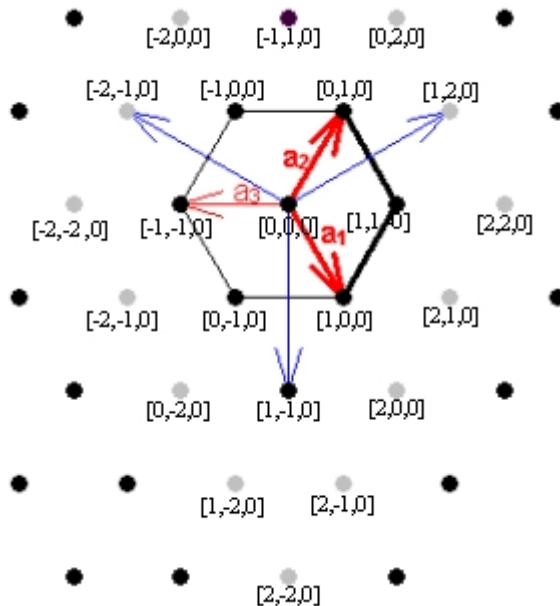


Abbildung 32: Darstellung der Kristallfläche eines hexagonalen Kristalls mit den Vektoren und Miller'schen Indizes (in eckigen Klammern), die zur Berechnung der Abstände der Netzebenen benötigt werden^[53].

Die Seitenlänge a des hexagonalen Gitters ist in **Abbildung 32** als Vektor dargestellt und ermöglicht so die Berechnung der Abstände der Netzebenen $d_{(h,k,l)}$.

Die Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 spannen einen Winkel von 60° auf, sodass gilt:

$$\vec{a}_2 = \begin{pmatrix} \cos(30^\circ) \\ \sin(30^\circ) \end{pmatrix} \text{ und } \vec{a}_1 = \begin{pmatrix} \cos(30^\circ) \\ -\sin(30^\circ) \end{pmatrix}$$

Die Abstände der Netzebenen können nun mit Hilfe der quadratischen Form der Bragg-Gleichung berechnet werden, was hier am Beispiel des Abstandes zwischen $[0,0,0]$ und $[1,1,0]$ demonstriert wird:

$$d_{(h,k,l)} = \frac{a}{\text{Betrag des Vektors}}$$

$$d_{(1,1,0)} = \frac{a}{\left| \begin{pmatrix} \cos(30^\circ) \\ \sin(30^\circ) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos(30^\circ) \\ -\sin(30^\circ) \end{pmatrix} \right|}$$

$$= \frac{a}{\left| \begin{pmatrix} \cos(30^\circ) + \cos(30^\circ) \\ \sin(30^\circ) - \sin(30^\circ) \end{pmatrix} \right|}$$

$$= \frac{a}{\left| \begin{pmatrix} 1,73 \\ 0 \end{pmatrix} \right|}$$

$$= \frac{a}{\sqrt{1,73^2 + 0^2}}$$

$$= \frac{a}{1,73}$$

Die Berechnung stimmt mit den aus dem Spektrum berechneten Gitterabständen der ersten beiden Peaks überein. Wenn $14,0 = a$ ist, dann ist $d_{(1,1,0)} = \frac{14,0 \text{ \AA}}{1,73} = 8,09 \text{ \AA}$. Aus

dem zweiten Peak kann ein Abstand von $8,02 \text{ \AA}$ errechnet werden. Dies stimmt in erster Näherung mit dem über die Vektoren errechneten Wert überein.

Weiterhin können die Peaks für $d_{(2,1,0)}$, $d_{(3,1,0)}$ und $d_{(3,2,0)}$ im Spektrum beobachtet werden. Die Berechnung mit Hilfe der Vektoren ergibt:

$$d_{(2,1,0)} = \frac{a}{\sqrt{7}} = 5,29 \text{ \AA}$$

$$d_{(3,1,0)} = \frac{a}{\sqrt{13}} = 3,88 \text{ \AA}$$

$$d_{(3,2,0)} = \frac{a}{\sqrt{19}} = 3,21 \text{ \AA}$$

Im Spektrum können die entsprechenden Peaks bei $5,22 \text{ \AA}$; $3,82 \text{ \AA}$ und $3,18 \text{ \AA}$ beobachtet werden, was auch als identisch angenommen werden kann.

Die Peaks 3 ($6,88 \text{ \AA}$), 6 ($4,67 \text{ \AA}$) und 8 ($3,45 \text{ \AA}$) können als Vielfache von Peak 1 interpretiert werden und repräsentieren die 2., 3. und 4. Ordnung von Peak 1.

Der erste Peak, der nicht in dieses Schema passt, ist Nr. 5. Es ist wahrscheinlich, dass er für den Abstand c (siehe **Abbildung 31a**) steht.

Der Versuch, auch die Peaks der MOFs HPB-Al(1) und HPB-Al(3) nach diesem Schema zu interpretieren, schlägt fehl. So liegt das Maximum des ersten Peaks von L1K1(1) bei 13,9 Å, das Maximum des zweiten Peaks bei 7,79 Å. Interpretiert man den zweiten Peak als einen Peak zweiter Ordnung des ersten, müsste er bei 6,95 Å liegen; interpretiert man ihn als $d_{(1,1,0)}$ müsste er bei 8,03 Å liegen. Auch der 3. und 4. Peak können weder eindeutig als Vielfache des ersten, noch als die Gitterebenen nicht benachbarter Gitterpunkte verstanden werden. Bei der Auswertung des Spektrums des MOFs HPB-Al(3) treten die gleichen Probleme auf. Der Grund dafür ist, dass die Kristallstruktur dieser MOFs eine geringe Reichweite hat und so zwar Reflexe entstehen, der Kristall aber kein eindeutig hexagonales Kristallgitter enthält.

Der MOF „M14R11“ aus der Literatur^[10] mit p-PA-TPB als Linker und Aluminium als Konnektor weist mit 13,6 Å einen kleineren ersten Abstand a als HPB-Al(2) auf. Dies wurde so zunächst nicht erwartet, denn die Phosphoratome haben in p-PA-TPB einen größeren Abstand (12,96 Å) als in p-PA-HPB (12,0 Å). Die Gitterstruktur ist bei beiden MOFs hexagonal. Der größere Gitterabstand von HPB-Al(2) kommt daher wahrscheinlich durch die sterische Hinderung der zusätzlichen Phosphonatophenylgruppen zu Stande, die die Gitterzelle des p-PA-HPB-MOFs aufweiten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass nur aus Aluminium und p-PA-HPB ein kristalliner MOF erhalten wurde. Obwohl Eisen die gleiche Wertigkeit wie Aluminium hat, führt es nicht zu kristallinen MOFs. Bei den MOFs mit vierwertigen Metallen konnte selbst in den Fällen, in denen Linker und Konnektor die gleiche Wertigkeit hatten, keine Kristallinität beobachtet werden.

3.4.2 Bestimmung der Bindungsverhältnisse mittels Infrarot-Spektroskopie

Mittels IR-Spektroskopie wurde untersucht, in wie weit die Phosphonsäuren durch die Bindung an Metall-Ionen abgesättigt sind.

Alle Proben wurden im Absorptionsmodus vermessen und die Ergebnisse anschließend in Transmissionsdaten umgerechnet. Die Linker wurden ebenso vermessen wie die MOFs, um Veränderungen in den Bindungsverhältnissen deutlicher zu erkennen. Bei p-PA-Adamantan können alle charakteristischen Banden der Phosphonatgruppe deutlich beobachtet werden (siehe **Abbildung 33**). Drei kleine, nahe beieinander liegende Peaks bei 2850 cm^{-1} weisen auf freie OH-Gruppen am Phosphor hin. Eine Bande bei 1396 cm^{-1} entsteht durch die Valenzschwingung der P-Phenyl-Bindung und ein Peak bei 1134 cm^{-1} steht für die P=O-Schwingung^[42]. Alle diese Banden sind auch bei den MOFs zu sehen.

Grund für das Bestehenbleiben der Peaks ist, dass pro Phosphonsäure nur ein Metall-Ion eingesetzt wurde und somit eine der beiden OH-Gruppen frei ist. Ebenso bleibt die P=O-Doppelbindung erhalten.

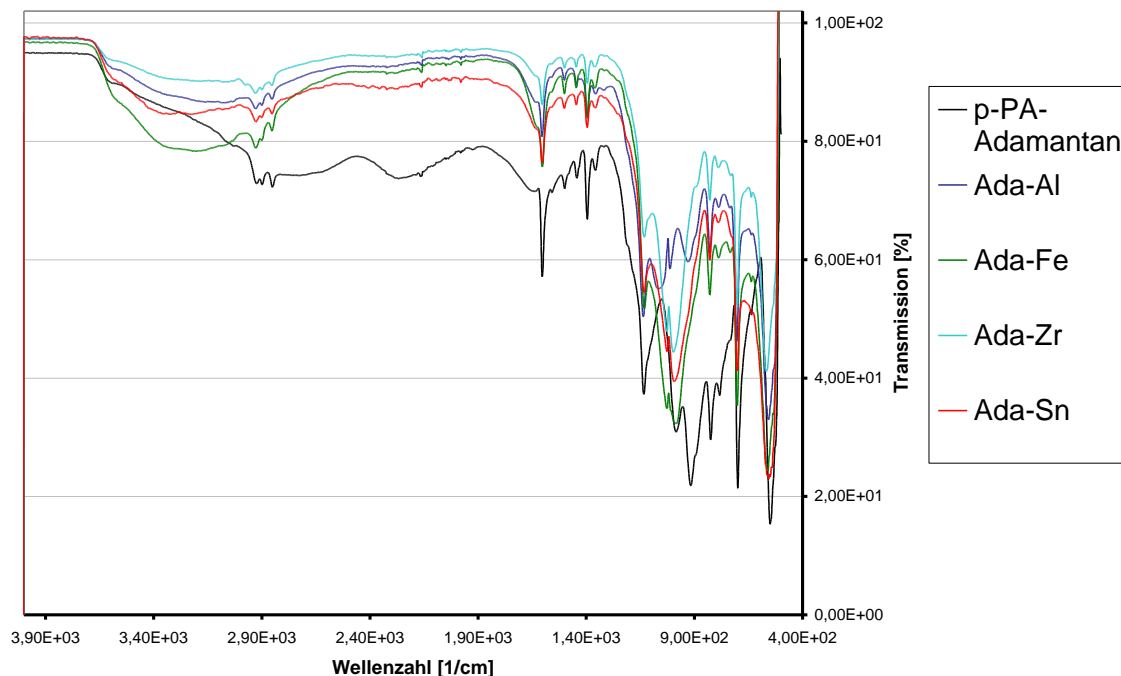


Abbildung 33: FTIR-Spektren der p-PA-Adamantan-MOFs.

Ähnlich verhält es sich bei den Messungen von p-PA-HPB und den damit hergestellten MOFs. Im Linker ist die P-Phenyl-Bande bei 1392 cm^{-1} deutlich zu erkennen (siehe **Abbildung 34**). Die P=O-Schwingung wird von anderen Peaks überlagert, sodass nicht genau festgestellt werden kann, welche der Banden für diese Schwingung steht.

Die P-OH-Schwingung ist nicht so deutlich ausgeprägt wie bei p-PA-Adamantan und erstreckt sich über einen breiten Peak, dessen Minimum bei einer Wellenzahl von 2717 cm^{-1} liegt. Dieser Peak steht für die P-OH-Valenzschwingung und kann aus den oben genannten Gründen bei allen MOFs dieses Ausgangsmaterials beobachtet werden. Auch die P=O-Schwingung bleibt erhalten.

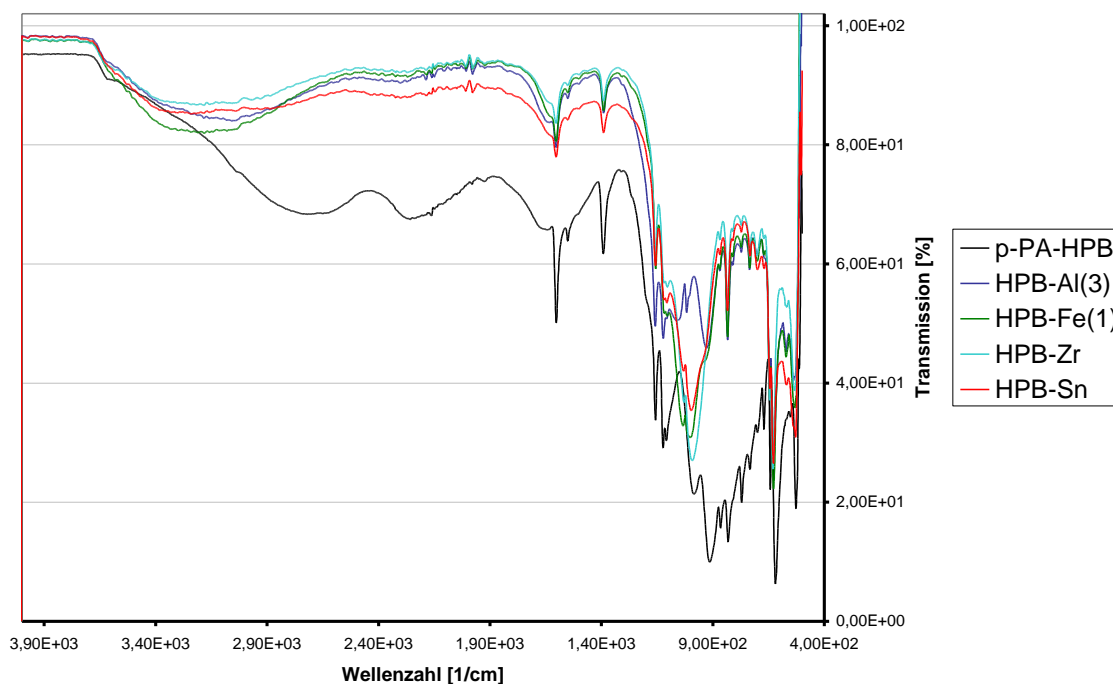


Abbildung 34: FTIR-Spektrum der p-PA-HPB-MOFs.

Die Spektren aller MOFs unterscheiden sich von dem des jeweiligen Linkers vor allem im Fingerprintbereich. Diese Beobachtung deckt sich mit der Angabe der P-O-Metall-Schwingung in Form eines breiten Peaks bei 1000 cm^{-1} in der Literatur^[43]. Unklar bleibt in diesem Zusammenhang, warum beide Linker eine größere Absorption in diesem Bereich zeigen, als die MOFs, in denen P-O-Metallbindungen vorhanden sind. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Linker in diesem Bereich Gerüstschwingungen zeigen, die mit den P-O-Metall-Schwingungen der MOFs destruktiv interferieren und so auf dem Spektrum nicht mehr zu sehen sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die veränderten Bindungsverhältnisse in MOFs mit IR-Spektroskopie nachweisbar sind. Der Unterschied zwischen freiem Linker und MOF zeigt sich in dem Wellenzahlbereich von $800 - 1200\text{ cm}^{-1}$, wo die MOFs deutlich weniger Strahlung absorbieren als die freien Linker.

3.4.3 Bestimmung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrischer Analyse

Die TGA dient dazu, die thermische Stabilität der MOFs zu überprüfen um Empfehlungen für deren Anwendung in Katalyseprozessen geben zu können. Es wurden von jedem MOF zwei Messungen durchgeführt: eine in Luft- und eine in Stickstoffatmosphäre. Dadurch können Aussagen über die Temperaturstabilität in oxidierender und

nichtoxidierender Umgebung gemacht werden. Alle MOFs wurden hinsichtlich des Lösungsmittels und der Synthesetemperatur sowie der verschiedenen Linker und Konnektoren miteinander verglichen.

Um den Effekt des Lösungsmittels auf die thermische Stabilität der MOFs zu ermitteln, wurden die MOFs HPB-Al(1) (in DMSO synthetisiert) und HPB-Al(2) (in destilliertem Wasser synthetisiert) miteinander verglichen.

Zwischen den beiden Proben kann bei der Messung in Luftatmosphäre kein auffälliger Unterschied beobachtet werden. Beide verlieren zunächst 11 % ihrer Masse. Dieser Masseverlust ist bei etwa 100 °C abgeschlossen (blaue Kurven in **Abbildung 35**). Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um entweichendes Wasser, das zuvor von der Probe aus der Umgebungsluft aufgenommen wurde. Ab etwa 500 °C werden die Proben noch einmal um circa 1 % schwerer, bevor die Masse ab 540 °C rapide abnimmt. Die Zunahme der Masse kommt durch die Reaktion der Probe mit der Luft, speziell des Sauerstoffes, zu Stande. Dabei bilden sich Oxide und die Probe wird durch den zusätzlich gebundenen Sauerstoff schwerer. Bei 540 °C zersetzen sich die Proben.

Das thermische Verhalten der beiden Proben unter Stickstoffatmosphäre unterscheidet sich sowohl hinsichtlich des Masseverlusts wie der Zersetzungstemperatur (rote Kurven in **Abbildung 35**). Der in DMSO synthetisierte MOF zeigt unter Stickstoffatmosphäre einen nur wenig flacheren Verlauf der Kurve als unter Luftatmosphäre. Es kann gesagt werden, dass HPB-Al(1) unter oxidierenden und nichtoxidierenden Bedingungen gleich stabil ist. Die Oxidbildung vor dem Zersetzungspunkt in Luftatmosphäre kann zu Ausbeuteverlusten führen, wenn der MOF unter diesen Bedingungen als Katalysator oder Katalysatorgerüst verwendet wird. Seine strukturelle Integrität ist an diesem Punkt auch nicht mehr gegeben und er wird mechanisch instabil.

Bei dem in destilliertem Wasser synthetisierten MOF HPB-Al(2) kann bei der Messung in Stickstoff keine Zersetzungstemperatur festgestellt werden. Der Masseverlust erfolgt in drei flachen Stufen. Zwischen 200 und 740 °C verliert der MOF nur 7 % seiner Masse. Damit ist er unter diesen Bedingungen stabiler als der in DMSO synthetisierte MOF. HPB-Al(2) kann unter nichtoxidierenden Bedingungen bis zu 740 °C in Katalyseprozessen eingesetzt werden.

Die Unterschiede zwischen den beiden Proben sind wahrscheinlich auf eine andere Struktur der Bindungen zurückzuführen, die entsteht, weil DMSO die Wirkung eines Templats bei der Synthese erfüllt, während ein Wassermolekül zu klein ist, um die Anordnung der Bindungen zu beeinflussen.

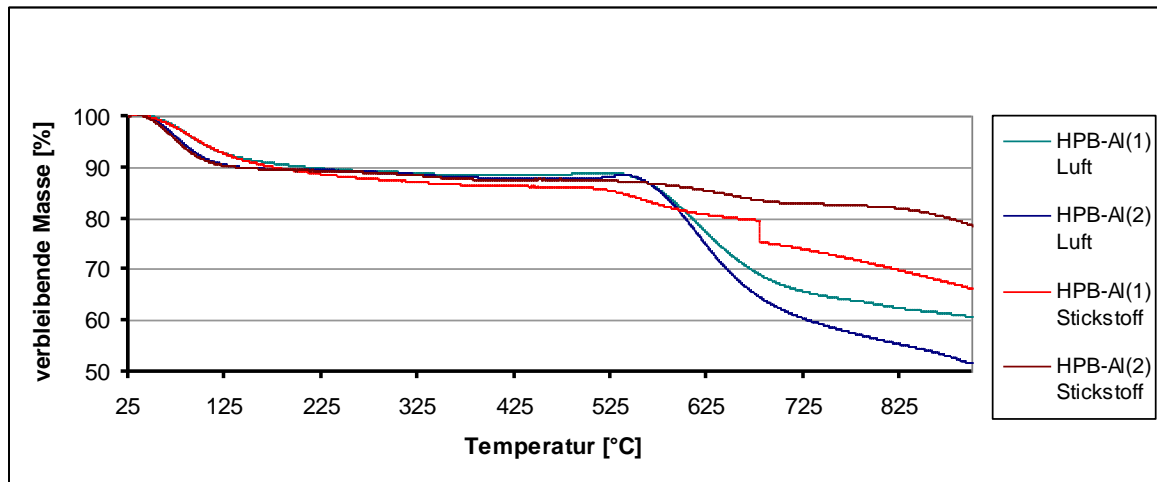


Abbildung 35: Vergleich der MOFs HPB-Al(1) und HPB-Al(2) unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre

Zur Bestimmung des Einflusses der Synthesetemperatur auf die thermische Stabilität der MOFs wurden HPB-Al(2) (bei 100 °C synthetisiert) und HPB-Al(3) (bei Raumtemperatur synthetisiert) miteinander verglichen. Die TGA zeigt keine signifikanten Unterschiede im Verlauf der Masseabnahmekurven der beiden Proben. Unter Luftatmosphäre zeigen beide Proben Oxidbildung kurz vor der Zersetzungstemperatur bei 550 °C. Danach nimmt die Masse rapide ab (blaue Kurven in **Abbildung 36**).

Die Messung unter Stickstoffatmosphäre ergibt für beide Proben eine Masseabnahme in 3 Schritten, die Schritte erfolgen auch bei ähnlichen Temperaturen (unter 150 °C, von 200 bis 400 °C, von 500 bis 700 °C, über 750 °C). Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die thermische Stabilität der MOFs kann daher als vernachlässigbar betrachtet werden. Der Eindruck, dass MOF HPB-Al(2) stabiler ist, weil die dunkelblaue und dunkelrote Kurve in dem Diagramm über der Hellblauen und Hellroten liegt, entsteht weil der MOF trockener war als HPB-Al(3) und daher zu Beginn der Messung weniger Masse verlor.

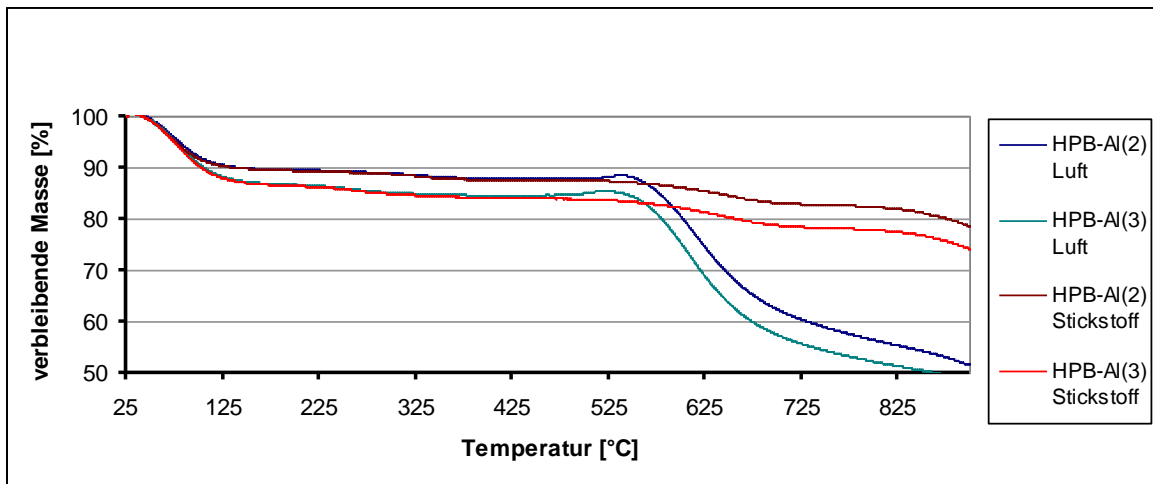


Abbildung 36: Vergleich der MOFs HPB-Al(2) und HPB-Al(3) unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre

Um den Einfluss des Konnektors auf die thermische Stabilität der MOFs zu ermitteln, wurden jeweils vier Proben mit gleichem Linker aber unterschiedlichen Konnektoren miteinander verglichen.

Die TGA ergibt bei der Messung in Luftatmosphäre (siehe **Abbildung 37** oben) sehr unterschiedliche Zersetzungspunkte der MOFs mit p-PA-Adamantan als Linker. Der MOF mit Eisen ist der Instabilste unter diesen Bedingungen.

Bei der Messung in Stickstoffatmosphäre zeigen alle MOFs eine Zersetzungstemperatur von 430 °C (siehe **Abbildung 37** unten). Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Masse der MOFs mit dreiwertigen Konnektoren deutlich stärker ab als die der MOFs mit vierwertigen Konnektoren. So verliert Ada-Al 29 % seiner Masse nach dem Zersetzungspunkt und Ada-Fe 28 %, während Ada-Zr und Ada-Sn nur 17, beziehungsweise 14 % ihrer Masse verlieren. Es kann daraus geschlossen werden, dass die dreiwertigen Konnektoren mit dem vierwertigen Linker p-PA-Adamantan weniger stabile Gerüste bilden. Durch die unterschiedlichen Wertigkeiten entstehen Fehlstellen im Material, die die Zersetzung beschleunigen. Am stabilsten unter Stickstoff wie unter Luft ist der MOF mit Zinn.

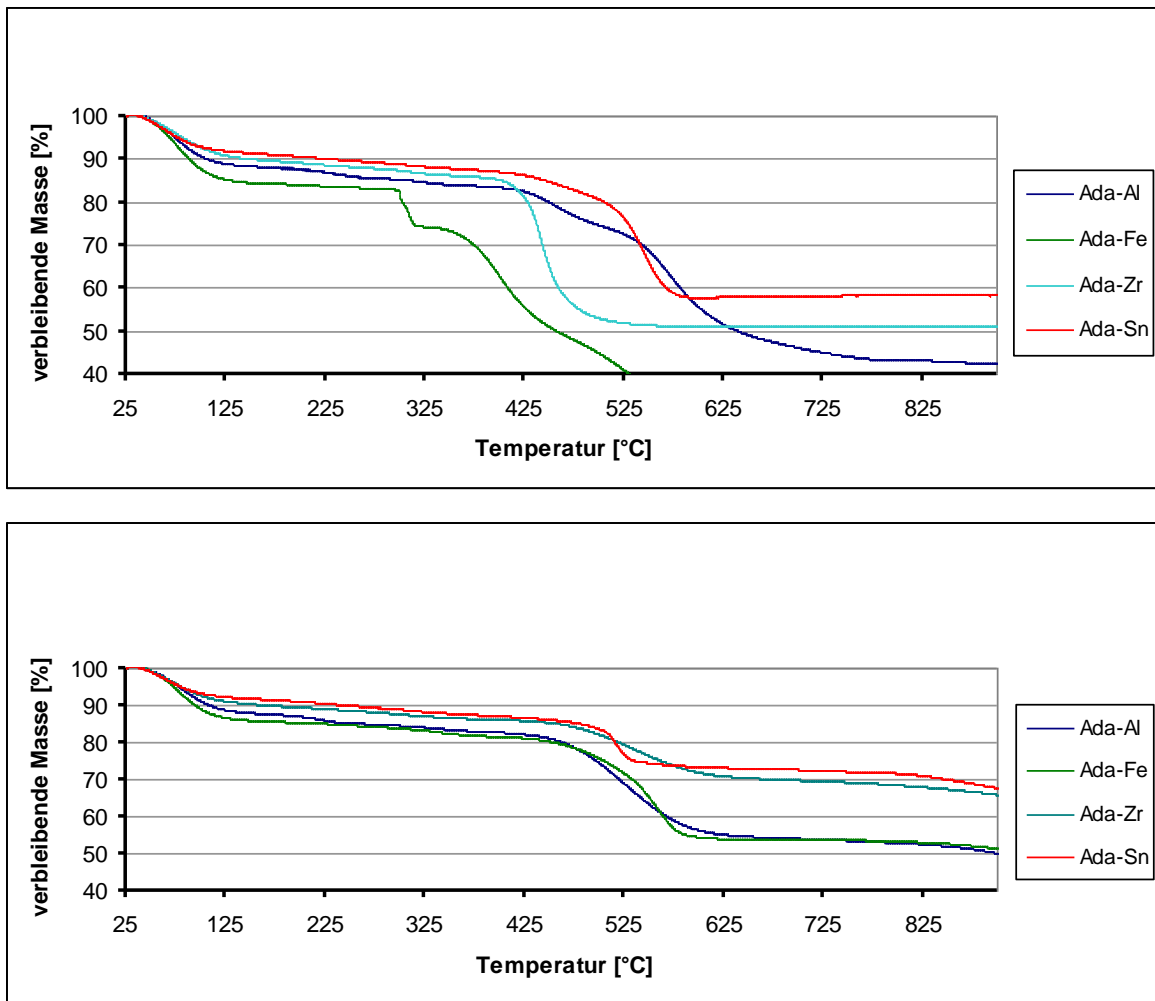


Abbildung 37: Vergleich der MOFs mit p-PA-Adamantan unter Luftatmosphäre (oben) und unter Stickstoffatmosphäre (unten).

Die MOFs mit p-PA-HPB als Linker zeigen unter Luftatmosphäre Zersetzungstemperaturen zwischen 400 und 550 °C. Es bestätigt sich der schon bei den MOFs mit p-PA-Adamantan beobachtete Trend, dass sich MOFs mit Eisen unter Luftatmosphäre schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zersetzen (siehe **Abbildung 38** oben). Auch die Beobachtung, dass MOFs mit Zinn unter oxidierenden wie nichtoxidierenden Bedingungen vergleichsweise temperaturstabil sind, wird bestätigt.

Die bei den MOFs mit p-PA-Adamantan beobachtete höhere Stabilität von MOFs, deren Linker und Konnektor die gleiche Wertigkeit haben, kann für die MOFs mit p-PA-HPB nicht bestätigt werden. Hier korreliert die Wertigkeit der Konnektoren weniger stark mit deren thermischer Stabilität. Im Gegensatz zu den MOFs mit p-PA-Adamantan, zeigt hier der MOF mit Aluminium gute Temperaturstabilität. Bei der Messung in Luft ist dieser MOF mit einer Zersetzungstemperatur von 530 °C der thermisch Stabilste. Bei der Messung in Stickstoff zeigt er zwischen 100 und 850 °C nur einen Masseverlust von 8 % und kann

daher bis 800 °C als Katalysator oder Katalysatorgerüst eingesetzt werden. Das unterschiedliche thermische Verhalten des Aluminium-MOFs mit den unterschiedlichen Linkern ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei HPB-Al(3) die Bindungsgeometrien des sechswertigen Linkers und des dreiwertigen Konnektors besser zueinander passen und daher stabilere Bindungen zu Stande kommen.

Auf einen genaueren Vergleich der thermischen Stabilität der MOFs mit verschiedenen Linkern muss an dieser Stelle verzichtet werden, da die MOFs mit p-PA-Adamantan in DMSO, beziehungsweise einem DMSO-Wasser-Gemisch synthetisiert wurden, während für die MOFs mit p-PA-HPB destilliertes Wasser als Lösungsmittel verwendet wurde. Aus diesem Grund kann besonders über die Stabilität der MOFs unter Stickstoffatmosphäre keine Aussage gemacht werden, denn es kann nicht genau gesagt werden, ob die größere thermische Stabilität der MOFs mit p-PA-HPB unter Stickstoffatmosphäre auf einen Wechsel des Linkers oder des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Wie oben schon gezeigt, führt eine Synthese in destilliertem Wasser zu einer größeren thermischen Stabilität der MOFs unter nichtoxidierenden Bedingungen.

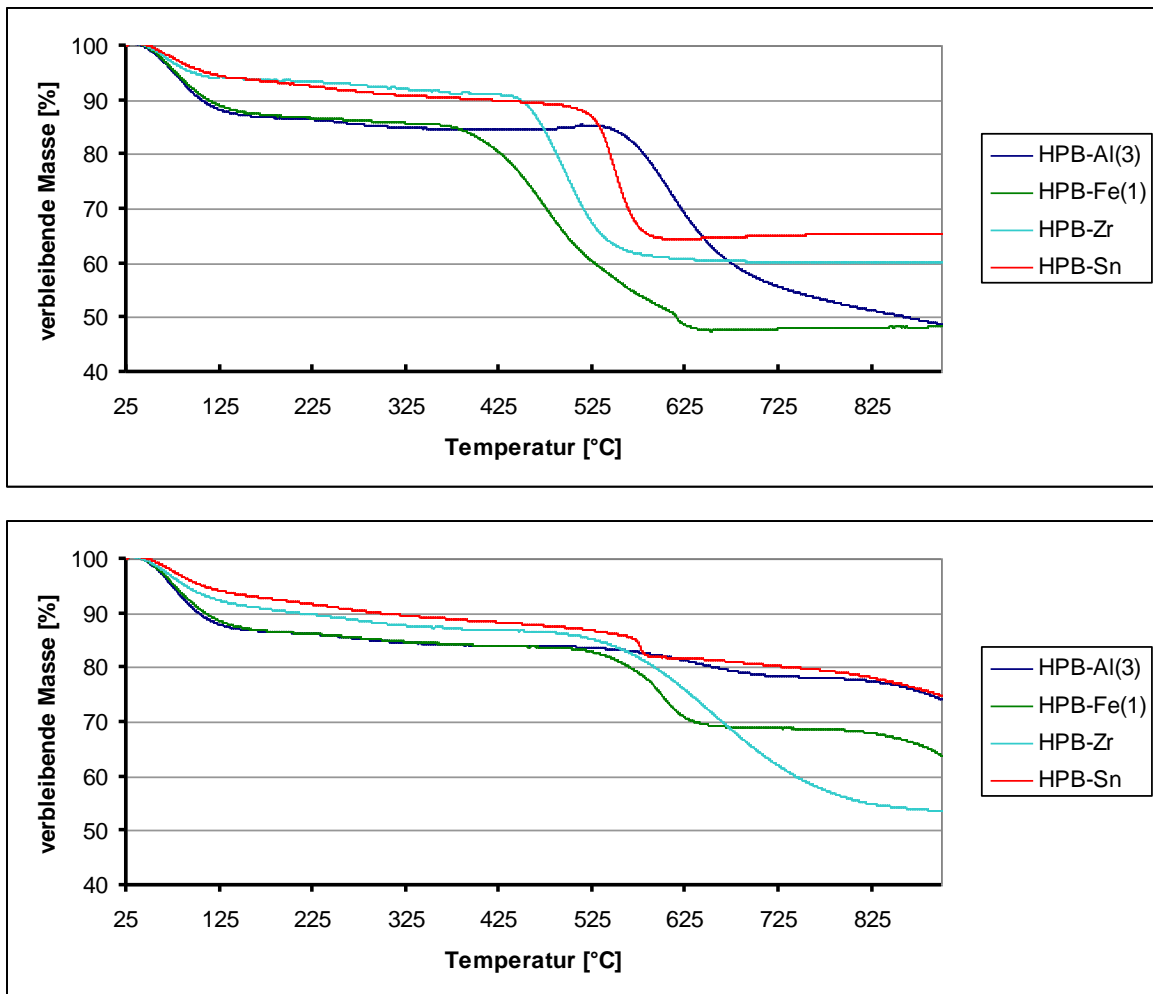


Abbildung 38: Vergleich der MOFs mit p-PA-HPB unter Luftatmosphäre (oben) und unter Stickstoffatmosphäre (unten).

Insgesamt kann die Aussagekraft der thermischen Analyse noch verbessert werden, wenn die Heizrate verlangsamt wird. So können die Temperaturen bei dem Verlust von Kristallwasser oder Kondensationswasser besser bestimmt werden. Die Zersetzungstemperatur wird wahrscheinlich weiterhin ein Zersetzungsbereich bleiben, da die MOFs als polymere Materialien einen weniger definierten Aufbau als molekulare Reinstoffe haben.

Als Fazit kann aus der TGA gezogen werden, dass die Zersetzungspunkte der MOFs unter Luftatmosphäre zwischen 300 und 520 °C und unter Stickstoffatmosphäre zwischen 400 und 800 °C liegen. Die Synthese von MOFs in destilliertem Wasser führt zu thermisch stabileren Verbindungen unter nichtoxidativen Bedingungen. Bei dem Linker p-PA-Adamantan kann beobachtet werden, dass MOFs mit einem dreiwertigen Konnektor nach dem Zersetzungspunkt stärker zerfallen als jene mit einem vierwertigen Konnektor. Insgesamt sind MOFs mit Zinn am stabilsten.

3.4.4 Protonenleitfähigkeit des MOFs HPB-Al(2)

Die Protonenleitfähigkeit des kristallinen MOFs HPB-Al(2) wurde bei Temperaturen zwischen 100 und 180 °C unter 1 bar Wasserdampfatmosfera gemessen. Es wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Verantwortlich dafür ist, dass die relative Luftfeuchtigkeit einer Atmosphäre mit 1 bar Wasserdampf ab 100 °C kontinuierlich sinkt (siehe **Abbildung 27**). Die Protonenleitfähigkeit kommt bei dieser Probe also nicht dadurch zu Stande, dass die Protonen von einer Phosphonsäure zur nächsten springen (Grotthuss-Mechanismus). Die freien, nicht an ein Aluminium-Ion gebundenen Phosphonsäuren sind dafür zu weit voneinander entfernt. Protonen wandern stattdessen mit dem Wasser, das sich in die Gerüststruktur des MOFs einlagert (Träger-Mechanismus). Nimmt die Menge dieses Wassers ab, weil die Luft bei steigender Temperatur trockener wird, sinkt auch die Leitfähigkeit.

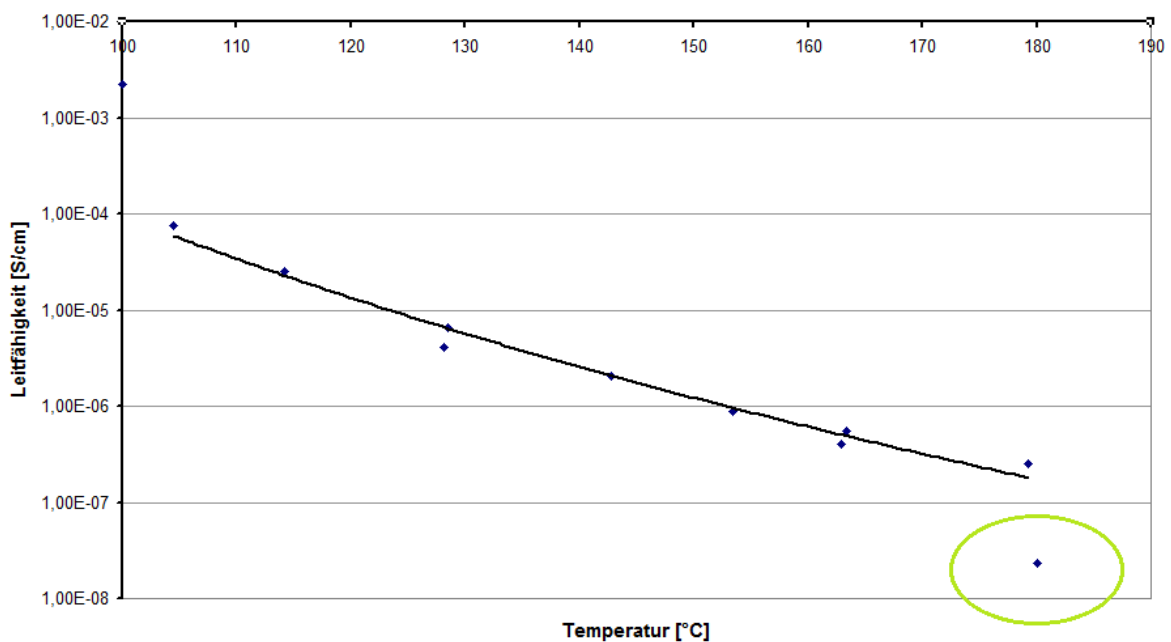


Abbildung 39: Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für den MOF HPB-Al(2). Der grün umkreiste Wert wurde nach Absenkung der absoluten Luftfeuchtigkeit gemessen.

Nachdem bei 180 °C die Wasserdampfunguhr unterbrochen wurde, nahm die Leitfähigkeit stark ab. Dieser Effekt wurde umso stärker, je länger die Probe diesen Bedingungen ausgesetzt war (grün umkreister Datenpunkt in **Abbildung 39**). Daran lässt sich erkennen, dass der trockene MOF ein Isolator ist und weder die freien Phosphonsäuren Protonen leiten, noch eine Elektronenleitung durch überschüssiges Aluminium zu Stande kommt.

Um den MOF als Protonenleiter nutzen zu können, muss er dotiert werden. Dies kann entweder durch Phosphorsäure oder durch einen Protonendonator wie Imidazol oder Benzimidazol erfolgen. Die freien Moleküle würden in einem MOF mit p-PA-HPB wie HPB-Al(2) besser gebunden, als in einem MOF wie dem mit p-PA-TPB und Aluminium, weil dieser keine freien Phosphonsäuren enthält, die die freien Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen binden und so ein Auswaschen verzögern. Das Dotieren eines MOFs mit Phosphonsäure hätte gegenüber des $\text{PBI} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ den Vorteil, dass der MOF mechanisch stabiler ist.

4. Experimenteller Teil

4.1 Liste der verwendeten Chemikalien

| | |
|---|---|
| Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen | (Acros Organics; 97 %) |
| Toluol _{anhydrous} | (Acros Organics; 99,8 %; Extra Dry) |
| Diethylphosphit | (Aldrich; 98 %) |
| Triethylamin | (Fluka; >= 99,5 %) |
| Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) | (Aldrich; 99 %) |
| Dioxan | (Riedel – de Haen, 99,5 % puriss. p. a., stabilisiert) |
| Dikobaltoctacarbonyl | (Acros organics, 95 %, stabilisiert) |
| Bromtrimethylsilan | (Acros Organics; 98 %) |
| Methanol | (Fisher Scientific; HPLC grade) |
| Dichlormethan | (BDH Prolabo, for HPLC, stabilized with 2-methyl-2-buten) |

4.2 Liste der verwendeten Geräte

Tabelle 7: Liste der verwendeten Geräte

| | |
|---|---|
| Felddesorptions-Massenspektrometer (FD-MS): | VG Instruments ZAB 2-SE-FPD Spektrometer (Felddesorptionsmassenspektrometer) |
| NMR-Spektroskop: | Bruker DPX 250, Bruker AMX 300, Bruker DRX 500, Bruker DRX 700 (Das deuterierte Solvent wurde als interner Standard verwendet: CD ₂ Cl ₂ (δH = 5,32 ppm; δC = 54,00 ppm), DMSO (δH = 2,50 ppm; δC = 39,51 ppm). Bei der Messung von ³¹ P-Kernen wurde Phosphorsäure als externer Standard verwendet. |
| XRPD-Spektroskop: | Phillips PW 1820 mit einer Cu-Anode |
| FTIR-Spektroskop: | Nicolet 730 FTIR-Spektrometer |
| TGA: | Mettler Instruments, TGA/SDTA 851e, Heizrate 10 K/min |
| Impedanz-Spektroskop: | Eigenbau mit Ofen von Büchi. |
| Zentrifuge 1: | Heraeus Sepatech: Megafuge 1.0 |
| Zentrifuge 2: | Sigma 3-30 K |

4.3 Synthese von p-PA-HPB:

4.3.1 Synthese von Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen:

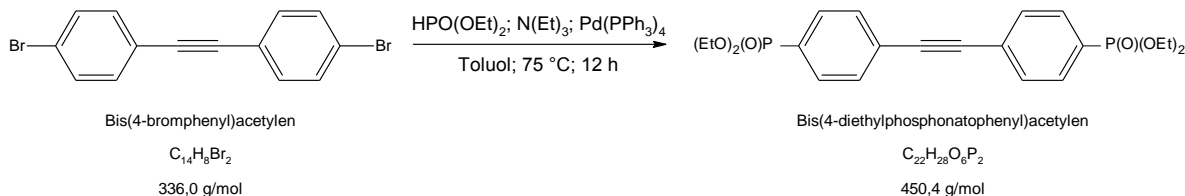


Abbildung 40: Erster Reaktionsschritt in der Synthese von p-PA-HPB:

Synthese von Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen

In einem 100 mL Dreihalskolben wurde unter Argon-Atmosphäre Bis(4-bromphenyl)acetylen (1,40 g; 4,16 mmol) durch Rühren (Magnetührer) und Erwärmen (Heißluftfön) in 88 mL wasserfreiem Toluol gelöst. Diethylphosphit (6,4 mL; 50 mmol) und Triethylamin (5,0 mL; 36 mmol) wurden anschließend durch ein Septum hinzugefügt. Anschließend wurde die Lösung für 10 Minuten mit Argon entgast, bevor Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (1,19 g; 1,03 mmol) hinzugegeben wurde. Die bis dahin farblose Lösung färbte sich nach Zugabe des Katalysators gelb-orange.

Die Lösung wurde mit einem Ölbad über Nacht auf $75\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Sie zeigte nun eine gelbe Farbe und einen schwammartigen Niederschlag. Nach dem Abkühlen wurde Diethylether zugegeben, um das restliche Triethylaminhydrobromid auszufällen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende gelbe Öl wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (stationäre Phase = Kieselgel; mobile Phase = Ethylacetat/Methanol = 10/1). Nach Trocknung im Vakuum wurden 1,65 g (3,66 mmol, 88 %) eines kristallinen Feststoffs erhalten. R_f : 0,46. FD-MS (70 eV): $m/z = 449,8$; calcd.: 450,4 (M^+); 900,7, calcd.: 900,8 (M^{2+}). 1H -NMR (300 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ ppm 7,86 – 7,75 (m; H am Aromaten; 4H); 7,66 – 7,60 (m; H am Aromaten; 4H); 4,2 – 3,97 (m; Methylen-H; 8H); 1,4 – 1,2 (m; Methyl-H; 12H). ^{13}C -NMR (75 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ ppm 132 (d; tertiäres aromatisches C; 4C); 130 (d; tertiäres aromatisches C; 4C); 127 (quartäres aromatisches C; 2C); 128 (d, quartäres C neben P; 2C); 91,0 (s; C an Dreifachbindung; 2C); 62,29 (d; Methylen-C; 4C); 16,5 (d, Methyl-C; 4C). ^{31}P -NMR (121 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ ppm 17,6 (s).

Alle Daten stimmen mit der Literatur^[10] überein.

4.3.2 Synthese von Hexakis(4-diethylphosphonatophenyl)benzol:

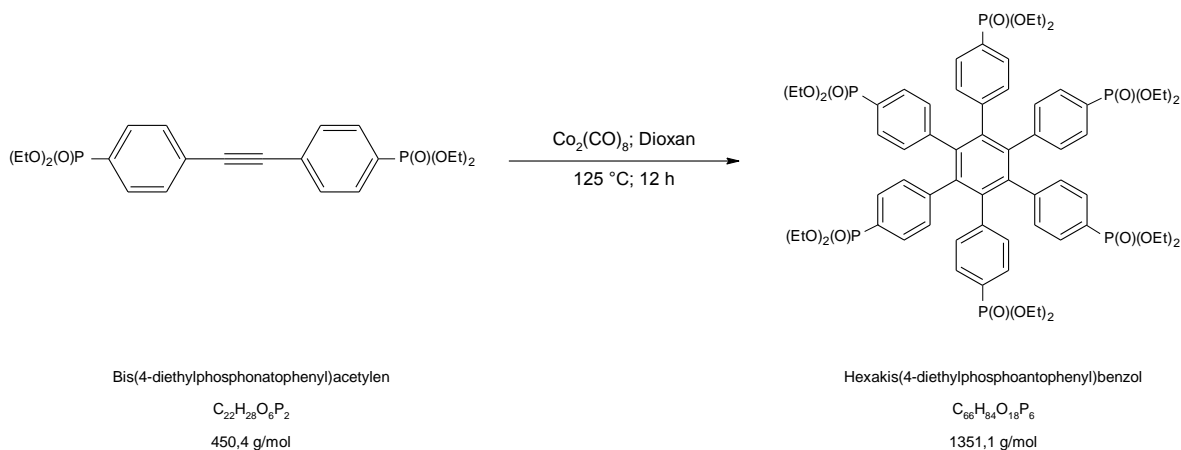


Abbildung 41: Zweiter Reaktionsschritt in der Synthese von p-PA-HPB:
 Synthese von Hexakis(4-diethylphosphonatophenyl)benzol.

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 1,58 g (3,50 mmol) Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen in 22 mL 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wurde anschließend für 10 Minuten mit Argon entgast und 136 mg (0,361 mmol) Dikobaltoctacarbonyl-Katalysator hinzugefügt. Die bis dahin farblose Lösung färbte sich nach Zugabe des Katalysators rotbraun. Sie wurde über Nacht unter Argon-Atmosphäre auf 125 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und das dunkelbraune Öl säulenchromatographisch aufgereinigt (stationäre Phase = Kieselgel; mobile Phase = Ethylacetat/Methanol = 7/3). Nach Trocknung im Vakuum wurden 0,459 g (0,340 mmol; 29 %) eines gelb-organen kristallinen Feststoffs erhalten. R_f : 0,39. FD-MS (70 eV): $m/z = 1350,8$, calcd.: 1351.1 (M^+); 674,5, calcd.: 675,6 (M^{2+}). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ ppm 7,32 – 7,25 (m; H am Aromaten; 12H); 6,97 – 6,93 (m; H am Aromaten; 12H); 3,95 – 3,78 (m; Methylen-H; 24H); 1,19 (t; $J = 1,15$ Hz; 36H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ ppm 144 (d; quartäres aromatisches C; 6C); 140 (s; quartäres aromatisches C; 6C); 132 (d; tertiäres aromatisches C; 12C); 131 (d; tertiäres aromatisches C; 12C); 127 (d; quartäres aromatisches C; 6C); 62,3 (d; Methylen-C; 24C); 16,4 (d; Methyl-C; 36C). $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ ppm 18,1 (s). Alle Daten stimmen mit der Literatur^[10] überein.

4.3.3 Synthese von Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol:



Abbildung 42: Dritter Reaktionsschritt in der Synthese von p-PA-HPB:
Synthese von Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol.

Hexakis(4-diethylphosphonatophenyl)benzol (0,452 g; 0,3342 mmol) wurde in 25 mL DCM gelöst und 1 mL (7,58 mmol) Bromtrimethylsilan zugegeben. Nach 72 h wurde das Lösungsmittel abrotiert und das Zwischenprodukt getrocknet. Anschließend wurden 50 mL Methanol zugegeben und die Mischung erneut für 72 h reagieren gelassen. Das Lösungsmittel wurde abrotiert, das Produkt unter Vakuum getrocknet. Nach Soxhlet-Extraktion (THF, 12 h) wurden 0,3806 g (0,375 mmol; 112 %) eines weißen Pulvers erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, DMSO): δ ppm 7,24 – 7,20 (m; aromatische H; 12H); 6,87 – 6,84 (m; aromatische H; 12H). $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, RT, DMSO): δ ppm 13,7 (s). IR (cm^{-1}): 1392 (v, P-Phenyl).

Alle Daten stimmen mit der Literatur^[10,42] überein.

4.4 Synthese der MOFs

Zur Benennung der MOFs wird zuerst der Linker in verkürzter Form angegeben und dann das Formelsymbol des Metalls angehängt.

4.4.1 Synthese von Ada-Al

In einem 25 mL Rundkolben wurden 150 mg (0,197 mmol) 1,3,5,7-Tetrakis(4-phosphonatophenyl)adamantan in 5 mL getrocknetem DMSO gelöst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (325 mg; 0,868 mmol; 1,1 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem

Schnappdeckelglas in 5 mL DMSO gelöst und zu der Lösung des Linkers hinzugegeben. Die milchig gelb-weiße Lösung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel **4.4.13**) wurden 98,6 mg (21 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD ($\text{CuK}\alpha$, 2θ): $6,54^\circ$. IR (cm^{-1}): 1396 (ν , P-Phenyl, scharf), 1136 (ν , P=O, scharf). TGA (10 K/min): 400°C (Zersetzungspunkt).

4.4.2 Synthese von Ada-Fe

In einem 25 mL Rundkolben wurden 87,0 mg (0,114 mmol) 1,3,5,7-Tetrakis(4-phosphonatophenyl)adamantan in 5 mL getrocknetem DMSO gelöst. FeCl_3 (152 mg; 0,868 mmol, 4,5 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL DMSO gelöst und zu der Lösung des Linkers hinzugegeben. Beim Lösen des Eisenchlorids in DMSO kam es zunächst zu einer Reaktion bei der weiß-gelblicher Rauch aufstieg und Knistergeräusche zu hören waren. Nach der Zugabe des restlichen DMSO bildete sich eine braune, klare Lösung, die zu der Linker-Lösung hinzugegeben wurde. In der resultierenden bräunlich grüne Lösung bildete sich ein weißer Niederschlag. Sie wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel **4.4.13**) wurden 59,9 mg (26 %) eines hellbraunen Pulvers erhalten.

IR (cm^{-1}): 1395 (ν , P-Phenyl, scharf), 1131 (ν , P=O, scharf). TGA (10 K/min): 300°C (Zersetzungspunkt in Luft), 430°C (Zersetzungspunkt in Stickstoff).

4.4.3 Synthese von Ada-Zr

In einem 25 mL Rundkolben wurden 150 mg (0,197 mmol) 1,3,5,7-Tetrakis(4-phosphonatophenyl)adamantan in 5 mL getrocknetem DMSO gelöst. $\text{ZrOCl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (155 mg; 0,868 mmol; 1,1 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und zu der Lösung des Linkers hinzugegeben. Es bildete sich ein dicker, flockiger weiß-rosa Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel **4.4.13**) wurden 164,9 mg (54 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD ($\text{CuK}\alpha$, 2θ): $6,08^\circ$. IR (cm^{-1}): 1398 (ν , P-Phenyl, scharf), 1138 (ν , P=O, scharf). TGA (10 K/min): 400°C (Zersetzungspunkt).

4.4.4 Synthese von Ada-Sn

In einem 25 mL Rundkolben wurden 150 mg (0,197 mmol) 1,3,5,7-Tetrakis(4-phosphonatophenyl)adamantan in 5 mL getrocknetem DMSO gelöst. $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (304 mg; 0,868 mmol; 1,1 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und zu der Lösung des Linkers hinzugegeben. Es bildete sich ein dicker, flockiger weiß-rosa Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 204,4 mg (45 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α , 2θ): 5,84. IR (cm^{-1}): 1398 (v, P-Phenyl, scharf), 1136 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 450 °C (Zersetzungspunkt).

4.4.5 Synthese von HPB-Al(1)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 150 mg (0,148 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 50 mL getrocknetem DMSO gelöst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (166 mg; 0,444 mmol; 0,5 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem kleinen Erlenmeyerkolben in 15 mL DMSO gelöst und zu der Lösung des Linkers hinzugegeben. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 112,4 mg (36 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α , 2θ): 6,36; 11,34; 17,84; 29,04. IR (cm^{-1}): 1390 (v, P-Phenyl, scharf), 1158 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 520 °C (Zersetzungspunkt).

4.4.6 Synthese von HPB-Al(2)

In einem 50 mL Rundkolben wurden 150 mg (0,148 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (166 mg; 0,444 mmol; 0,5 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu der Lösung des Linkers hinzugetropft. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 76,1 mg (24 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α , 2θ): 6,32 (a); 11,02 ($d_{(1,1,0)}$); 12,86 (2a); 16,96 ($d_{(2,1,0)}$); 18,18 (c); 18,98 (3a); 23,28 ($d_{(3,1,0)}$); 25,82 (4a); 28,06 ($d_{(3,2,0)}$). IR (cm^{-1}): 1392 (v, P-Phenyl, scharf), 1160 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 520 °C (Zersetzungspunkt in Luft).

4.4.7 Synthese von HPB-Al(2) V2

In einem 50 mL Rundkolben wurden 285 mg (0,281 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 9 mL destilliertem Wasser gelöst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (316 mg; 0,842 mmol; 0,5 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 9 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu der Lösung des Linkers hinzuge tropft. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 232 mg (39 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α , 2 θ): 6,04. IR (cm^{-1}): 1391 (v, P-Phenyl, scharf), 1158 (v, P=O, scharf).

4.4.8 Synthese von HPB-Al(3)

In einem 10 mL Schraubglas wurden 150 mg (0,148 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (166 mg; 0,444 mmol; 0,5 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu der Lösung des Linkers hinzuge tropft. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 105,2 mg (33 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α , 2 θ): 6,10; 11,74; 18,64; 28,8. IR (cm^{-1}): 1390 (v, P-Phenyl, scharf), 1159 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 510 °C (Zersetzungspunkt).

4.4.9 Synthese von HPB-Fe(1)

In einem 10 mL Schraubglas wurden 150 mg (0,148 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. FeCl_3 (72,0 mg; 0,444 mmol; 0,5 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu der Lösung des Linkers hinzuge tropft. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 138,7 mg (63 %) eines gelblichen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α , 2 θ): 5,82. IR (cm^{-1}): 1390 (v, P-Phenyl, scharf), 1157 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 350 °C (Zersetzungspunkt in Luft), 520 °C (Zersetzungspunkt in Stickstoff).

4.4.10 Synthese von HPB-Fe(2)

In einem 50 mL Rundkolben wurden 100 mg (0,0985 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 3,3 mL destilliertem Wasser gelöst. FeCl₃ (48 mg; 0,296 mmol; 0,5 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 3,3 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu der Lösung des Linkers hinzuge tropft. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 64,9 mg (44 %) eines gelblichen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α, 2θ): 5,42. IR (cm⁻¹): 1390 (v, P-Phenyl, scharf), 1157 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 350 °C (Zersetzungspunkt in Luft), 420 °C (Zersetzungspunkt in Stickstoff).

4.4.11 Synthese von HPB-Zr

In einem 10 mL Schraubglas wurden 100 mg (0,0986 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. ZrOCl₂ * 8 H₂O (79,0 mg; 0,444 mmol; 0,75 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu der Lösung des Linkers hinzuge tropft. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 89,7 mg (50 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α, 2θ): 5,68. IR (cm⁻¹): 1390 (v, P-Phenyl, scharf), 1158 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 430 °C (Zersetzungspunkt).

4.4.12 Synthese von HPB-Sn

In einem 10 mL Schraubglas wurden 100 mg (0,0986 mmol) Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. SnCl₄ * 5 H₂O (155 mg; 0,444 mmol; 0,75 eq Metall pro Phosphonsäuregruppe) wurde separat in einem Schnappdeckelglas in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu der Lösung des Linkers hinzuge tropft. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Suspension wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.4.13) wurden 123,8 mg (49 %) eines weißen Pulvers erhalten.

XRPD (CuK_α, 2θ): 3,00. IR (cm⁻¹): 1390 (v, P-Phenyl, scharf), 1157 (v, P=O, scharf). TGA (10 K/min): 500 °C (Zersetzungspunkt).

4.4.13 Aufarbeitung der MOFs

Alle MOFs wurden gleich aufgearbeitet, da in der Literatur Hinweise darauf gefunden wurden, dass die Aufarbeitung die Eigenschaften der MOFs, besonders im Hinblick auf ihre Textur, verändert^[48]. Auch die Reaktionszeit von drei Tagen wird für alle MOFs beibehalten, um sie untereinander und mit der Literatur^[10] vergleichen zu können. Nach der Reaktionszeit wird die Reaktionslösung in Zentrifugenröhrchen überführt und 15 Minuten lang bei 6000 rpm zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und das Pellet in destilliertem Wasser geschüttelt. Anschließend wird erneut 15 Minuten lang bei 6000 rpm zentrifugiert. Dieser Vorgang wird zwei Mal wiederholt. Anschließend wird das Pellet für 8 Stunden bei 90 °C über THF in einer Soxhlet-Apparatur gereinigt. Die festen Bestandteile werden über Nacht im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Danach werden sie eine weitere Nacht bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

5. Zusammenfassung

5.1 Zusammenfassung (Deutsch)

Phosphonsäurebasierte Moleküle wurden auf ihre Eignung für den Einsatz in Brennstoffzellmembranen untersucht.

Die aromatische Phosphonsäure Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzol (p-PA-HPB) wurde in einer dreistufigen Synthese nach einer Vorschrift aus der Literatur hergestellt. Dazu wurde zunächst die Phosphonsäure in Form von Diethylphosphit in einer Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion in Bis(4-bromphenyl)acetylen eingeführt. Das Produkt dieser Reaktion wurde in einer Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition trimerisiert. Der entstandene Phosphonsäureester wurde anschließend mit Bromtrimethylsilan und Methanol entschützt.

Die Charakterisierung des Produktes erfolgte mittels Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) und Magnetresonanzspektroskopie (NMR-Spektrometrie). Die Protonenleitfähigkeit der kristallinen Verbindung wurde mittels Impedanz-Spektroskopie (IS-Spektroskopie) bestimmt und mit den Werten aus der Literatur verglichen.

Es wurde beobachtet, dass die Protonenleitfähigkeit stetig ansteigt, wenn die Probe in einer 1 bar Wasseratmosphäre auf eine Temperatur von 175 °C eingestellt wird. Durch Untersuchungen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass dieser Anstieg der Leitfähigkeit wahrscheinlich von freien Phosphonsäuren im Material herrührt. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Kohlenstoff-Phosphorbindung von p-PA-HPB bei hohen Temperaturen instabil ist.

Phosphonsäurebasierte Moleküle wurden auch auf ihre Eignung als Linker in Metal-Organic-Frameworks (MOFs) untersucht. Dazu wurden 12 MOFs mit je einem organischen Linker und einem Metall-Kation als Konnektor synthetisiert. Als Linker wurden p-PA-HPB und 1,4,5,7-Tetrakis(p-phosphonatophenyl)adamantan (p-PA-Adamantan) verwendet. Zwei dreiwertige (Al^{3+} und Fe^{3+}) und zwei vierwertige Kationen (Zr^{4+} und Sn^{4+}) wurden als Konnektoren ausgewählt.

Alle MOFs wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD), Fourier Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht.

Es konnte beobachtet werden, dass alle MOFs bis auf HPB-Al(2) (mit p-PA-HPB als Linker und Aluminium als Konnektor) keine Kristallinität zeigen. Ihre molekulare Ordnung

hat nur eine geringe Reichweite. Der kristalline MOF HPB-Al(2) wies eine hexagonale Gitterstruktur mit einem ersten Gitterabstand von 14,0 Å auf. Die Aussage aus der Literatur, dass Aluminium am Besten als Konnektor für kristalline MOFs mit phosphonsäurebasierten Molekülen geeignet ist, konnte bestätigt werden. Die Phosphonsäure-Metall-Bindung ließ sich im IR-Spektrum beobachten. Alle MOFs waren thermisch stabil mit Zersetzungspunkten zwischen 300 und 520 °C in Luftatmosphäre und 400 - 800 °C in Stickstoffatmosphäre. Im Vergleich sind die MOFs mit Zinn am stabilsten. Der kristalline MOF wurde mittels Impedanz-Spektroskopie auf seine Protonenleitfähigkeit untersucht. Es wurde eine Protonenleitung nach dem Trägermechanismus beobachtet, bei dem das Proton mit Wasser als Trägermolekül wandert.

5.2 Summary (English)

Phosphonic acid based molecules have been evaluated for their application in fuel-cell membranes.

Hexakis(4-phosphonatophenyl)benzene (p-PA-HPB), an aromatic phosphonic acid containing molecule, was synthesized as described in literature. For this purpose the phosphonic acid was added to bis(4-bromophenyl)acetylene using diethylphosphite in a palladium catalysed cross-coupling reaction. The product was trimerized in a cobalt catalyzed [2+2+2]-cycloaddition. Subsequently the obtained ester was hydrolysed using bromotrimethylsilane and methanol.

The product was characterized with field-desorption mass spectrometry (FD-MS) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR spectroscopy). The proton conductivity of this crystalline compound was determined using impedance spectroscopy and compared with the values in literature. It was observed that proton conductivity increases continuously when the sample is heated up to 175 °C in a 1 bar water atmosphere. Via ³¹P-NMR spectroscopy it could be detected that this increase of proton conductivity is most probably due to free phosphoric acid molecules within the material. It can therefore be stated that the carbon-phosphorous bond of p-PA-HPB is labile at high temperature combined with high relative humidity.

Phosphonic acid based molecules have also been evaluated for their application in metal organic frameworks (MOFs). For each MOF one organic linker was combined with one metal cation. 12 MOFs containing p-PA-HPB or 1,4,5,7-tetrakis(p-phosphonatophenyl)benzene (p-PA-Adamantan) as linkers were synthesized. Two trivalent (Al³⁺ and Fe³⁺) and two tetravalent cations (Zr⁴⁺ und Sn⁴⁺) were chosen as connectors.

All MOFs were characterized using X-ray powder diffraction (XRPD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR spectroscopy) and thermogravimetric analysis (TGA). It was observed that all MOFs with the exception of HPB-Al(2) (with p-PA-HPB as linker and aluminium as connector) showed no crystallinity. Their molecular order was only existent over a short range. The crystalline MOF HPB-Al(2) showed a hexagonal crystal lattice with an interlayer distance of 14,0 Å. The statement found in literature, that aluminium is the best connector to be used with a phosphonic acid based molecule to form crystallinity could be confirmed.

The phosphonic acid-metal bond could be observed via FTIR spectroscopy. All MOFs were thermally stable with degradation points between 320 and 420 °C in air and 400 – 800 °C in nitrogen. In comparison, the MOFs with tin are the most stable. The crystalline MOF was characterized with impedance spectroscopy to determine its proton conductivity. A vehicle-type proton transport mechanism using water as carrier could be observed.

6. Literaturverzeichnis

- [1] D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt: "Lehrbuch der Biochemie", Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] C. Brumsen, N. A. T. Hamdy, S. E. Papapoulos, *Medicine*, **1997**, 76, 266.
- [3] A. Bamias, E. Kastritis, C. Bamia, L. A. Mouloupoulos, I. Melokopoulos, G. Bonzas, V. Koutsoukou, D. Gika, A. Anagostopoulos, C. Papadimitriou, *J. Clin. Oncol.*, **2005**, 23, 8580.
- [4] B. Nowack, A. T. Stone, *Water Res.*, **2006**, 40, 2201.
- [5] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4535 – 4585.
- [6] K. A. Burke, Fuel Cells for Space Science Applications, NASA Technical Memorandum, NASA/TM—2003-212730, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Glenn Research Centre, Cleveland, Ohio, November 2003, S. 1f. [Vollständiger Eintrag]; Download [jüngster Zugriff 02.03.2011].
- [7] BHKW-Infozentrum, query: „Anwendungsfelder für Brennstoffzellen“, http://www.bhkw-infozentrum.de/innovative/bz_awf.html, 01.06.2011.
- [8] K.D. Kreuer, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 771 – 775.
- [9] A. Z. Weber, J. Newman, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4679-4726.
- [10] L. Jiménez García, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2011**.
- [11] M. A. Hickner, H. Ghassemi, J. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587-4612.
- [12] Th. Dippel, K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **1991**, 46, 3 – 9.
- [13] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells*, **2005**, 5, No. 3, 355 – 365.
- [14] J. Parvole, P. Jannasch, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5547 – 5556.
- [15] A. L. Rusanov, D. Y. Likhatchev, K. Müllen, *Russian Chemical Reviews*, **2002**, 71(9), 761 – 774.
- [16] M. F. H. Schuster, W. H. Meyer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2003**, 33, 233 – 61.
- [17] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, *Nature*, **2001**, 410, 910.
- [18] D. A. Boysen, T. Uda, C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, *Science*, **2004**, 303, 68.
- [19] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2337 – 2684.
- [20] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191 – 214.
- [21] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334 – 75.
- [22] M. V. Vasylyev, D. Astruc, R. Neumann, *Adv. Synt. Catal.*, **2005**, 347, 39 – 44.
- [23] Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program: Multi-year research, Development and Demonstration Plan, U.S. Department of Energy, February 2005, Chapter 3, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcell/mypp/>; Basic Research Needs for the Hydrogen Economy, report of the Basic Energy Sciences workshop on Hydrogen, Production, Storage and Use, U. S. Department of Energy, May 13–15, 2005, <http://www.sc.doe.gov/bes/>, 01.06.2011.

-
- [24] A. U. Czerja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1284 – 1293.
- [25] H. Byrd, A. Clearfield, D. Poojary, K. P. Reis, M. E. Tompson, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2239 – 2246.
- [26] A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 415 – 430.
- [27] T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamada, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 909 – 913.
- [28] A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 218 – 224.
- [29] W. Hess, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [30] N. E. Schore, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1081 – 1119.
- [31] C. Carbonneau, R. Frantz, J.-O. Durand, M. Granier, G. F. Lanneau, R. J. R. Corriu, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 540 – 545.
- [32] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 966.
- [33] C. P. Flynn, A. M. Stoneham, *Phys. Rev. B* 1, **1970**, 3966.
- [34] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **2000**, 149 – 160.
- [35] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, **2004**, 4637 – 4678.
- [36] J. R. Macdonald: „Impedance spectroscopy – emphasizing solid materials and systems“, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [37] S. Schauff, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2007**.
- [38] G. Kickelbick: „Hybrid Materials“, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [39] E. Riedel: „Anorganische Chemie“, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **2004**.
- [40] P. W. Atkins, J. de Paula: „Physikalische Chemie“, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [41] Wikipedia, query: “Bragg-Gleichung”, <http://de.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:Hauptseite>, 12.04.2011.
- [42] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [43] The Egyptian Materials Research Society Conference 2010, lecture titles: G. Kickelbick: “Tailoring the Interface between Inorganic and Organic Components in Hybrid Materials and Nanocomposites”, http://www.egmrs.org/confe/2010/lect/Interface_Phenomena_EgMRS_Small.pdf, 30.05.2011.
- [44] Webseite Uni Stuttgart, Thermische Analyse (TA), <http://www.unistuttgart.de/imtk/lehrstuhl2/Scripte/Pr-ta.pdf>, 05.03.2010.
- [45] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: „¹³C-NMR-Spektroskopie“, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [46] Special Databank for Organic Compounds (SDBS), query „bromotrimethylsilane“, http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, 28.04.2011.
- [47] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski: „NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1993.
- [48] M. d. M. Gómez-Alcántara, A. Carbeza, L. Moreno-Real, M. A. G. Aranda, A. Clearfield,

Microporous and Mesoporous Materials, **2006**, 88, 293.

- [49] S. Haussühl: "Kristallstrukturbestimmung", Physik-Verlag, Weinheim, 1979.
- [50] X-Ray Data Booklet, Section 1.2: X-Ray Energy Emission Energies,
http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html, 19.05.2011.
- [51] W. Kleber, H.-J. Bausch: "Einführung in die Kristallographie", Verlag Technik, Berlin, **1990**.
- [52] L. Pauling: „The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals – an introduction to modern structural chemistry“, Cornell University press, Ithaca, **1960**.
- [53] Wikipedia, query „hexagonales Kristallsystem“,
http://de.wikipedia.org/wiki/Hexagonales_Kristallsystem, 19.05.2011.