

**Neue aluminium- und galliumhaltige Komplexe
und metallorganische Gerüstverbindungen:
Synthese – Struktur – Eigenschaften**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Selda Halis

Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Juni 2017

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Norbert Stock

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung:

22.08.2017

"It always seems impossible until it's done."

Nelson Mandela

Neue aluminium- und galliumhaltige Komplexe und metallorganische

Gerüstverbindungen:

Synthese – Struktur – Eigenschaften

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen porösen metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) sowie Komplexen, basierend auf dreiwertigen Metall-Ionen (Al^{3+} , Ga^{3+}) und Linkermolekülen mit vicinalen Sauerstoffatomen und des Weiteren der Funktionalisierung von aluminiumhaltigen metallorganischen Gerüstverbindungen. Die Entdeckung und die Syntheseoptimierung der neuen Verbindungen erfolgten unter Einsatz von Hochdurchsatz-Methoden unter solvothermalen Reaktionsbedingungen. Als Linkermoleküle mit vicinalen Sauerstoffatomen wurden 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon ($\text{H}_2\text{-DHBQ}$), 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon ($\text{H}_2\text{-DHBQ-Cl}_2$), Quadratsäure ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$) und 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen ($\text{H}_6\text{-HHTP}$) eingesetzt. Im Gegensatz zu den carboxylathaltigen Linkermolekülen besitzen die verwendeten Linkermoleküle unterschiedliches Koordinationsmuster. Unter Einsatz der Linkermoleküle $\text{H}_2\text{-DHBQ}$ und dem Chlorderivat $\text{H}_2\text{-DHBQ-Cl}_2$ konnten zwei neue isoretikuläre Verbindungen CAU-20, $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ})_3(\text{DHBQ}^\bullet)_3]\cdot 3\text{DMF}$, und CAU-20- Cl_2 , $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ-Cl}_2)_3(\text{DHBQ-Cl}_2^\bullet)_3]\cdot 9\text{DMF}$, hergestellt werden. Beide Verbindungen weisen eine permanente Porosität auf. Die Al^{3+} -Zentren sind in den Strukturen oktaedrisch umgeben von vicinalen Sauerstoffatomen der deprotonierten Linkermolekülen und generieren somit wabenförmige Schichten mit eindimensionalen Kanälen mit einem Porendurchmesser von jeweils 9 Å und 6 Å. Die Ladung der negativ geladenen Schichten werden durch Interkalation von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ionen ausgeglichen. Die in den Verbindungen vorhandene paramagnetische Form der Linkermoleküle (DHBQ^\bullet und DHBQ-Cl_2^\bullet) wurde durch EPR und NMR spektroskopische Messungen bestätigt. Mit der Quadratsäure, dem kleineren Linkermolekül mit vicinalen Sauerstoffatomen, wurden unter Verwendung von Al^{3+} - und Ga^{3+} -Salzen zwei neue Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen synthetisiert. Die Komplexe bestehen aus dinuklearen Einheiten aus zwei AlO_6 - bzw. GaO_6 -Polyedern, die jeweils durch zwei Quadratat-Ionen und zwei Hydroxylgruppen verknüpft werden. Durch das Koordinieren von jeweils zwei Wassermolekülen an ein Metallatom wird die Koordinationssphäre komplettiert. Ausgehend von $\text{H}_6\text{-HHTP}$, dem

sechszähligen trigonal-planaren Linkermolekül mit vicinalen Sauerstoffatomen, wurden die isoretikulären MOFs $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ erhalten. Mit Hilfe von Kraftfeld- und DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) konnte ein Strukturmodell erstellt werden. Die Verbindungen kristallisieren in einem zu β -Cristobalit analogen Netzwerk. Die Kristallstrukturen weisen verschiedene Käfige mit Porendurchmessern von etwa 10 und 20 Å auf. Die in der Struktur vorhandene paramagnetische Form des redoxaktiven Linkermoleküls wurde mit Hilfe der EPR-Spektroskopie bestätigt. In dem zweiten Teil der Arbeit konnten unter Verwendung von mit jeweils einer Nitro- bzw. Aminogruppe funktionalisierter 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (H_2 -BPDC) zwei isoretikuläre Verbindungen zu dem bereits bekannten MOF DUT-5 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC})]$, der in der MIL-53-Struktur kristallisiert, hergestellt werden. Die Strukturen der funktionalisierten Verbindungen $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)]$ und $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NH}_2)]$ enthalten Ketten von *trans* eckenverknüpften AlO_6 -Polyedern, die über die Linkermoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit eindimensionalen rautenförmigen Kanälen verknüpft werden. Durch die Einführung der funktionellen Gruppen konnten die Sorptionseigenschaften im Vergleich zu dem nicht-funktionalisierten DUT-5 beeinflusst werden.

New Aluminum and Gallium Based Complexes and Metal-Organic Frameworks: Synthesis – Structure - Characteristics

This thesis deals with the synthesis and characterization of new porous metal-organic frameworks and complexes based on trivalent metal ions (Al^{3+} , Ga^{3+}) and linker molecules containing vicinal oxygen atoms. Furthermore the functionalization of aluminum based metal-organic frameworks was investigated. For the discovery as well as the synthesis optimization of the new compounds high-throughput methods were applied under solvothermal reaction conditions. Following linker molecules based on vicinal oxygen atoms were used: 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone ($\text{H}_2\text{-DHBQ}$), 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone ($\text{H}_2\text{-DHBQ-Cl}_2$), squaric acid ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$) and 2,3,6,7,10,11-hexayhydroxytriphenylene ($\text{H}_6\text{-HHTP}$). These linker molecules exhibit different coordination properties compared to carboxylate based linker molecules. The use of $\text{H}_2\text{-DHBQ}$ and its Cl derivative $\text{H}_2\text{-DHBQ-Cl}_2$ resulted in the formation of two new isorecticular compounds CAU-20, $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ})_3(\text{DHBQ}^\bullet)_3]\cdot 3\text{DMF}$, and CAU-20- Cl_2 , $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ-Cl}_2)_3(\text{DHBQ-Cl}_2^\bullet)_3]\cdot 9\text{DMF}$. Both compounds exhibit permanent porosity. In the crystal structures the Al^{3+} ions are octahedrally surrounded by the vicinal oxygen atoms of the deprotonated linker molecules to generate honeycomb layers with one-dimensional channels with a pore diameter of 9 Å and 6 Å, respectively. The negative charge of the layers is compensated by intercalation of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions. The presence of the radical ions was confirmed by EPR- and NMR-spectroscopy. Using squaric acid, which is a smaller linker molecule containing vicinal oxygen atoms, two new squarate complexes $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were hydrothermally synthesized. The dinuclear squarate complexes consist of two AlO_6 or GaO_6 polyhedra interconnected by two squarate ions and two hydroxyl groups. Furthermore, two water molecules are coordinating to each metal atom to complete the coordination sphere. The use of $\text{H}_6\text{-HHTP}$, which is a tritopic trigonal-planar linker molecule containing vicinal oxygen atoms, resulted in the formation of two new isorecticular compounds $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ and $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$, respectively. A structural model was obtained using force field and DFT (density functional theory) calculations. The structures are analog to the cubic β -Cristobalite network. The crystal structure contains cages with a pore diameter of 10 and 20 Å. The presence of the semi-quinone form of the redox-active linker molecule containing unpaired electrons was confirmed

by EPR-spectroscopy. In the second part of the thesis the use of nitro- and amino-functionalized 4,4'-biphenyldicarboxylic acid (H_2 -BPDC) in the synthesis of Al-MOFs is described. The resulting compounds form structures isoreticular to DUT-5 [Al(OH)(BPDC)], which crystallizes in a MIL-53-type structure. The structure of the new functionalized compounds [Al(OH)(BPDC-NO₂)] and [Al(OH)(BPDC-NH₂)] consists of chains of *trans* corner-sharing AlO₆-polyhedra which are connected by the linker molecules to generate a three-dimensional framework with lozenge-shaped one-dimensional channels. Due to the introduction of functional groups into the framework the sorption behavior could be tuned.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Norbert Stock für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung, die stete Hilfsbereitschaft, die vielen kritischen und konstruktiven Anregungen, die zum Vorankommen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie für seine Unterstützung und seine Geduld bedanken.

Dem Arbeitskreis Stock mit seinen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern gilt ein ganz herzliches Dankeschön für die angenehme freundliche Atmosphäre und die Hilfsbereitschaft. Ein gesonderter Dank gilt hier meiner ehemaligen Laborkollegin und Freundin Dr. Nele Reimer für die gemeinsame Studienzeit und den fröhlichen und erlebnisreichen Alltag im Arbeitskreis sowie Dr. Lars Schilling für seine Hilfsbereitschaft und die äußerst interessanten Gesprächsthemen. Dr. Helge Reinsch gilt hier ein ganz besonderer Dank einfach für (fast) alles. Martin Krüger danke ich für seine kompetente Unterstützung bei Problemen an meinem Computer.

Inke Jess danke ich für die Aufnahme der Einkristallbeugungsdaten sowie Thomas Weyrich für die Aufnahmen der EPR-Spektren.

Dem Werkstattleiter Ralf Suren und seinem Team sei gedankt für die Hilfsbereitschaft bei technischen Fragen und das schnelle Lösen von technischen Problemen.

Weiterhin bedanke ich mich für weitere Unterstützung bei Stephanie Pehlke und Jacqueline Pick in der spektroskopischen Abteilung (Arbeitskreis Tuczek) für die spektroskopische Messungen und Durchführung der Elementaranalysen, der NMR-Abteilung in der Organischen Chemie für die Aufnahme der NMR-Spektren, den Mitgliedern des Arbeitskreises Bensch für die thermogravimetrischen Messungen sowie meinen Praktikanten und Bachelor-Studenten, die zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen haben.

Britta Bahn danke ich ganz herzlich für ihre persönliche liebevolle Unterstützung und Fürsorge, für die motivierenden Worte, welche einem besonders an schlechten Tagen viel Kraft gaben und für die allgemeine kompetente Unterstützung im Arbeitskreis, indem sie einem immer mit Rat und Tat zur Seite steht. Weiterhin gilt mein Dank an Klaus Beneke für seine persönliche Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Meiner Familie und Freunden, besonders meinen Eltern Safiye und Sevket Halis möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung und Ermutigung während der gesamten Studiums- sowie der Promotionszeit danken. Ein ganz besonderes Dankeschön geht an meine Schwester Emel Halis-Roskothen, die mich in jeder Hinsicht immer unterstützt.

Und zu guter Letzt gilt ein Dank an küçük meleşime.

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	I
TABELLENVERZEICHNIS	III
I. ALLGEMEINER TEIL	1
1. Einleitung.....	1
2. Präparative Methoden.....	4
2.1 Solvothermalsynthesen.....	4
2.2 Solvothermalsynthese mittels Hochdurchsatzmethode	5
3. Charakterisierungsmethoden.....	7
3.1 Prinzip der Röntgenbeugung	8
3.2 Prinzip der Röntgenpulverbeugung.....	10
3.3 Indizierung und Zellverfeinerung	12
3.4 Strukturlösung und Strukturverfeinerung	14
II. HAUPTTEIL.....	17
4. Metallorganische Gerüstverbindungen und Komplexe basierend auf driewertigen Metallen (Al, Ga) und Linkermolekülen mit vicinalen Sauerstoffatomen	17
4.1 Dihydroxybenzoquinone as Linker for the Synthesis of Permanently Porous Aluminum Metal-Organic Frameworks.....	33
4.2 Synthesis and Characterization of $[M_2(OH)_2(C_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (M = Al or Ga).....	43
4.3 Aluminium- und galliumhaltige Gerüstverbindungen basierend auf H ₆ -HHTP Linkermolekülen	51
5. Funktionalisierte Al-MIL-53 analoge Verbindungen basierend auf verlängerte Linkermolekülen	81
5.1 Four new Al-based microporous metal-organic framework compounds with MIL-53-type structure containing functionalized extended linker molecules	83

6. Zusammenfassung	93
7. Ausblick	102
8. Literaturverzeichnis	105
III. ANHANG	111
Anhang 1	111
Anhang 2	139
Anhang 3	146
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	163

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.	Schematische Darstellung eines typischen Arbeitsverlaufes eines Hochdurchsatzexperimentes.....	5
Abbildung 3.1.	Beugung der Röntgenstrahlen an zwei Netzebenen.....	9
Abbildung 3.2.	Debye-Scherrer-Ringe, die durch Überlagerung der Beugungsbilder einzelner Kristalle entstehen	11
Abbildung 3.3.	Debye-Scherrer-Ringe von a) einer kristallinen Probe und b) einer kristallinen Probe mit Textur.....	11
Abbildung 4.1.	Unterschiedliche Koordinierungsmöglichkeiten der Sauerstoffatome der deprotonierten 2,5-Dihydroxyterephthalsäure in CAU-1-(OH) ₂ und Ni-CPO-27.....	19
Abbildung 4.2.	Deprotonierte Form des Linkermoleküls 2,5-Dihydroxybenzochinon als Tetraanion DHBQ ⁴⁻ in der Tetrahydroxybenzol-Form, als Radikal-Anion DHBQ ^{•3-} in der Semichinon-Form und als Dianion DHBQ ²⁻ in der Chinon-Form.	20
Abbildung 4.3.	Schematische Darstellung der diversen Koordinationsmöglichkeiten der Quadratat-Ionen in Metallquadrattaten (mit jeweils einem Literaturbeispiel).	24
Abbildung 4.4.	Die Strukturformel des Linkermoleküls 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (H ₆ -HHTP).....	27
Abbildung 4.5.	Das redoxaktive vollständig deprotonierte 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen in sieben unterschiedlichen Oxidationsstufen.....	28
Abbildung 4.6.	Einkristallstruktur von Co-CAT-1	29
Abbildung 4.7.	Schematische Darstellung des Hochdurchsatz-Ansatzes der zur Entdeckung der Verbindung [Al ₃ (HHTP)(HHTP [•])(H ₂ O) ₆]·xH ₂ O·xDMF geführt hat.	53
Abbildung 4.8.	Pawley-Fit von [Al ₃ (HHTP)(HHTP [•])(H ₂ O) ₆]·xH ₂ O·xDMF und [Ga ₃ (HHTP)(HHTP [•])(H ₂ O) ₆]·xH ₂ O·xDMF.....	55
Abbildung 4.9.	Pawley-Fit von den unter reduziertem Druck bei 170 °C ausgeheizten Proben [Al ₃ (HHTP)(HHTP [•])(H ₂ O) ₆] und [Ga ₃ (HHTP)(HHTP [•])(H ₂ O) ₆].....	56
Abbildung 4.10.	Deprotoniertes H ₆ -HHTP-Linkermolekül: in der Catechol-Form und in der Semichinon-Monoradikal-Form, die aus der der Triradikal-Form entsteht....	58
Abbildung 4.11.	Darstellung der anorganischen Baueinheit der drei energetisch plausiblen Strukturmodelle A, B und C, die mittels Kraftfeldmethoden ermittelt wurden.	59
Abbildung 4.12.	Darstellung einer Elementarzelle aus der Kristallstruktur von [Al ₃ (HHTP)(HHTP [•])(H ₂ O) ₆] und aus der Kristallstruktur von β-Cristobalit (Hochcristobalit).....	60

Abbildung 4.13.	Darstellung der Elementarzellen aus der Kristallstruktur von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und β -Cristobalit entlang [101]	61
Abbildung 4.14.	Koordinationsumgebung von jeweils einem koordinierenden HHTP^{6-} - und $\text{H}_3\text{-HHTP}^{3-}/\text{HHTP}^{3-}$ -Ion.....	63
Abbildung 4.15.	Strukturformel von HHTP^{3-} und $\text{H}_3\text{-HHTP}^{3-}$	62
Abbildung 4.16.	Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ entlang [101] und [111].....	64
Abbildung 4.17.	N_2 -Sorptionsisothermen (jeweils drei Zyklen) von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$	65
Abbildung 4.18.	CO_2 -Sorptionsisothermen von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (bei 298 K).....	67
Abbildung 4.19.	g-Transformation der EPR-Spektren von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$	68
Abbildung 4.20.	Deprotoniertes $\text{H}_6\text{-HHTP}$ Linkermolekül: die Catechol-Form als HHTP^{6-} und die durch Reduktion entstandene Semichinon-Form als HHTP^{3-} Monoradikal-Anion.....	68
Abbildung 4.21.	IR-Spektren von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$, $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und dem Linker $\text{H}_6\text{-HHTP}$	69
Abbildung 4.22.	Thermogravimetrie (TG)-Kurven von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$	71
Abbildung 4.23.	Temperaturabhängige PXRD-Messungen von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$	73
Abbildung 4.24.	Temperaturabhängige PXRD-Messungen von $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$	74
Abbildung 4.25.	^1H -NMR Spektrum der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$	76
Abbildung 4.26.	^1H -NMR Spektrum der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$, die nach der Synthese mit Ethanol (EtOH) gewaschen wurden.....	78
Abbildung 5.1.	Darstellung der ht- und lt-Form von Al-MIL-53 (ht = high temperature, lt = low temperature)	81
Abbildung 6.1.	Übersicht der eingesetzten Linkermoleküle mit vicinalen Sauerstoffatomen..	94
Abbildung 6.2.	Übersicht der eingesetzten funktionalisierten Linkermoleküle zur Synthese von funktionalisiertem Al-MOF.	95
Abbildung 7.1.	Potentielle Linkermoleküle mit vicinalen Sauerstoffatomen zur Herstellung neuer MOFs.....	103

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1.	Die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden und die dafür eingesetzten Geräte.....	7
Tabelle 3.2.	Die in dieser Arbeit verwendeten Computerprogramme.	8
Tabelle 4.1.	Übersicht ausgewählter Verbindungen mit dreidimensionaler Struktur und alle bis dato bekannten MOFs basierend auf 2,5-Dihydroxybenzochinon als Linker oder seinen Derivaten.....	22
Tabelle 4.2.	Übersicht der dreidimensionalen Koordinationspolymere und MOFs basierend auf Quadratat-Ionen (Stand: März 2017).....	26
Tabelle 4.3.	Ergebnisse der Pawley-Verfeinerung von $[Al_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]$ und $[Ga_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]$	57
Tabelle 4.4.	Spezifische Oberflächen und Mikroporenvolumina von $[Al_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]$ und $[Ga_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]$, ermittelt aus den jeweiligen Adsorptionsisothermen nach jedem Messzyklus.....	66
Tabelle 4.5.	Zuordnung charakteristischer Signale im IR-Spektrum von $[Al_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]\cdot xH_2O\cdot xDMF$ und $[Ga_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]\cdot xH_2O\cdot xDMF$	70
Tabelle 4.6.	Elementanalyse von $[Al_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]\cdot xH_2O\cdot xDMF$ und $[Ga_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]\cdot xH_2O\cdot xDMF$	72
Tabelle 4.7.	Übersicht der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von $[Al_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]\cdot xH_2O\cdot xDMF$	74
Tabelle 4.8.	Übersicht der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von $[Ga_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]\cdot xH_2O\cdot xDMF$	75
Tabelle 6.1.	Übersicht der Sorptionseigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten porösen Verbindungen.	101

I. ALLGEMEINER TEIL

1. Einleitung

Das Gebiet der porösen Materialien ist aufgrund der vielen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten heutzutage von großer Relevanz. Da sie neben der äußeren Oberfläche auch mit der inneren Oberfläche bzw. den Porenwänden mit Gastmolekülen oder Ionen Wechselwirkungen eingehen können, liegen die Anwendungen in den Bereichen der Gasspeicherung sowie Gastrennung, Ionenaustausch und der Katalyse.¹ Für eine erfolgreiche Anwendung sind Eigenschaften wie chemische und thermische Stabilität sowie eine klar definierte Porengröße und Porenfunktionalität entscheidend. Poröse Materialien werden nach ihren Porendurchmessern als mikroporös (< 2 nm), mesoporös (2 nm - 50 nm) oder makroporös (> 50 nm) klassifiziert und in kristalline (Zeolithe, MOFs) und amorphe Verbindungen (Aktivkohle, Schaumstoffe) unterteilt.^{2,3}

Die klassischen Vertreter mikroporöser Materialien sind Zeolithe, die aus dreidimensional eckenverknüpften AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern (Alumosilicate) aufgebaut sind. Die so entstandenen Gerüste weisen eine enge Porenradienverteilung auf, sodass nur Moleküle oder Ionen bis zu einer bestimmten Größe selektiv in die Poren eindringen können.⁴

Im Bereich der porösen Materialien ist eine besondere Klasse kristalliner mikroporöser Materialien in den letzten Jahren in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt. Die metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs = metal-organic frameworks) stellen diese neue Materialklasse dar.⁵ Im Gegensatz zu den Zeolithen haben sie einen modularen Aufbau und bestehen aus anorganischen Baueinheiten, die über organische Linkermoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verknüpft werden. Die anorganischen Baueinheiten bestehen aus isolierten Metall-Ionen, Metall-Sauerstoff-Clustern, -Ringen oder -Ketten. Als organische Baueinheiten (Linker) fungieren meist aromatische Polycarbonsäuren^{6,7}, die im deprotonierten Zustand an die Metallzentren koordinieren und diese somit miteinander verknüpfen. Ebenso können auch Phosphonate^{8,9}, Sulfonate¹⁰ sowie stickstoffhaltige Heteroaromaten, wie Imidazolate¹¹, als organische Baueinheiten eingesetzt werden. Durch das modulare Aufbauprinzip ist es möglich die Größe, Form sowie Funktionalitäten der Poren gezielt einzustellen.¹² Die Porengröße kann durch den

Einsatz von größeren oder kleineren Linkermolekülen variiert werden. Zudem kann die Chemie der Porenoberflächen durch Verwendung von funktionalisierten Linkern eingestellt und somit die Sorptionseigenschaften gegenüber Adsorbaten beeinflusst werden. Des Weiteren können auch die Metall-Ionen ausgetauscht werden um so die chemischen sowie die physikalischen Eigenschaften zu ändern. Entstehen beim Variieren der anorganischen und/oder organischen Baueinheiten topologisch identische Strukturen, so spricht man von isoretikulären Verbindungen.¹³ Aufgrund des modularen Aufbaus und der variierbaren Eigenschaften kommen für die metallorganischen Verbindungen eine Vielzahl potentieller Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Gasspeicherung sowie -trennung, der Katalyse, Sensorik oder der medizinischen Anwendung¹⁴⁻¹⁶ in Frage.

Im Gegensatz zu den Zeolithen ist die thermische Stabilität der MOFs jedoch deutlich niedriger. Innerhalb der metallorganischen Gerüstverbindungen weisen die aluminiumhaltigen MOFs, die hauptsächlich auf Polycarboxylat-Linkern basieren, im Vergleich zu anderen MOFs eine hohe thermische als auch chemische Stabilität auf.¹⁷ Außerdem ist die Herstellung von Al-MOFs meist kostengünstig, da die Aluminiumsalze preiswert sind. Ein Nachteil ist, dass bei der Synthese neuer Al-MOFs in den meisten Fällen mikrokristalline Pulver erhalten werden, was eine Strukturlösung erschwert. Für die Strukturaufklärung ist es daher wichtig, sehr gute Datensätze aus Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen zu erhalten. Eine Möglichkeit um Strukturen aus Einkristalldaten lösen zu können, ist die Herstellung von Einkristallen isoretikulärer Verbindungen. Wird ein neuer mikrokristalliner aluminiumhaltiger MOF hergestellt, so kann versucht werden die isoretikuläre Verbindung basierend auf Gallium, dem Homologen von Aluminium, herzustellen mit dem Ziel Einkristalle zu erhalten. In der Literatur zeigten Untersuchungen, dass MOF-Synthesen mit Ga^{3+} weitgehend Einkristalle ergaben.^{18,19} Was die Synthesebedingungen von Al-MOFs betrifft, so reagiert die Strukturchemie von Al^{3+} -Ionen oft schon auf kleinste Veränderungen der Syntheseparameter, so dass ausgehend von denselben Ausgangsmaterialien unterschiedliche Strukturen entstehen können.²⁰⁻²² Daher haben sich die Hochdurchsatz-Methoden zur Synthese neuer Verbindungen sowie zur isoretikulären Synthese etabliert.^{23,24} Durch Miniaturisierung der Reaktionsgefäße, Parallellisierung der Reaktionen sowie Automatisierung einzelner Synthese- und Charakterisierungsschritte können Zeit gespart und eine Vielzahl an Parametern untersucht werden. Dies

ermöglicht eine schnelle Entdeckung neuer Verbindungen und eine effektive Optimierung der Synthesebedingungen.

In dieser Arbeit geht es um die Synthese und Charakterisierung neuer aluminium- und galliumbasierter MOFs sowie Komplexen. Mit Hilfe der Hochdurchsatz-Methoden wurden sowohl neue als auch isoretikuläre Verbindungen hergestellt. Im ersten Teil wurden für die Herstellung der Al- und Ga-MOFs Linkermoleküle mit vicinalen Sauerstoffatomen eingesetzt. Des Weiteren wurden neue Aluminium- und Gallium-Quadrat-Komplexe hergestellt. Im zweiten Teil der Arbeit wurde für die Funktionalisierung von Al-DUT-5, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC})]$ (BPDC = Biphenyldicarboxylat), funktionalisierte Dicarboxylat-Linker eingesetzt und der Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Sorptionseigenschaften untersucht.

2. Präparative Methoden

2.1 Solvothermalsynthesen

Die Synthesen metallorganischer Gerüstverbindungen und Komplexe im Rahmen dieser Doktorarbeit erfolgten unter solvothermalen Reaktionsbedingungen. Solvothermalsynthesen sind Reaktionen, bei denen ein Reaktionsgemisch in einem abgeschlossenen druckresistenten Reaktionsgefäß auf Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels erhitzt wird. Je nach Befüllungsgrad und Temperatur können unter diesen Bedingungen im Reaktionsgefäß hohe Drücke (autogener Druck) entstehen, wodurch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des eingesetzten Lösungsmittels stark verändert werden können.²⁵ Neben organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Alkoholen oder Aminen, können auch Wasser (Hydrothermalsynthese) und Ammoniak (Ammonothermalsynthese) eingesetzt werden.

Bei der Hydrothermalsynthese wurde das Verhalten des Wassers unter solvothermalen Bedingungen hinreichend untersucht: Durch Erhöhung der Temperatur und des Druckes nehmen die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante ab, während das Ionenprodukt des Wassers zunimmt. Folglich wird die Löslichkeit vieler Edukte erhöht. Die Abnahme der Viskosität führt dazu, dass die Mobilität der Ionen oder Moleküle zunimmt, sodass eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches gewährleistet wird. Des Weiteren kann die Löslichkeit der Edukte durch Zusatz von Mineralisatoren, wie Säuren oder Basen, welche mit schwerlöslichen Substanzen Komplexe bilden können, erhöht werden.²⁵

Im Gegensatz zu den in der keramischen Methode (konventionelle Hochtemperatursynthese) üblichen hohen Temperaturen von meist über 1000 °C werden Solvothermalsynthesen meist bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen 100 und 300 °C durchgeführt, so dass funktionelle Gruppen bzw. Baueinheiten der Ausgangsverbindungen erhalten bleiben. Es werden hierbei oft kinetisch stabile Reaktionsprodukte gebildet. Solvothermalsynthesen eignen sich daher gut für die Darstellung von Festkörpern mit offenen Gerüststrukturen, wie z.B. MOFs oder Zeolithen, die metastabile Zwischenprodukte darstellen.²⁶ Weitere Vorteile der Solvothermalsynthese gegenüber den keramischen Methoden sind die viel kürzere

Reaktionszeit sowie das Erhalten von meistens homogenen Produkten und Einkristallen.²⁵

2.2 Solvothermalansynthese mittels Hochdurchsatzmethode

Bei Solvothermalansynthesen kann eine Vielzahl chemischer sowie physikalischer Parameter die Reaktion beeinflussen. Diesbezüglich ermöglichen Hochdurchsatzmethoden (HD-Methoden) das effiziente Untersuchen einer Vielzahl von Reaktionsparametern auf die Produktbildung. Die HD-Methoden beruhen auf den Prinzipien der Miniaturisierung, Parallelisierung und Automatisierung, d.h. durch Miniaturisierung der Reaktionsgefäße und Parallelisieren der Synthese können in sehr kurzer Zeit unter Einsatz von kleinen Mengen an Edukten eine große Anzahl von Reaktionen durchgeführt sowie die Produkte mittels automatisierten Charakterisierungsmethoden charakterisiert werden. In Abbildung 2.1 ist ein typischer Arbeitsverlauf eines Hochdurchsatzversuches schematisch dargestellt:

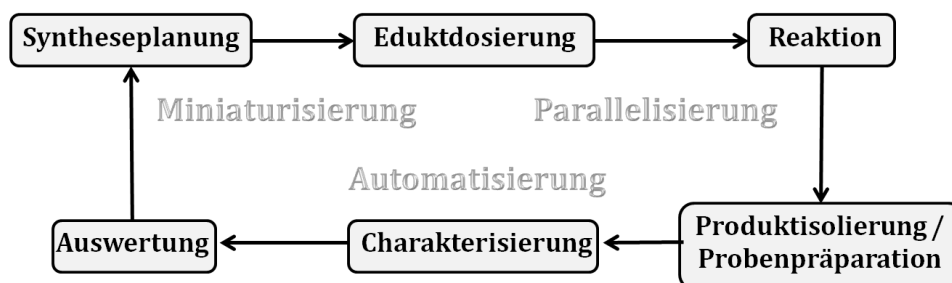


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung eines typischen Arbeitsverlaufes eines Hochdurchsatzexperimentes.

Bei der Parallelsynthese werden die einzelnen Reaktionen in einem Edelstahlreaktorblock mit räumlich getrennten Teflonreaktoren durchgeführt, sodass diese den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt sind und die Reaktionen dadurch gut miteinander verglichen werden können. Es gibt Reaktorsysteme mit 24 bzw. 48 Teflonreaktoren. In einem 24er-Reaktorsystem können parallel 24 Reaktionen mit einem maximalen Reaktionsvolumen von 2000 μL untersucht werden. Die Teflonreaktoren eines 48er Reaktorsystems dagegen weisen ein Maximalvolumen von 300 μL auf. Für einen Hochdurchsatzansatz können die vorher berechneten

Eduktmengen direkt in die Teflonbehälter eingewogen bzw. bei flüssigen Edukten und Lösungsmitteln mit Hilfe einer Mikropipette dosiert werden. Der so für einen Hochdurchsatzansatz vorbereitete Edelstahlreaktorblock wird anschließend mit zwei Teflonfolien (eine Dünne und eine Dickere) abgedeckt, mittels eines Edelstahlautoklaven dicht verschlossen und in den Ofen überführt. Die entstandenen Produkte können nach dem Abkühlen des Reaktorblocks durch Filtration abgetrennt werden. Dabei werden die Produkte mit Hilfe einer Mikropipette entnommen und auf ein Filterpapier gegeben, das in eine Filtrierapparatur eingelegt ist. Ein Filtrieraufsatz ermöglicht dabei das getrennte Abfiltrieren von 24 bzw. 48 Proben.

Durch den Einsatz von HD-Methoden können große Parameterräume in kurzer Zeit erfasst und große Substanzbibliotheken erstellt werden. Außerdem werden geringe Mengen an Chemikalien verbraucht und somit die Materialkosten gesenkt. Die HD-Methodik eignet sich daher gut für die Optimierung von Synthesen, sowie die systematische Untersuchung von solvothermalen Systemen zur Entdeckung neuer Verbindungen.

3. Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der hergestellten Verbindungen wurde in dieser Arbeit eine Vielzahl an Methoden verwendet. In Tabelle 3.1 sind diese Methoden und die verwendeten Geräte aufgelistet. Die für diese Arbeit wichtigste Methode ist die Röntgenpulverbeugung zur Ermittlung der Kristallstrukturen. Im Folgenden werden das Prinzip der Röntgenbeugung und das Prinzip der Kristallstrukturbestimmung aus Pulverbeugungsdaten im Detail beschrieben. Die dafür verwendeten Computerprogramme sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.1. Die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden und die dafür eingesetzten Geräte.

Methode	Geräteart	Anmerkung
Röntgenpulverdiffraktometrie	STOE StadiP Kombi	CuK _{α1} -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), Transmissionsgeometrie, Image Plate Detektor, θ - θ -Probentisch (Hochdurchsatzdiffraktometer)
	STOE StadiP	CuK _{α1} -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), Transmissionsgeometrie, Mythen-Detektor
Einkristallstrukturanalyse	STOE IPDS I	MoK _α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Thermogravimetrie/ Differenzthermoanalyse	NETZSCH STA 409 CD	in Korundtieglern unter Luft (Durchflussrate: 75 mL/min), Heizrate: 4 K/min
Elementaranalyse (CHNS)	Eurovektor EuroEA	He-Trägergas, Verbrennung in O ₂ bei 1010 °C
IR-Spektroskopie	Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01	4000 – 450 cm ⁻¹ , ATR Einheit
UV/vis-Spektroskopie	Cary 5000	175 – 3300 nm, PbSmart-Detektor
EPR-Spektroskopie	Bruker EMX <i>plus</i>	PremiumX microwave bridge, ausgestattet mit einer dual mode cavity von Bruker ER-4116DM
NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 200	¹ H-NMR in Lösung
Rasterelektronenmikroskopie	Philips ESEM-XL 30	EDX-Detektor
Volumetrische Gasadsorption	BEL JAPAN INC. Belsorp _{max}	N ₂ -, H ₂ -, CO ₂ -, CH ₄ - und H ₂ O-Messungen bis 1 bar

Tabelle 3.2. Die in dieser Arbeit verwendeten Computerprogramme.

Programm	Verwendung
Stoe WinXPow ²⁷	Visualisierung von Pulverdiffraktogrammen, Konvertierung in andere Dateiformate
Topas Academics 4.1 ²⁸	Indizierung, Verfeinerung der Zellparameter mittels Pawley- und LeBail-Methoden, Strukturverfeinerung mittels Rietveld-Methode
X-RED und X-SHAPE ²⁹	Absorptionskorrektur
SHELXS und SHELXTL ³⁰	Strukturlösung von Einkristalldatensätzen mittels direkter Methoden und Strukturverfeinerung von Einkristalldatensätzen
FOX ³¹	Strukturlösung mittels Realraummethoden
Materials Studio 5.0 ²⁷	Simulation von Strukturmodellen mittels Kraftfeldrechnung
Diamond 3.1 ³²	Visualisierung der Kristallstrukturen
Platon ³³	Berechnung theoretischer Porenvolumina, Konvertierung von Zellparametern
MATLAB Toolbox Easyspin ³⁴	Simulation der EPR-Spektren

3.1 Prinzip der Röntgenbeugung

Kristalline Festkörper sind homogen, dreidimensional und weisen eine translationsperiodische Fernordnung auf. Die kleinste sich wiederholende Einheit in einem Kristall wird als Elementarzelle bezeichnet und wird über die Zellparameter a , b , c (Kantenlängen) und α , β , γ (Winkel) definiert. In den Elementarzellen befinden sich Atome. Zur Beschreibung der Röntgenbeugung an Kristallen können sogenannte Netzebenen genutzt werden, welche Flächen durch die Elementarzellen darstellen. Die Orientierung der Netzebenen werden durch die Miller'schen Indizes h , k , l dargestellt und durch den periodischen Aufbau gibt es zu jeder Ebene (hkl) eine Schar paralleler Ebenen mit einem Netzebenenabstand d . Diese Abstände liegen in derselben Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.³⁵ Wird ein Kristall mit

Röntgenstrahlen bestrahlt, so wirkt die Anordnung der Scharen von parallelen Ebenen wie ein Gitter und es tritt Beugung auf (Abbildung 3.1).

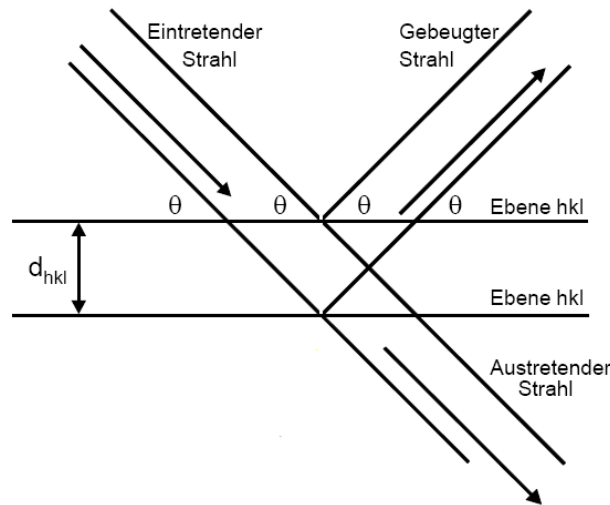


Abbildung 3.1. Beugung der Röntgenstrahlen an zwei Netzebenen.³⁵

Es kommt dann zu einer beobachtbaren Beugung der Strahlen, wenn die an den Netzebenen reflektierten Strahlen konstruktiv interferieren. Dies tritt auf, wenn der Gangunterschied zwischen den benachbarten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der eingestrahlten Wellenlänge ist. Die Bragg-Gleichung (Gleichung 3.1) beschreibt diesen Zusammenhang:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Dabei stellt n die Beugungsordnung dar, λ ist die Wellenlänge der gebeugten Strahlung, d der Netzebenenabstand und θ gibt den Beugungswinkel zwischen Strahl und Netzebene an. Bei Beugungsexperimenten wird die Beugung der monochromatischen Strahlung in Abhängigkeit von 2θ gemessen. Wenn der Winkel θ so gewählt wird, dass der Gangunterschied, ein ganzzahliges Vielfaches von λ beträgt, so entsteht konstruktive Interferenz und im Beugungsbild erscheint ein Reflex.

Die Anordnung der Atome in einem Kristall kann mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden. Der Strukturfaktor F_{hkl} eines bestimmten Reflexes kann aus der Anordnung aller n Atome in der Elementarzelle berechnet werden (Gleichung 3.2)³⁶:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n [\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} beschreibt die Verteilung des Streuvermögens in der Elementarzelle. Der Atomformfaktor f_n der Atomsorte n stellt die winkelabhängige Streukraft eines Atoms dar und ist abhängig von der Elektronendichte. Die Intensität eines gemessenen Reflexes I_{hkl} kann aus dem Strukturfaktor berechnet werden, die proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors F_{hkl} ist (Gleichung 3.3):

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Um aus dieser Beziehung (Gl. 3.3) die Elektronendichteverteilungen und somit die Lage die Atome zu ermitteln, muss das sogenannte Phasenproblem gelöst werden. Eine elektromagnetische Welle wird durch die Wellenlänge, die Ausbreitungsrichtung, die Amplitude und durch die Phase beschrieben. Da es nicht möglich ist Amplitude und Phase einer Welle gleichzeitig zu messen, geht die Phaseninformation bei der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristalliten verloren; man erhält lediglich die Intensität des Reflexes. Nur wenn das komplexe Phasenproblem gelöst wird, kann somit eine Struktur gelöst werden. Das Phasenproblem kann mittels mathematischer Methoden wie der Patterson-Methoden³⁷ oder den Direkten Methoden³⁸ gelöst werden.³⁶

3.2 Prinzip der Röntgenpulverbeugung

Bei der Röntgenpulverbeugung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) wird monochromatische Röntgenstrahlung an mikrokristallinen Pulvern gebeugt. Im Idealfall liegt keine Vorzugsorientierung (Textur) der Kristallite vor, sondern eine statistische Verteilung der einzelnen Kristallite, so dass die Bragg-Gleichung für alle Netzebenen mit derselben Wahrscheinlichkeit erfüllt wird und alle möglichen Reflexe auch beobachtet werden. Im Beugungsbild sind jedoch keine diskreten Reflexe zu sehen, sondern es werden diskrete Beugungsmaxima erzeugt, da jeder Kristall eigene Reflexe erzeugt. Diese Beugungsreflexe werden zu sogenannten Laue-Kegeln summiert. Der Schnitt durch die Laue-Kegeln stellt ein ringförmiges kreissymmetrisches

Pulverdiffraktogramm dar, dessen Maxima als Debye-Scherrer-Ringe bekannt sind (Abbildung 3.2).

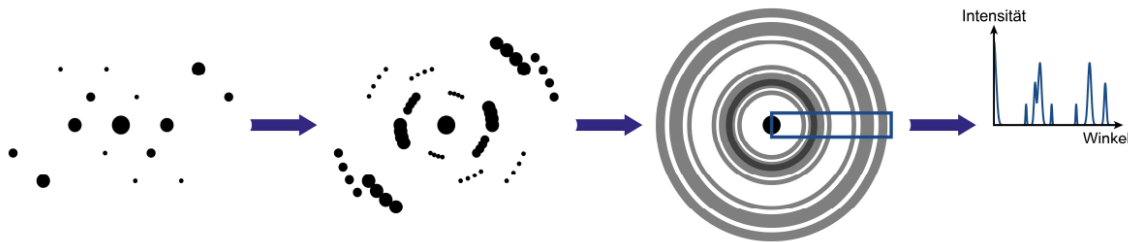


Abbildung 3.2. Debye-Scherrer-Ringe, die durch Überlagerung der Beugungsbilder einzelner Kristalle entstehen. Ein Schnitt durch diese Ringe ergibt ein Pulverdiffraktogramm (rechts).³⁹

Bei kristallinen Pulvern ohne Vorzugsorientierung sind im Pulverdiffraktogramm alle Reflexe zu sehen. Bei texturierten Proben dagegen entstehen im Beugungsbild keine Ringe sondern Häufungsbereiche (Abbildung 3.3). Die relativen Intensitätsverhältnisse der beobachteten Reflexe variieren dann.

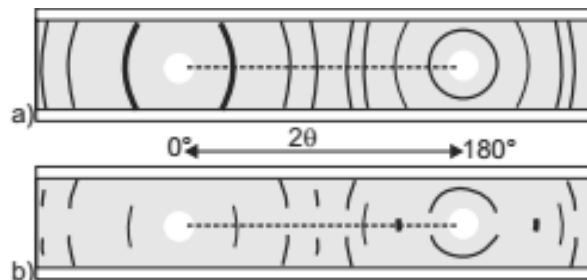


Abbildung 3.3. Debye-Scherrer-Ringe von a) einer kristallinen Probe (im Pulverdiffraktogramm erscheinen sieben Reflexe) und b) einer kristallinen Probe mit Textur.³⁵ Bei b) entstehen Häufungsbereiche, sodass im Pulverdiffraktogramm nur drei Reflexe erscheinen.

Ein Pulverdiffraktogramm wird durch die Lage der Reflexe, durch deren Intensität und durch die Breite der Beugungsreflexe charakterisiert: Die Lage der Reflexe gibt Informationen über den Abstand d der Netzebenen. Die Intensität der Beugungsreflexe ist abhängig von der Anordnung der Atome in der Elementarzelle. Die Halbwertsbreite der Reflexe gibt Auskunft über die Größe der vorliegenden Kristallite. Je kleiner die Kristallite, desto größer die Reflexverbreiterung. Die Anzahl der Reflexe im gemessenen Diffraktogramm gibt oft erste Informationen über die Symmetrie der Verbindung. Bei hochsymmetrischen Substanzen kann es zu symmetriebedingten

Auslöschungen kommen und es werden meist weniger Reflexe beobachtet als bei niedersymmetrischen Substanzen. Zur weiteren Charakterisierung, d.h. zur Ermittlung der Zellparameter und Zuordnung der Millerschen Indizes muss das Pulverdiffraktogramm zunächst indiziert und verfeinert werden um anschließend bei guter Qualität eines gemessenen Pulverdiffraktogramms die Struktur der kristallinen Verbindung lösen zu können.

3.3 Indizierung und Zellverfeinerung

Die Indizierung eines Diffraktogramms bedeutet das Zuordnen der Millerschen Indizes (hkl -Werte) zu den aus den Reflexlagen ermittelten d -Werten. Die quadratische Bragg-Gleichung (Gleichung 3.4, für ein kubisches Kristallsystem) beschreibt hierbei den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d , den Gitterparametern und den Millerschen Indizes. Je nach Symmetrie einer Elementarzelle vereinfacht sich die quadratische Bragg-Gleichung. Für ein kubisches System mit $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Sind also nur die Reflexe vorhanden, die diese Gleichung 3.4. erfüllen, so ist das Diffraktogramm kubisch indiziert. Die Indizierung ist bei niedersymmetrischen Zellen nicht einfach, da sich die Anzahl der Variablen erhöht und sich Reflexe überlagern können.³⁶ Des Weiteren können bestimmte Zentrierungen sowie translatorische Symmetrieelemente einer Elementarzelle zu systematischen Auslöschungen führen. Dabei werden bestimmte Reflexe, die zwar laut Kristallsystem erlaubt sind, im Diffraktogramm nicht beobachtet. Es werden aus diesem Grund zur Indizierung von Pulverdiffraktogrammen Computerprogramme verwendet, die mittels Algorithmen den indizierten Reflexen eine oder mehrere mögliche Zellen zuordnen. Einige der am häufigsten eingesetzten Algorithmen sind TREOR⁴⁰ und DICVOL.⁴¹ In dieser Arbeit wurde zur Indizierung und Zellverfeinerung das Computerprogramm Topas Academics²⁸ verwendet, welches mit modifizierten DICVOL-Algorithmen arbeitet.

Um die aus der Indizierung erhaltenen Zellparameter zu verfeinern, wird eine Zellverfeinerung mittels der Pawley⁴² oder Le Bail⁴³ Methode durchgeführt. Diese Methoden beruhen auf der iterativen Veränderung der Zellparameter, bis die quadrierte Abweichung der erhaltenen Werte im Vergleich zu den theoretisch berechneten Idealwerten ein Minimum, d.h. das kleinste Fehlerquadrat, erreicht (Gleichung 3.5):

$$\sum_i (d_{obs} - d_{calc})^2 = minimum \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Bei der Pawley- und Le Bail-Verfeinerung wird eine Profilanpassung eines theoretisch berechneten Diffraktogramms an das gemessene Diffraktogramm durchgeführt, wobei weitere Faktoren wie die Nullpunktverschiebungen und anisotrope Reflexformen berücksichtigt werden.⁴⁴ Die Reflexintensitäten werden bei einer Verfeinerung extrahiert, was für die spätere Strukturlösung eine wichtige Rolle spielt. Die Qualität einer erfolgreichen Indizierung und Zellverfeinerung mittels Pawley oder Le Bail Methode kann optisch anhand des Vergleichs des gemessenen und berechneten Diffraktogramms sowie über verschiedene mathematische Gütefaktoren beurteilt werden. Der gebräuchliche Gütefaktor für die Profilanpassung ist der R_{wp} -Wert (Gleichung 3.6)³⁶:

$$R_{wp} = \sqrt{\left[\frac{\sum \omega_i (I_{i,obs} - I_{i,calc})^2}{\sum \omega_i (I_{i,obs})^2} \right]} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Dabei ist ω_i der Gewichtungsfaktor, der die Genauigkeit der gemessenen Intensitäten berücksichtigt. $I_{i,obs}$ und $I_{i,calc}$ stellen die gemessenen und berechneten Intensitäten am Punkt i dar. Der R_{wp} -Wert sollte bei einer idealen Verfeinerung gegen Null streben. Ein weiteres Gütekriterium ist der Übereinstimmungsfaktor GoF (Goodness of Fit), der im Idealfall etwa bei 1 liegen sollte.³⁵ Der GoF -Wert wird über die Gleichung 3.7 ermittelt:

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum \omega_i (I_{i,obs} - I_{i,calc})^2}{n-p}} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Diese berücksichtigt die Anzahl der gemessenen Punkte n und die Anzahl der verfeinerten Parameter p .³⁵

3.4 Strukturlösung und Strukturverfeinerung

Nach einer erfolgreichen Indizierung und Zellverfeinerung liegen die Basisinformationen (Zellparameter, mögliche Raumgruppen) der noch unbekanntes Kristallstruktur vor, mit denen die Strukturlösung erfolgen kann. Bei einem Beugungsvorgang wird die dreidimensionale periodische Elektronendichtefunktion (Gleichung 3.8), mit der eine kristalline Verbindung Interferenzerscheinungen hervorruft, mittels einer Fouriertransformation in viele Einzelwellen F_{hkl} (Strukturfaktor) zerlegt. Das Beugungsbild wird daher als Fouriertransformierte einer kristallinen Verbindung betrachtet.³⁶

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Sind also alle Einzelwellen (Strukturfaktoren F_{hkl}) mit ihren Phasen bekannt, so kann mittels Fouriersynthese für jeden Punkt xyz die Elektronendichte ρ bestimmt werden. Allerdings sind lediglich die Amplituden der Streuwelle und nicht F_{hkl} experimentell bestimmbar. Die Phaseninformation der Reflexe geht verloren.

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, kann das Phasenproblem mittels mathematischer Methoden, wie der Patterson-Methoden³⁷ oder der Direkten Methoden³⁸ gelöst werden. Die Strukturlösung aus Pulverdaten erfolgt meist mittels Direkter Methoden. Bei den Direkten Methoden können die Phasen bestimmter Reflexgruppen, sogenannte Reflextripletts, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit voneinander abgeleitet werden, sodass die Phasen mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit ermittelt werden können. Eine weitere Erschwerung bei der Strukturlösung aus Pulverdaten kann durch das Problem der Reflexüberlappung zustande kommen. Das Beugungsbild ist hierbei eindimensional im Gegensatz zu einem dreidimensionalen Beugungsbild eines Einkristalls, daher können Reflexe mit ähnlichen d -Werten überlappen, sodass die eindeutige Zuordnung der Intensitäten zu den dazugehörigen Netzebenen nicht einfach verläuft.³⁶

Die sogenannten Realraummethoden⁴⁵ umgehen das Phasenproblem, da hierfür die Strukturlösung keine Phasen der einzelnen Reflexe benötigt werden. Bei dieser Methode wird aus den ermittelten kristallographischen Parametern und der empirischen Summenformel eine zufällige Kristallstruktur berechnet. Dabei wird die

Lage der Atome iterativ so lange zufällig geändert bis das theoretische Diffraktogramm möglichst gut mit dem experimentellen Diffraktogramm übereinstimmt. Realraummethoden erfordern einen hohen Rechenaufwand und werden mit Hilfe von Computerprogrammen wie FOX³¹ durchgeführt. Es ist von Vorteil, wenn in der Struktur bereits Fragmente (wie z.B. die organischen Baueinheiten bei MOFs) bekannt sind, die als definierte starre Baueinheiten angegeben werden können, sodass der komplexe Prozess der Strukturlösung vereinfacht werden kann.

Eine weitere Methode um Strukturmodelle aufzustellen ist die Anwendung von Kraftfeldmethoden (UFF = Universal Force Field).⁴⁶ Diese Methode hat sich bei den MOFs, die einen modularen Aufbau haben, etabliert. Hierbei dient die Kristallstruktur einer isoretikulären Verbindung als Basis, deren strukturell ähnliche Baueinheiten, wie die Linkermoleküle, durch längere oder kürzere ausgetauscht werden. Des Weiteren werden auch die aus der Indizierung erhaltenen Zellparameter eingefügt. Anschließend wird diese hypothetische Kristallstruktur mittels Kraftfeldrechnungen geometrisch optimiert. Geometrische Optimierung bedeutet, dass für jede definierte Bindung eine bestimmte Kraftkonstante und ein optimaler Abstand berechnet werden, sodass durch schrittweise Änderung der Atomlagen die energetischen Eigenschaften der Bindungen optimiert werden und so ein idealisiertes Strukturmodell mit minimaler Energie erzeugt werden kann. Die Kraftfeldrechnungen erfolgen mit Hilfe von Computerprogrammen wie Materials Studio.²⁷

Die durch die bereits erwähnten Methoden erhaltenen optimierten Strukturmodelle können anschließend mit Hilfe der Rietveld-Methode⁴⁷ verfeinert werden um die genaue Struktur zu ermitteln. Wie bei der Pawley- oder Le Bail-Methode wird dabei das Strukturmodell solange an die experimentellen Daten angepasst, bis eine ausreichende Übereinstimmung erfolgt. Es werden zusätzlich die Atompositionen, deren thermische Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren angepasst. Bei der Rietveld-Verfeinerung wird, neben den bereits erwähnten R_{wp} - und GoF -Wert (Gleichung 3.6 und 3.7), zusätzlich der R_{Bragg} -Wert als Gütekriterium angegeben (Gleichung 3.9).³⁶ Diese beschreibt den Grad der Übereinstimmung der gemessenen Reflexintensitäten mit den theoretisch ermittelten Reflexintensitäten.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum |I_{obs}|} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

II. Hauptteil

4. Metallorganische Gerüstverbindungen und Komplexe basierend auf dreiwertigen Metallen (Al, Ga) und Linkermolekülen mit vicinalen Sauerstoffatomen

Metallorganische Gerüstverbindungen bestehen aus anorganischen Baueinheiten, die mittels organischen Linkermolekülen, wie Carboxylaten⁴⁸⁻⁵⁰, Imidazolaten¹¹ oder Phosphonaten^{8,51}, zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft werden. MOFs bilden mit Metallionen in höheren Oxidationsstufen oft sehr stabile Verbindungen, wobei bereits zahlreiche Verbindungen mit vielfältigen Strukturen und permanenter Porosität erhalten wurden.^{52,53} Besonders von Interesse sind aluminiumhaltige MOFs (Al-MOFs) aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität.^{54,55} Des Weiteren werden Al-MOFs in den Bereichen von Gasspeicherung und -trennung^{56,57}, Katalyse⁵⁸, Sensorik⁵⁹ sowie Protonenleitfähigkeit⁶⁰ als mögliche Kandidaten diskutiert. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich metallorganische Gerüstverbindungen und Komplexe dargestellt, die auf dreiwertigen Metallionen wie Al^{3+} und Ga^{3+} , und auf organischen Linkermolekülen ohne Carboxylatfunktionen basieren. Der Fokus liegt hierbei auf dem Versuch – im Gegensatz zu den üblichen carboxylatbasierenden MOFs – mit Linkermolekülen, die vicinale Sauerstoffatome enthalten, permanent poröse metallorganische Gerüstverbindungen zu synthetisieren.

Durch den Einsatz von Carboxylat-basierten Linkermolekülen wurden bis dato eine Vielzahl von Al-MOFs mit unterschiedlichen Strukturen sowie chemischen und physikalischen Eigenschaften hergestellt. Dabei spielen die Zähigkeit, der Winkel und die funktionellen Gruppen der Carboxylat-Liganden eine wichtige Rolle bei der Entstehung der Strukturen und deren Eigenschaften. Der erste und am intensivsten untersuchte Al-MOF $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})]$, auch bekannt unter dem Trivialnamen MIL-53 (MIL = Matériaux de l'Institute Lavoisier), enthält Terephthalat-Ionen (BDC^{2-}) als Linkermolekül und wird aus Terephthalsäure und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Wasser erhalten.⁶¹

Die Struktur besteht aus Ketten eckenverknüpfter AlO_6 -Polyeder, die über die Terephthalat-Ionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit rautenförmigen Kanälen verknüpft werden. Die Struktur weist zudem eine strukturelle Flexibilität auf, d.h. je nach Art der eingelagerten Gastmoleküle oder in Abhängigkeit der Temperatur kann sich das Gerüst ausdehnen oder zusammenziehen. Es wurde eine Reihe von MIL-53-Derivaten mit unterschiedlichen Eigenschaften unter Einsatz diverser mit Halogenen, NH_2 -, NO_2 - oder COOH -Gruppen funktionalisierten Terephthalsäuren als Linkermolekül hergestellt.⁶²⁻⁶⁷ Verwendet man 2-Aminoterephthalsäure ($\text{H}_2\text{-BDC-NH}_2$) als Linkermolekül und Methanol als Lösungsmittel, so wird die Verbindung CAU-1 ($[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{BDC-NH}_2)_3]$) erhalten.⁴⁸ In der Struktur bilden Achterringer aus abwechselnd kanten- und eckenverknüpften AlO_6 -Polyedern die anorganische Baueinheit. Die Kantenverknüpfung erfolgt dabei über Methoxygruppen und die Eckenverknüpfung über Hydroxygruppen. Jeder achtkernige Cluster wird über zwölf 2-Aminoterephthalat-Ionen, vier in der Ringebene und jeweils vier oberhalb und unterhalb, mit weiteren zwölf Achterringer zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die dabei entstehenden verzerrt oktaedrischen bzw. tetraedrischen Poren haben einen Porendurchmesser von etwa 1 bzw. 0.45 nm. Mit dem Linkermolekül 2,5-Dihydroxyterephthalsäure ($\text{H}_2\text{-BDC-(OH)}_2$) wurden weitere Al-MIL-53- und CAU-1-Derivate, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC-(OH)}_2)]$ ⁶² und $[\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8(\text{BDC-(OH)}_2)_6]$ ⁶⁸, hergestellt. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen mit den freien funktionellen OH-Gruppen, wurde unter Verwendung zweiwertiger Metalle, wie $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} , die Verbindungen CPO-27 bzw. MOF-74 ($[\text{M}_2(\text{BDC}(\text{O})_2)(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁶⁹⁻⁷¹ mit einer maximalen spezifischen Oberfläche von circa $1360 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hergestellt, wobei die funktionellen Hydroxygruppen auch an der Koordination beteiligt sind. Das Linkermolekül ist vierfach deprotoniert (BDC-(O)_2^{4-}), sodass die deprotonierten COOH - und OH -Gruppen an die Metallzentren koordinieren (Abbildung 4.1). Die zweiwertigen Metallzentren sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, jeweils drei von den Carboxylatgruppen, zwei von deprotonierten OH-Gruppen und eins von einem DMF (Dimethylformamid) oder Wasser Molekül. Es entstehen damit helicale *M-O-C*-Knotenpunkte bzw. IBUs (Inorganic Building Units), die durch die Verknüpfung der Linkermoleküle BDC-(O)_2^{4-} zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit hexagonal wabenförmigen eindimensionalen Poren verknüpft werden.

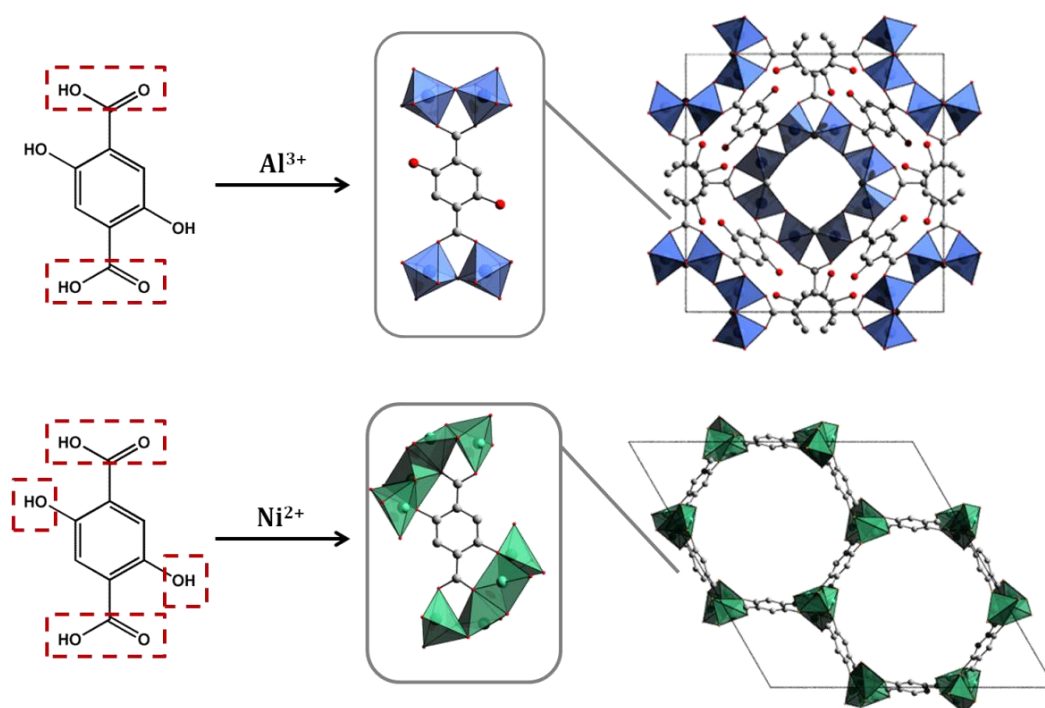


Abbildung 4.1. Unterschiedliche Koordinierungsmöglichkeiten der Sauerstoffatome der deprotonierten 2,5-Dihydroxyterephthalsäure in CAU-1-(OH)₂ (oben) und Ni-CPO-27 (unten).

Es gibt auch Koordinationspolymere und einige wenige MOFs mit koordinierenden vicinalen Sauerstoffatomen. Bekannte Linkermoleküle mit vicinalen Sauerstoffatomen sind 2,5-Dihydroxybenzochinon ($\text{H}_2\text{-DHBQ}$) und seine Derivate, wie z.B. 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxybenzochinon ($\text{H}_2\text{-DHBQ-Cl}_2$) oder 2,5-Dibromo-3,6-dihydroxybenzochinon ($\text{H}_2\text{-DHBQ-Br}_2$). 2,5-Dihydroxybenzochinon wurde vor allem für Synthesen mit Übergangsmetall- und Seltenen-Erd-Salzen eingesetzt. Bei diesen Koordinationspolymeren und Komplexen zeigten die Untersuchungen, dass das deprotonierte 2,5-Dihydroxybenzochinon ein redoxaktiver Linker ist.⁷² Es können während der Synthese reversible Redoxreaktionen zwischen der Tetrahydroxybenzen-Form (DHBQ^{4-}), der Semichinon-Form ($\text{DHBQ}^{\bullet 3-}$, ein Radikal-Anion) und der Chinon-Form (DHBQ^{2-}) stattfinden (Abbildung 4.2).

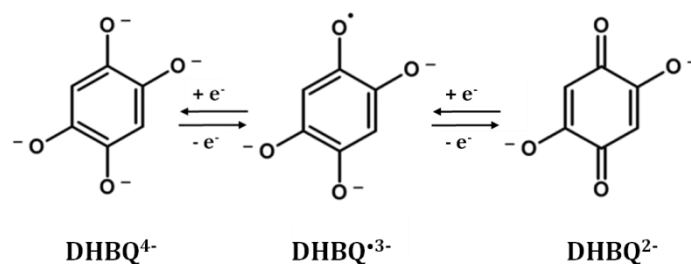


Abbildung 4.2. Deprotonierte Form des Linkermoleküls 2,5-Dihydroxybenzochinon als Tetraanion DHBQ^{4-} in der Tetrahydroxybenzol-Form (links), als Radikal-Anion $\text{DHBQ}^{3\cdot-}$ in der Semichinon-Form (mitte) und als Dianion DHBQ^{2-} in der Chinon-Form (rechts).

Die Umsetzung von Salzen zwei-, drei- und vierwertiger Übergangsmetall- oder Lanthanoid-Ionen mit $\text{H}_2\text{-DHBQ}$ als Linkermolekül führte sowohl zu Komplexen als auch zu nicht-porösen ein-, zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymeren.⁷²⁻⁷⁹ Mit zweiwertigen Übergangsmetall-Salzen von Kupfer, Cadmium, Zink, sowie Cobalt und $\text{H}_2\text{-DHBQ-Cl}_2$ als Linker wurden Schichtverbindungen der Zusammensetzung $((\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3[\text{M}_2^{\text{II}}(\text{DHBQ-Cl}_2)_3] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ mit $M = \text{Cu, Cd, Zn, Co}$; $\text{phz} = \text{Phenazin } \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) hergestellt.⁷⁴ Die Metallzentren sind oktaedrisch von jeweils drei Linkermolekülen umgeben und bilden so negativ geladene wabenförmig zweidimensionale $[\text{Cu}_2(\text{DHBDQ-Cl}_2)_3]^{2-}$ -Schichten. Die zweite Schicht besteht aus isolierten $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]^{2+}$ -Einheiten ($\text{phz} = \text{Phenazin, } \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Bei diesen Einheiten werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den drei H-Atomen eines H_3O^+ -Ions und den Stickstoffatomen von jeweils drei Phenazin Molekülen gebildet. Die zwei unterschiedlichen Schichten sind ABAB-gestapelt und werden durch π - π -und elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten.⁷⁴

Mit Al^{3+} -Ionen und 2,5-Dihydroxybenzochinon-Linkern waren zu Beginn der Arbeit keine MOFs bekannt. Es existierten lediglich Komplexe mit Al^{3+} , Cr^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen.⁷⁷ Als Linker wurde zur Synthese 2-Chlor-5-cyano-3,6-dihydroxybenzochinon, $\text{H}_2\text{-DHBQ-ClCN}$, eingesetzt $((\text{A})_3[\text{M}(\text{DHBQ-ClCN})_3])$ mit $\text{A} = (\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_4\text{N}^+$ oder $(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{P}^+$; $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$). Die Kristallstrukturen von den isostrukturellen Cr^{3+} - und Fe^{3+} Verbindungen wurden aus Einkristalldaten ermittelt, während für den aluminiumhaltigen Komplex ein Strukturmodell erstellt wurde. Die Metallzentren sind oktaedrisch von jeweils drei Linkermolekülen umgeben und bilden so mononukleare Einheiten. Diese bilden über $\text{C-N}\cdots\text{Cl}$ Wechselwirkungen eindimensionale Ketten. Die $\text{C-N}\cdots\text{Cl}$ Wechselwirkungen wurden hierbei als sogenannte Halogenbrücken betrachtet,

wobei das Cl-Atom als Lewis-Säure (Halogenbrücken-Donor) und das N-Atom als Lewis-Base (Halogenbrücken-Akzeptor) fungiert.⁷⁷ Zwischen den so gebildeten Ketten bzw. Schichten sind die Gegenionen, Tetrabutylammonium oder Tetraphenylphosphonium, lokalisiert. Das Besondere an diesen Komplexen ist, dass die aluminiumhaltige Komplexverbindung über lumineszierende Eigenschaften unter sichtbarem Licht verfügen, während die Fe³⁺- und Cr³⁺-haltigen isostrukturellen Komplexe interessante magnetische Eigenschaften aufweisen. Die ersten Ergebnisse über MOFs mit Verwendung von H₂-DHBQ als Linkermoleküle wurden erst in jüngster Vergangenheit veröffentlicht. Unter Einsatz von zweiwertigen Magnesium- und Zinksalzen wurden die Verbindungen $[M(\text{DHBQ})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{ROH}$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$) erhalten.⁸⁰ Interessant ist, dass als Linker nicht direkt 2,5-Dihydroxybenzochinon eingesetzt wurde, sondern 1,2,3,4-Tetrahydroxybenzol, welcher während der Synthese zu H₂-DHBQ (in situ) oxidiert wurde. Die chiralen Metallzentren sind oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen von jeweils zwei DHBQ²⁻ und von zwei Sauerstoffatomen von jeweils zwei *cis*-ständigen H₂O-Liganden umgeben. Es entstehen somit eindimensionale „kurbelstangenartige“ *cis*-M(DHBQ)(H₂O)₂-Ketten, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierenden Wassermolekülen und den Sauerstoffatomen des DHBQ²⁻-Linkers eine dreidimensionale Struktur mit Methanol bzw. Ethanol als Gäste in den Poren ausbilden. Nach dem Entfernen der Gastmoleküle findet eine strukturelle Umwandlung statt: die *cis*-Ketten werden zu *trans*-M(DHBQ)(H₂O)₂-Ketten umgelagert, wobei die Metallzentren von den H₂O-Liganden *trans*-ständig koordiniert werden. Nach dem Entfernen der Gast- und Wassermoleküle sind beide Verbindungen porös gegenüber H₂, CO₂ und CH₄.

Ein weiterer poröser MOF, mit der Zusammensetzung $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{DHBQ-Cl}_2)(\text{DHBQ-Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ und einer spezifischen Oberfläche von 885 m² / g, wurde mit Eisen(II)-Salzen hergestellt⁸¹. Die Redoxaktivität der Linkermoleküle kommt in dieser Struktur wieder zum Vorschein. Für die Synthese wurde ein Fe²⁺-Salz eingesetzt. Während der Synthese kommt es zu einem Elektronentransfer von Fe²⁺ zum (DHBQ-Cl₂)²⁻-Linker, sodass Fe²⁺ zu Fe³⁺ oxidiert und (DHBQ-Cl₂)²⁻ zum (DHBQ-Cl₂)^{•3-}-Radikalanion reduziert wird. In der Struktur dieser Verbindung befindet sich ein (DHBQ-Cl₂)²⁻ und zwei (DHBQ-Cl₂)^{•3-} Ionen, wobei das Eisen dreifach positiv geladen ist. Die FeO₆-Polyeder sind von jeweils drei

Linkermolekülen umgeben und bilden eindimensionale wabenförmige Schichten der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\text{DHBQ}-\text{Cl}_2)(\text{DHBQ}-\text{Cl}_2)_2]^{2-}$ aus. Die Ladung der negativ geladenen Schichten wird durch Dimethylammonium-Kationen, die zwischen den Schichten lokalisiert sind, kompensiert. Die Schichten sind übereinander gestapelt, sodass sich hexagonale Kanäle bilden. Zwischen jeweils zwei Fe-Zentren befindet sich je ein H_2O -Molekül und in den Kanälen befinden sich DMF-Moleküle. In Tabelle 4.1 sind ausgewählte Verbindungen und alle bis dato bekannten MOFs, die auf 2,5-Dihydroxybenzochinon als Linker oder seinen Derivaten basieren, zusammengefasst.

Tabelle 4.1. Übersicht ausgewählter Verbindungen mit dreidimensionaler Struktur und alle bis dato bekannten MOFs basierend auf 2,5-Dihydroxybenzochinon als Linker oder seinen Derivaten.

Summenformel*	Strukturbeschreibung	Bemerkung	Lit.
MOFs			
$[\text{M}^{\text{II}}(\text{DHBQ})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{ROH}$ (M = Mg^{2+} , Zn^{2+} ; R = $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$)	„kurbelstangenartige“ Ketten, miteinander verknüpft mittels Wasserstoffbrückenbindungen, bilden 1D Kanäle	porös gegenüber H_2 , CO_2 und CH_4	80
$((\text{DMA})_2[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{DHBQ}-\text{Cl}_2)(\text{DHBQ}-\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ und $((\text{DMA})_2[\text{Zn}_2^{\text{II}}(\text{DHBQ}-\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ (DMA = Dimethylammonium-Ion)	FeO_6 -Polyeder umgeben von je drei Linkermolekülen bilden wabenförmige negativ geladene Schichten, die übereinander gestapelt sind: es entstehen hexagonale 1D Kanäle	spezifische Oberfläche (BET) = $885 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	81
Verbindungen mit 3D-Strukturen			
$(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3[\text{M}_2^{\text{II}}(\text{DHBQ}-\text{Cl}_2)_3] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Cu, Cd, Zn, Co; phz = Phenazin $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)	Metallzentren sind oktaedrisch umgeben von je drei Linkermolekülen und bilden negativ geladene wabenförmige zweidimensionale $[\text{Cu}_2(\text{DHBQ}-\text{Cl}_2)_3]^{2-}$ -Schichten. Die zweite Schicht besteht aus isolierten $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3]^{2+}$ -Einheiten die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammenhalten	Durchmesser** der Poren etwa 8 \AA	74

Verbindungen mit 3D-Strukturen

(NBu ₄) ₂ [M ₂ ^{II} (DHBQ) ₃] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd; NBu ₄ = Tetrabutylammonium-Kation)	Struktur besteht aus interpenetrierenden Netzwerken aus [M ^{II} ₂ (DHBQ) ₃] ²⁻ mit chiraler (10,3)-a Topologie	-	82
(NEt ₃ Me)Na[NaFe ^{III} (DHBQ-Cl ₂) ₃] [·] DMF (NEt ₃ Me = Triethylmethylammonium- Ion)	Hexagonale wabenförmige [NaFe ^{III} (DHBQ-Cl ₂) ₃] ²⁻ -Schichten, die mittels weiteren Na ⁺ -Ionen zu einem 3D Netzwerk verknüpft sind	Fe ³⁺ ist oktaedrisch umgeben von je drei Linkern, an die je ein Na ⁺ koordiniert	83
(NBu ₃ Me) ₂ [NaCr ^{III} (C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]	Struktur isoretikulär zu ⁸² ; oktaedrisch umgebene Cr ³⁺ -Ionen sind über die Linker zu je drei Na ⁺ -Ionen verbrückt.	-	83
K ₄ [Zr ^{IV} (DHBQ-Cl ₂) ₄]	Zr ⁴⁺ -Ionen sind tetraedrisch umgeben von je vier bidentaten Linkermolekülen; jeweils ein K ⁺ verknüpft drei [Zr(DHBQ-Cl ₂) ₄] ⁴⁻ Einheiten zu einer 3D-Struktur	1D rechteckige Kanäle mit einem Durchmesser** von 3 Å x 1 Å	75

* die Reihenfolge der Verbindungen erfolgte nach Wertigkeit der Metalle

** die Porendurchmesser wurden unter Berücksichtigung der van-der-Waals Radien ermittelt

Ein weiteres nicht-carboxylathaltiges kleines Linkermolekül mit vicinalen Sauerstoffatomen ist die Quadratsäure (C₄H₂O₄). Die Quadratat-Ionen (C₄O₄²⁻) können aufgrund ihrer kleinen Größe, planaren Geometrie und ihrer unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten mit diversen Metallionen eine Vielzahl von Strukturen mit unterschiedlichen Topologien ausbilden, wie isolierte Komplexe⁸⁴, eindimensionale Ketten oder zwei- und dreidimensionale Strukturen.⁸⁵⁻⁸⁷ Mit Aluminium waren bis dato keine quadratathaltigen Verbindungen bekannt. Mit Mn²⁺ und Zn²⁺ wurden sowohl eine eindimensionale Schichtverbindung, [Mn(HC₄O₄)₂(H₂O)₂], als auch dreidimensionale Strukturen, [M(C₄O₄)(H₂O)₂] mit M = Mn²⁺, Zn²⁺, beschrieben.⁸⁸ In Abbildung 4.3 sind die vielen unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der Quadrattate schematisch dargestellt.

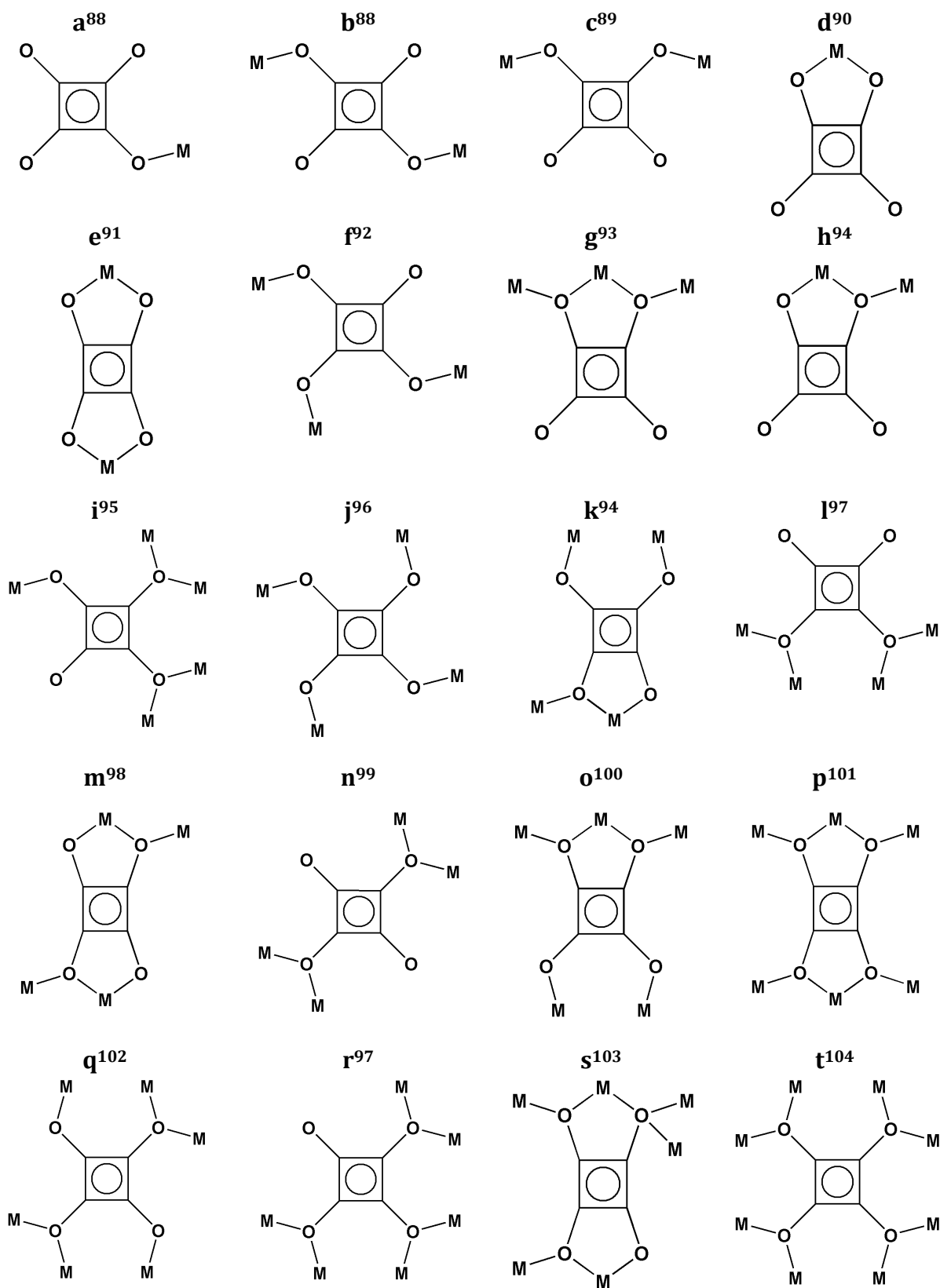


Abbildung 4.3. Schematische Darstellung der diversen Koordinationsmöglichkeiten der Quadrat-Ionen in Metallquadraten (mit jeweils einem Literaturbeispiel).

Bei den quadratathaltigen Verbindungen basierend auf Übergangsmetalle, wie Fe^{3+105} oder V^{3+106} und Lanthanoiden, wie Gd^{3+} oder Dy^{3+107} , zeigten die Untersuchungen, dass diese Verbindungen magnetische Eigenschaften aufweisen – unterstützt durch die Quadratat-Liganden, die magnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren fördern.^{108,109} Aufgrund der geringen Größe und des kurzen Abstandes der vicinalen Donor-Sauerstoffatome in den Quadratat-Ionen (etwa 3.2 Å) im Vergleich zu Terephthalat-Ionen (etwa 7.0 Å) sind wenige MOFs und dreidimensionale Strukturen mit Poren bekannt. Mit vierwertigem Zirkonium wurde der MOF $[\text{Zr}_6^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_6]^{110}$ hergestellt, der zu der UiO-66 Familie (Universität i Oslo) gehört. Diese Verbindung ist permanent porös und weist eine spezifische Oberfläche (BET) von $179 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf. Die anorganische Baueinheit ist ein Zr-O-Cluster, bestehend aus Zr_6^{IV} -Oktaedern, auf deren Dreiecksflächen sich verbrückende $\mu_3\text{-O}$ oder $\mu_3\text{-OH}$ Gruppen befinden. Die Kanten der Oktaeder sind über zwölf $(\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}$ -Linkern miteinander verbrückt, sodass sich ein dreidimensionales Netzwerk mit oktaedrischen und tetraedrischen Käfigen mit einem Durchmesser von jeweils 5.6 und 4.7 Å ausbildet. Der Zugang von Gastmolekülen zu diesen Käfigen kann durch dreieckige Fenster mit einem Porendurchmesser von 2.4 Å (van-der-Waals Radien der Atome wurden berücksichtigt) erfolgen. In Tabelle 4.2 sind alle bis dato bekannten dreidimensionalen Verbindungen und MOFs basierend auf Quadratat-Ionen mit jeweiligen Porendurchmesser aufgelistet.

Tabelle 4.2. Übersicht der dreidimensionalen Koordinationspolymere und MOFs basierend auf Quadratat-Ionen (Stand: März 2017).

Summenformel	Bemerkung	Poren- durchmesser	Lit.
$[\text{Zr}_6^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{O}_4)_6]$	MOF mit oktaedrischen und tetraedrischen Poren; spez. Oberfläche (BET): $179 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	2.4 \AA^*	110
$[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$, Ln = Gd^{3+} , Dy^{3+}	verzerrt kuboktaedrische Käfige	6.3 \AA und 7.8 \AA	107
$[\text{Ca}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	1D-Kanäle	$3.4 \times 3.4 \text{ \AA}^*$	100
$[\text{Fe}_3^{\text{II}}(\text{OH})_3(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_{0.5}]$	kuboktaedrische Käfige; zwei Porenarten: 1. größere hydrophobe Poren; 2. kleinere hydrophile Poren mit OH-Gruppen auf der Porenoberfläche; porös gegenüber CO_2 und CH_4	4.7 \AA und 8.2 \AA	96
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{O}_4)]$	rautenförmige 1D-Kanäle	2.3 \AA^*	102
$[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]$, $M = \text{Co}^{2+}$, Mn^{2+} , Zn^{2+}	Sodalith-Struktur	$6.75 \times 6.75 \text{ \AA}$	111
$[\text{Co}^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rautenförmige 1D-Kanäle	7.5 \AA^*	112

*die Porendurchmesser wurden unter Berücksichtigung der van-der-Waals Radien ermittelt

Im Gegensatz zu der kleinen nicht-carboxylathaltigen Quadratsäure und dem Dihydroxybenzochinon-Linker stellt 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen ($\text{H}_6\text{-HHTP}$) ein Beispiel für ein größeres Linkermolekül mit vicinalen Sauerstoffatomen dar (Abbildung 4.4). In diesem Molekül liegen jeweils drei benachbarte Hydroxygruppen anstatt jeweils einer Keto- und Hydroxygruppe wie bei Quadratsäure oder bei Dihydroxybenzochinon vor.

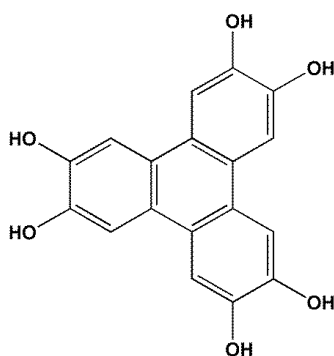


Abbildung 4.4. Die Strukturformel des Linkermoleküls 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (H_6 -HHTP).

Untersuchungen ergaben, dass H_6 -HHTP ein redoxaktives Linkermolekül ist.^{113,114} Des Weiteren zeigten aktuelle Untersuchungen in der Medizin, dass die reduzierte Semichinon-Form zytotoxische Eigenschaften gegenüber menschlichen Krebszelllinien, darunter Gliom- und Lungenkrebszellen, aufweist und die Lebensfähigkeit dieser Krebszellen verkürzt.¹¹⁵ Während einer Synthese kann der deprotonierte Linker $HHTP^{6-}$ durch Elektronenaufnahme bzw. -abgabe reversibel unterschiedliche Formen zwischen der vollständigen Catechol (C) ($HHTP^{6-}$)-, Semichinon (S) ($HHTP^{\bullet 3-}$)-, Chinon (Q) ($HHTP^0$)- sowie der gemischten Catechol/Semichinon ($HHTP^{\bullet 5-}$, $HHTP^{4-}$)- und Semichinon/Chinon ($HHTP^{2-}$, $HHTP^{\bullet 1-}$)- Form annehmen (Abbildung 4.5).

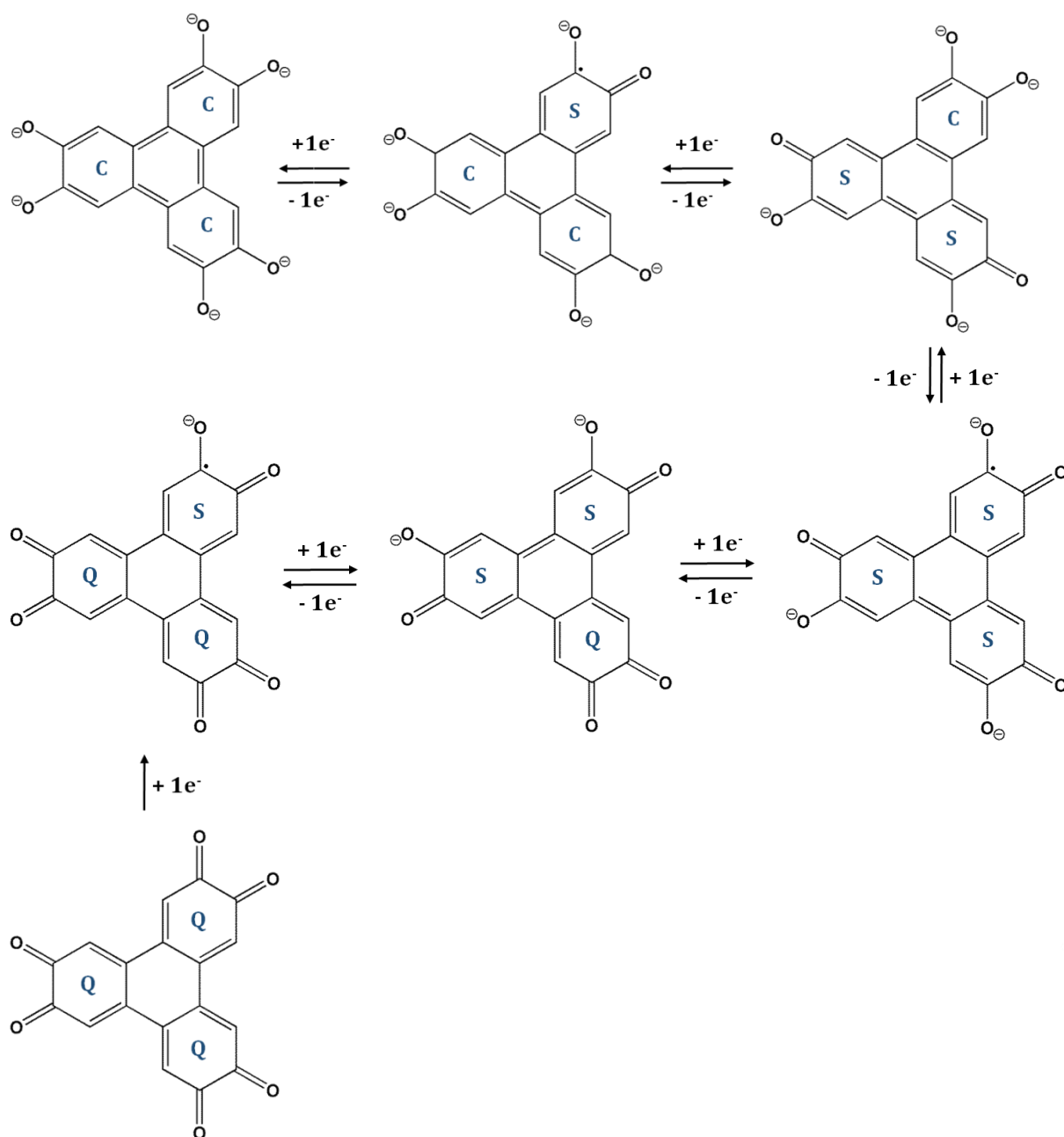


Abbildung 4.5. Das redoxaktive vollständig deprotonierte 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen in sieben unterschiedlichen Oxidationsstufen: Catechol-Form (C) als HHTP^{6-} (erste Reihe, links), Catechol/Semichinon-Form als HHTP^{5-} (erste Reihe, mitte), Semichinon/Catechol-Form als HHTP^{4-} (erste Reihe, rechts), die Semichinon-Form (S) als HHTP^{3-} (zweite Reihe, rechts), Semichinon/Chinon-Form als HHTP^{2-} (zweite Reihe, mitte), Chinon/Semichinon-Form als HHTP^{1-} (zweite Reihe, links) und die neutrale Chinon-Form (Q) als HHTP^0 (unten links).

Bis dato ist die Anzahl der bekannten auf $\text{H}_6\text{-HHTP}$ basierten dreidimensionalen Verbindungen und Komplexe sehr gering. Mit dem zweiwertigen Übergangsmetall Ruthenium wurde der Komplex $[(\text{R}_2\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}]_3(\mu_3\text{-HHTP})(\text{PF}_6)_3$ (mit $\text{R} = \text{-H}$,

-CH₃-CH₂-CH₂-CH₃; bipy = 2,2-Biipyridin C₁₀H₈N₂) hergestellt. Der Komplex besteht aus drei ((R₂bipy)₂Ru^{II})²⁺ Einheiten, die von einem deprotonierten dreizähligen HHTP Liganden, welcher reversibel in unterschiedlichen Oxidationsstufen als Catechol, Semichinon und Chinon vorliegen kann, koordiniert werden.¹¹³ Des Weiteren basieren zwei COFs (Covalent-Organic Framework) auf dem deprotonierten HHTP Linkermolekül, nämlich COF-5^{116,117} und SCOF-2¹¹⁸ (Surface Covalent-Organic-Framework), deren zweidimensionale Struktur mittels Oberflächenpolymerisierung entstehen. COFs sind kristalline, aromatische, poröse Gerüstverbindungen, die im Gegensatz zu den MOFs keine anorganischen Baueinheiten, sondern Boroxine oder Boronsäureester beinhalten, die die organischen Baueinheiten zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpfen. Die kovalenten C-C, C-B, B-O und C-O Bindungen sind stark und führen u.a. zu hohen thermischen Stabilitäten zwischen 400 – 500 °C.^{119,120} Die auf den deprotonierten H₆-HHTP basierten Verbindungen COF-5 und SCOF-2 sind mesoporös mit hexagonalen Poren und haben einen Porendurchmesser von jeweils etwa 3 nm.

Was die Anzahl der MOFs, die auf deprotonierte H₆-HHTP basieren, betrifft, so sind bis dato zwei Strukturtypen bekannt: CAT-1¹¹⁴ und CAT-5¹²¹ (CAT = Catecholate). Die Verbindung CAT-1 wurde jeweils mit den zweiwertigen Übergangsmetallen Cobalt (Co-CAT-1) und Nickel (Ni-CAT-1) hergestellt (Abbildung 4.6).

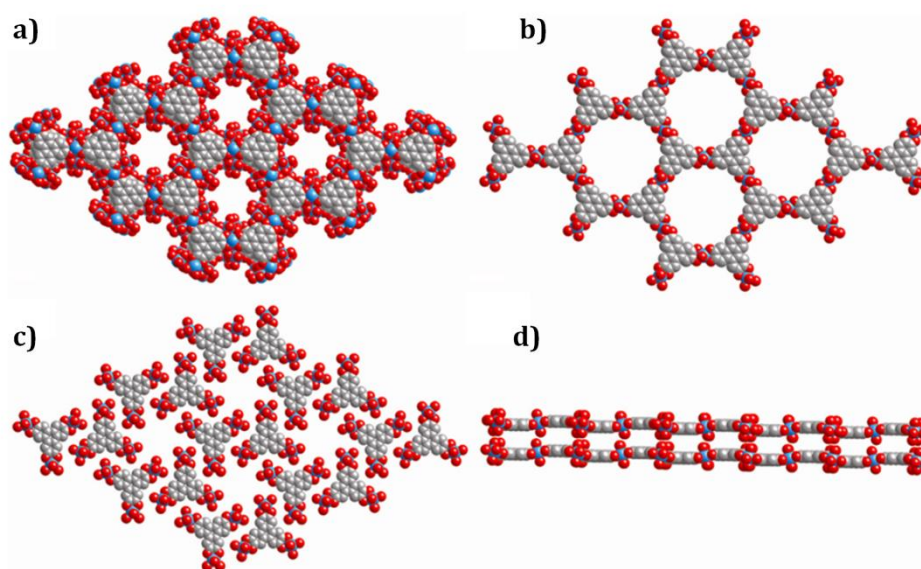


Abbildung 4.6. Einkristallstruktur von Co-CAT-1 (Co: blau; C: grau; Sauerstoff: rot).¹¹⁴ a): Co-CAT-1 entlang der *c*-Achse; b): Die Schicht A der Zusammensetzung [Co₃(HHTP)₂(H₂O)₆]; c): Schicht B bestehend aus diskreten Komplexen der Zusammensetzung [Co₃(HHTP)(H₂O)₁₂]; d): Abfolge der A und B Schichten entlang [110]. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Das dreidimensionale Gerüst besteht aus zwei unterschiedlichen Schichten. Die erste Schicht (Schicht A) hat die Zusammensetzung $[\text{Co}_3(\text{HHTP})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ und enthält hexagonale wabenförmige Fenster. Dabei ist das Co^{2+} -Metallzentrum oktaedrisch von zwei deprotonierten H_6 -HHTP Linkermolekülen und zwei Wasser-Molekülen umgeben. In dieser Schicht $[\text{Co}_3(\text{HHTP})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ hat der H_6 -HHTP Linker die Ladung -3 (HHTP^{3-}) und liegt in der Semichinon-Form als ein Radikal-Trianion vor, was mittels Elektronenspinresonanz -Spektroskopie bestätigt wurde. Die zweite Schicht (Schicht B) besteht aus isolierten Einheiten bzw. aus diskreten Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Co}_3(\text{HHTP})(\text{H}_2\text{O})_{12}]$, wobei die oktaedrisch umgebenen Co^{2+} -Ionen nur von einem deprotonierten H_6 -HHTP und jeweils vier Wasser-Liganden koordiniert wird. In diesen isolierten Einheiten weist H_6 -HHTP die Ladung -6 (HHTP^{6-}) auf und liegt in der „Catecholat“-Form vor. Die Schichten sind ABAB-gestapelt und werden mittels π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den in den diskreten Komplexen axial vorliegenden Wasser-Liganden aus Schicht B und den Sauerstoffatomen der HHTP^{3-} Linker aus Schicht A zusammengehalten, sodass eindimensionale Kanäle mit einem Porendurchmesser von 12 Å gebildet werden. Co-CAT-1 und Ni-CAT-1 weisen eine spezifische Oberfläche von jeweils 490 und 425 m^2g^{-1} auf.

Unter Einsatz von Eisen, Titan und Vanadium wurden die MOFs Fe-CAT-5 ($(((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HHTP})]\text{Fe}(\text{SO}_4))$), Ti-CAT-5 ($(((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{HHTP})])$) und V-CAT-5 ($(((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{V}^{\text{IV}}(\text{HHTP})])$) hergestellt.¹²¹ In diesen Verbindungen liegt der deprotonierte HHTP Linker in der „Catecholat“-Form mit der Ladung -6 vor. In CAT-5 sind die Metallzentren (Fe, Ti, und V) jeweils von vicinalen Sauerstoffatomen von jeweils drei (HHTP^{6-}) Linkermolekülen oktaedrisch umgeben, wobei jeweils die vicinalen Sauerstoffatome eines (HHTP^{6-})-Linkers an drei Metallzentren koordinieren um so ein dreidimensionales Netzwerk mit Poren zu generieren. Aufgrund der großen Poren ist das Gerüst von Fe-CAT-5 und Ti-CAT-5 interpenetriert während die Struktur von V-CAT-5 nicht interpenetriert vorliegt. In den Poren sind als Gastmoleküle Dimethylammonium-Kationen eingelagert, welche die negative Gerüstladung ausgleichen. In der Struktur von Fe-CAT-5 ist zusätzlich noch FeSO_4 vorhanden, welches mit Wasser einen $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Cluster ausbildet. Dieser ist von Dimethylammonium-Ionen umgeben und verbrückt die interpenetrierenden Netzwerke. Die spezifische Oberfläche beträgt bei Ti-CAT-5 und V-CAT-5 jeweils 450 und 725 m^2g^{-1} ,

während Fe-CAT-5, welches eine hohe Protonenleitfähigkeit¹²¹ aufweist, gegenüber Stickstoff keine Porosität zeigt. Die interpenetrierenden Verbindungen sind an der Luft 24 Stunden stabil; V-CAT-5 dagegen nur für 3 Stunden.

In dieser Arbeit wurden folgende organische Baueinheiten mit vicinalen Sauerstoffatomen eingesetzt: 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon ($C_6H_2(OH)_2(O)_2$, H₂L1 bzw. H₂-DHBQ), 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon ($C_6Cl_2(OH)_2(O)_2$, H₂L2 bzw. H₂-DHBQ-Cl₂), Quadratsäure ($C_4H_2O_4$) und 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenyl ($C_{18}H_6(OH)_6$, H₆-HHTTP). Die Syntheseversuche erfolgten zunächst mit dem mittelgroßen Dihydroxybenzochinon und dem Chlorderivat als Linkermolekül und Al³⁺ als Metallionen. Nach erfolgreicher Herstellung von zwei neuen MOFs mit H₂L1 und H₂L2 (Kapitel 4.1), bestand die Herausforderung darin mit dem nächstmöglich kleineren Linkermolekül, das vicinalen Sauerstoffatome aufweist, neue Verbindungen herzustellen. Bei diesen Synthesen wurde daher Quadratsäure als Linkermolekül und jeweils Al³⁺- und Ga³⁺-Salze als Metallquelle eingesetzt. Es wurden zwei neue quadratathaltige Komplexe hergestellt (Kapitel 4.2). Anschließend lag der Fokus auf der Verwendung eines größeren Linkermoleküls mit vicinalen Sauerstoffatomen. Hierfür wurde bei weiteren Untersuchungen H₆-HHTTP als Linkermolekül eingesetzt. Mit jeweils Al³⁺- und Ga³⁺-Salzen als Metallquelle wurden zwei neue MOFs hergestellt (Kapitel 4.3).

4.1 Dihydroxybenzoquinone as Linker for the Synthesis of Permanently Porous Aluminum Metal-Organic Frameworks

Der folgende Artikel wurde 2016 in der Fachzeitschrift *Inorganic Chemistry* veröffentlicht. Dieser Wiederabdruck erfolgte mit Genehmigung von der American Chemical Society. Reproduced with permission from:

S. Halis, A. K. Inge, N. Dehning, T. Weyrich, H. Reinsch, N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 7425-7431. (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00661)

Zwei neue metallorganische Gerüstverbindungen, $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ})_3(\text{DHBQ}^\bullet)_3]\cdot 3\text{DMF}$ (**1**, CAU-20) und $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ-Cl}_2)_3(\text{DHBQ-Cl}_2^\bullet)_3]\cdot 9\text{DMF}$ (**2**, CAU-20-Cl₂), wurden hergestellt. Diese beiden Verbindungen basieren auf Dihydroxybenzochinonen als Linkermolekülen und wurden in DMF bei 120 °C unter Einsatz von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon ($(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{O})_2)$, H₂L1 bzw. H₂-DHBQ) für **1** und 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon ($(\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{O})_2)$, H₂L2 bzw. H₂-DHBQ-Cl₂) für **2** synthetisiert. Im Gegensatz zu anderen Al-MOFs, die koordinierende Carboxylat- oder Phosphonat-Gruppen enthalten, werden in **1** und **2** die Al³⁺-Zentren durch Oxido-Gruppen koordiniert. Die Metallionen sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen der deprotonierten Linkermoleküle umgeben und generieren somit wabenförmige Schichten mit einem Metall zu Linker Verhältnis von Al : L1/L2 = 2 : 3. Die Schichten beinhalten sowohl L1²⁻ und L2²⁻ Ionen als auch L1^{•3-} und L2^{•3-} Radikationen in einem Verhältnis von 1 zu 1. Die Präsenz der Radikationen wurde mittels EPR- und UV/vis-Spektroskopie bestätigt und die Zusammensetzung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, ¹H-NMR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Elementaranalyse ermittelt. Des Weiteren wird die negative Schichtladung durch Interkalation von (CH₃)₂NH₂⁺-Ionen, die durch partielle Hydrolyse von DMF entstehen, ausgeglichen. In der Struktur von **1** sind die wabenförmigen Schichten AA-geschichtet während die Struktur von **2** eine ABAB-Schichtung aufweist. Die durch die Schichten entstehenden eindimensionalen hexagonalen Kanäle weisen ein Durchmesser von etwa 9 Å (in **1**) und 6 Å (in **2**) auf. Beide Verbindungen sind permanent porös und haben eine spezifische Oberfläche von jeweils 1440 und 1430 m²g⁻¹.

Zusätzliche Informationen zu dieser Publikation befinden sich im Anhang 1.

Dihydroxybenzoquinone as Linker for the Synthesis of Permanently Porous Aluminum Metal–Organic Frameworks

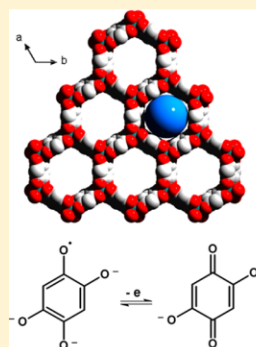
Selda Halis,[†] A. Ken Inge,[‡] Niklas Dehning,[†] Thomas Weyrich,[†] Helge Reinsch,[†] and Norbert Stock^{*,†}

[†]Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany

[‡]Berzelii Center EXSELENT on Porous Materials and Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm, S-106 91 Sweden

Supporting Information

ABSTRACT: Two new dihydroxybenzoquinone-based metal–organic frameworks, $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L}1)_3(\text{L}1^\bullet)_3] \cdot 3\text{DMF}$ (**1**, denoted CAU-20) and $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L}2)_3(\text{L}2^\bullet)_3] \cdot 9\text{DMF}$ (**2**, denoted CAU-20-Cl₂), were synthesized at 120 °C in DMF using 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone ($(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{O})_2$, H₂L1) and 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone ($(\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{O})_2$, H₂L2), respectively. Compared to other Al-MOFs, which contain carboxylate or phosphonate groups that connect the metal sites, in **1** and **2** the Al³⁺ are coordinated by oxido groups. The metal ions are octahedrally surrounded by oxygen atoms of the deprotonated linker molecules to generate honeycomb layers with a metal to linker ratio of Al: L1/L2 = 2:3. The layers contain L1²⁻ and L2²⁻ ions as well as linker radical ions L1^{•3-} and L2^{•3-} in a molar ratio of 1 to 1. The presence of radical ions was confirmed by EPR and UV–vis-spectroscopic measurements, and the composition was determined from a combination of PXRD, ¹H NMR, TG, and elemental analyses. Charge balance is accomplished through intercalation of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions which are formed by partial hydrolysis of DMF. In the structures of **1** and **2** the eclipsed layers are AA and ABAB stacked, respectively, and one-dimensional hexagonal channels with diameters of ca. 9 and 6 Å are formed. Both compounds exhibit permanent porosity and have specific surface areas of 1440 and 1430 m² g⁻¹, respectively.



INTRODUCTION

Since the 1990s, the field of metal–organic frameworks (MOFs) has developed into a popular research area due to their promising unique properties such as their tunable pore surface functionality and their modular assembly, which make them suitable for potential applications in areas such as gas storage and separation, catalysis, or drug delivery.^{1–4} MOFs are built up from inorganic building units which are interconnected by organic linker molecules. The inorganic units consist typically of multivalent metal cations and organic linker molecules which contain multiple coordinating functional groups such as carboxylates,^{5–8} imidazolates,⁹ or phosphonates.^{10–13}

We are interested in the synthesis of Al-based MOFs due to their thermal and chemical stability and the nontoxic properties of aluminum salts as starting material.¹⁴ The first Al-MOF, Al-MIL-53 (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier), has been reported by the Férey group in 2004, and subsequently various Al-MOFs have been obtained by using di-, tri-, and tetracarboxylic acids as starting materials.^{15–23} The results of all these studies have been recently summarized by Loiseau et al. in a review article.¹⁶ In our systematic studies we were able to demonstrate the influence of the linker geometry and flexibility on the final structure of the MOFs.^{24–28} Thus, with the exception of CAU-4²⁹ (CAU = Christian-Albrechts-Universität) where isolated Al³⁺ ions are observed, only tri-, octa-, dodeca-, or polynuclear inorganic building units are

known.^{16,30} The structural chemistry of Al-MOFs is dominated by the presence of chains of trans-corner-sharing Al–O octahedra. Introduction of functional groups, e.g., -halogen, -NH₂, -NO₂, or -COOH, and postsynthetic modification reactions were also demonstrated, and thus the properties of the compounds were tuned.^{31,32}

The linker 2,5-dihydroxyterephthalic acid (H₂BDC(OH)₂) was also used in the synthesis of Al-MOFs, and MIL-53-(OH)₂ [Al(OH)(BDC(OH)₂)] and CAU-1-(OH)₂ [Al₈(OH)₄(OCH₃)₈(BDC(OH)₂)₆] were obtained.^{32,33} In contrast to these compounds, where the -OH group is not deprotonated, the tetradeprotonated linker ion BDC(O)₂⁴⁻ is observed in the compounds of composition [M₂(BDC(O)₂)], with M = Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, and Zn²⁺, also known as CPO-27 or MOF-74.^{34–36} In these structures the -COO⁻ and -O⁻ groups coordinate to the divalent metal ions.

Coordination polymers with only -O⁻ and no -COO⁻ groups are also known. Thus, recently a Zr-MOF (MIL-163) was described containing a linker molecule with six coordinating -O⁻ groups.³⁷ The commercially available linker 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone (H₂L1) and its dichloro derivative (H₂L2) (Figure 1) have been extensively used mainly for the synthesis of transition metal and rare earth complexes (Supporting Information Table S1). These studies demonstrated that the

Received: March 16, 2016

Published: July 18, 2016

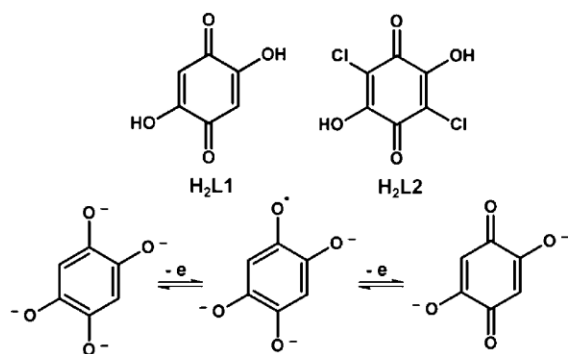


Figure 1. Top: Linker molecules used for the synthesis of Al-MOFs, 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone (H_2L1) and 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone (H_2L2). Bottom: Deprotonated linker H_2L1 in three different oxidation states as the tetraanion ($L1^{4-}$) and trianion radical ($L1^{\bullet 3-}$) and as a dianion ($L1^{2-}$).

linker molecules are redox-active and can undergo reversible redox reactions between the tetracatecholate ($L1^{4-}$), the semiquinonate ($L1^{\bullet 3-}$, a radical ion), and the quinone ($L1^{2-}$) form with charges ranging from -4 to -2 (Figure 1).³⁸ The deprotonated linker $L1^{2-}$ exhibits four coordination sites, and coordination to di-, tri-, and tetravalent metal ions leads to the formation of isolated complexes as well as nonporous one-, two-, and three-dimensional coordination polymers.^{38–43} With aluminum as the metal ion, only one molecular complex has been described. Based on the similarity of the powder X-ray diffraction (PXRD) pattern it is expected to be isostructural to the Cr^{3+} and Fe^{3+} compound.⁴³

Very recently the first porous coordination polymers containing $L1^{2-}$ and $L2^{\bullet 3-}$ ions have been reported. With magnesium and zinc salts the coordination polymers $[M^{II}(L1)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O \cdot xROH$ ($R = -CH_3, -C_2H_5$) have been obtained,⁴⁴ while reaction with Fe(II) salts led to the formation of $(Me_2NH_2)_2[Fe_2(L2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 6DMF$ ⁴⁵ and $(NBu_4)_2[Fe_2(L1)(L1^{\bullet 2})]$.⁴⁶ Full oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} and partial reduction of $L1^{2-}/L2^{2-}$ to $L1^{\bullet 3-}/L2^{\bullet 3-}$ was proven. The structure of $(Me_2NH_2)_2[Fe_2(L2)_3] \cdot 2H_2O \cdot 6DMF$ was determined from single crystal X-ray diffraction data, and it is built up of two-dimensional honeycomb layers with disordered DMF and $Me_2NH_2^+$ molecules between the layers and within the channels.^{44,45}

Herein, we present the synthesis and detailed characterization of two new highly porous Al-MOFs synthesized using 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone (H_2L1) and 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone (H_2L2). The structures of the two new MOFs $((CH_3)_2NH_2)_3[Al_4(L1)_3(L1^{\bullet 3})_3] \cdot 3DMF$ (**1**, CAU-20) and $((CH_3)_2NH_2)_3[Al_4(L2)_3(L2^{\bullet 3})_3] \cdot 9DMF$ (**2**, CAU-20-Cl₂) were determined from PXRD data, and the compounds were characterized in detail by NMR, EPR, UV/vis, and IR spectroscopy and thermogravimetric and elemental analyses as well as sorption measurements.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Aluminum salts, organic linker molecules, and solvents were purchased from commercial sources and were used without further purification.

Methods. PXRD data were collected in transmission geometry using a STOE STADI P diffractometer with $Cu K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation equipped with a Mythen detector. Lattice parameters were determined and refined using Topas Academic.⁴⁷ Thermogravimetric (TG) measurements were carried out with a heating rate of 2 K min^{-1}

under air ($75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) using a NETSCH STA 409 CD analyzer. Elemental analyses (C, H, N) were performed on a EuroVector EuroEA elemental analyzer. Sorption measurements were carried out using a BELSORP-max instrument (BEL Japan Inc.). The samples were activated at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ under dynamic vacuum (10^{-2} kPa) for 12 h. Nitrogen-sorption measurements were performed at 77 K , and carbon dioxide at 298 K was used in the measurements. Specific surface areas were determined from the N_2 -adsorption isotherms, as described in the literature by Rouquerol et al.⁴⁸ Micropore volumes were calculated from the N_2 -adsorption isotherm at $p/p_0 = 0.5$. Mid-IR spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FT-IR spectrometer in the spectral range $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ at room temperature. NMR spectra of the dissolved title compounds ($NaOD/D_2O$ and D_2O for **1** and **2**, respectively) were recorded on a Bruker Avance 200 spectrometer. EPR spectra were collected on a Bruker EMXplus spectrometer with a PremiumX microwave bridge equipped with a dual mode cavity (Bruker ER-4116DM). Simulation of the EPR spectra was carried out using MATLAB Toolbox EasySpin.⁴⁹ UV/vis spectra were recorded on a Cary 5000 spectrophotometer ($175\text{--}3300 \text{ nm}$) with a PbSmart detector. For discovery and synthesis optimization, a high-throughput (HT) reactor block with 24 Teflon vials ($V_{\text{max}} = 2 \text{ mL}$ each) was used.⁵⁰ In this study the molar ratios of Al^{3+} :linker:NaOH as well as the solvent composition DMF:water were varied. After a crystalline product was obtained the reaction temperature was also optimized between 100 and $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Details of the HT investigations are summarized in Figure 2 as well as in the Supporting Information (Figure S1 and Tables S2 and S3).

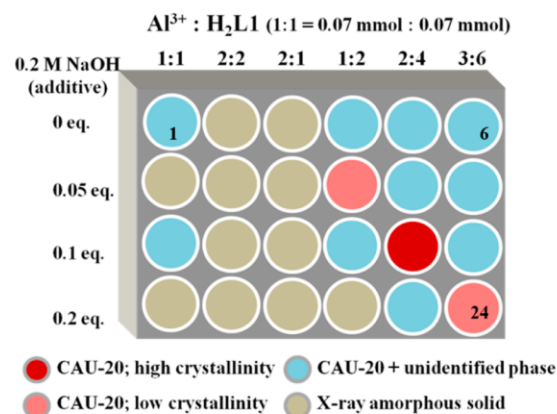


Figure 2. Results of the high-throughput (HT) investigation of CAU-20. An HT reactor block with 24 Teflon vials ($V_{\text{max}} = 2 \text{ mL}$ each) was used.

Synthesis of CAU-20. Using HT methods the following optimized synthesis was established (Figure 2). A mixture of 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone (H_2L1 ; 39.2 mg, 0.28 mmol), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (140 μL , 1 M in H_2O , 0.14 mmol), *N,N*-dimethylformamide (1430 μL , 18.6 mmol), and NaOH (40 μL , 0.2 M in H_2O) was heated to $120 \text{ }^\circ\text{C}$ within 2 h. After 12 h at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ the sample was cooled to ambient temperature within 1 h and the resulting dark brown-green solid (Figure S2) was filtered, washed with DMF, and dried in air. Since the product loses long-range order after prolonged exposure to ambient conditions, the characterization via PXRD was carried out immediately after isolation. The scale-up (2- to 5-fold) of the synthesis in 20 mL Pyrex glass vials using the identical reaction procedure resulted in a product of much lower crystallinity. Hence further characterization was carried out using the product from the high-throughput reactor. Elem. Anal. Found for $((CH_3)_2NH_2)_3[Al_4(L1)_3(L1^{\bullet 3})_3] \cdot 3DMF$: C, 48.1%; N, 6.5%; H, 4.6%. Calcd: C, 47.2%; N, 6.4%; H, 4.4%.

Synthesis of CAU-20-Cl₂. The results of the HT investigation of CAU-20-Cl₂ are schematically shown in Figure S1. From these data the following synthesis procedure was established: the starting materials 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone (H_2L2 ; 0.42

mmol, 87.8 mg) and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.21 mmol, 1 M in H_2O , 210 μL) were placed into a 2 mL Teflon vial, and DMF (1290 μL , 16.8 mmol) was added to give a molar ratio $\text{Al}^{3+}:\text{H}_2\text{L}_2:\text{DMF}$ of 3:6:240. The reaction mixture was heated to 120 °C within 2 h. After 12 h at 120 °C and cooling to ambient temperature, the resulting microcrystalline precipitate (Figure 3) was filtered off, dried in air, and characterized by

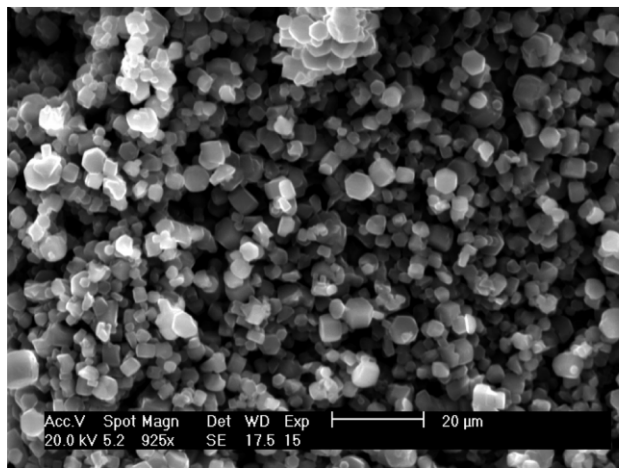


Figure 3. SEM micrograph of CAU-20-Cl₂.

PXRD. Characterization was performed immediately due to the fact that the product slowly loses long-range order in air. The synthesis can be scaled-up to 20 mL Pyrex glass vials using exactly the same procedure but employing 5-fold amounts of the starting materials. Characterization of this compound was carried out using the product from the synthesis scale-up. Elem. Anal. Found for $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L}_2)_3(\text{L}_2^*)_3] \cdot 9\text{DMF}$: C, 37.0%; N, 7.9%; H, 4.2%. Calcd: C, 38.6%; N, 7.8%; H, 4.1%.

RESULTS AND DISCUSSION

The discovery and synthesis optimization of the two new Al-MOFs was carried out using HT methods.⁵⁰ Both compounds are obtained when a metal to linker molar ratio of 1 to 2 is used. For the synthesis of CAU-20 the addition of 0.1 equiv of NaOH was necessary to obtain a highly crystalline product, while for the synthesis of CAU-20-Cl₂ the addition of a base was not necessary. In both cases a reaction temperature of 120 °C for 12 h resulted in highly crystalline reaction products (Figure 3 and Figure S2). Although many reaction parameters were varied, only microcrystalline materials could be obtained. Therefore, the structure determination was carried out from PXRD data.

Structure Determination and Rietveld Refinement.

The structures of CAU-20 and CAU-20-Cl₂ were determined from laboratory PXRD data. Prior to the measurement the as-synthesized compounds were transferred into 0.5 mm capillaries. For CAU-20 mother liquor was also transferred to ensure sample stability. The PXRD patterns were indexed and refined using TOPAS Academic.⁴⁷

The determined unit cell parameters and possible space group for CAU-20 (Table 1) resembled those reported for $((\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3)[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_3]$ (where phz = phenazine) which is composed of alternating hydrogen bonded $((\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3)^{2+}$ and honeycomb $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_3]^{2-}$ layers.²⁴ This crystal structure was used to set up a structural model for CAU-20 using force-field calculations (Materials Studio).⁵¹ The Cu^{2+} ions and Cl atoms of the linker were replaced by Al^{3+} ions and H atoms, respectively, while H_3O^+ ions and phz molecules were deleted. The space between the honeycomb layers (distance of 6.5 Å) must be occupied by guest molecules. The layers of CAU-20 contain L_1^{2-} ions as well as linker radical ions $\text{L}_1^{\bullet 3-}$ in a molar ratio of 1 to 1. The presence of radical anions, which are formed in situ probably through reduction by formic acid or dimethylamine from the hydrolysis of DMF, was confirmed by EPR (Figure 4 and Figure S6) and UV/vis spectroscopy (Figures S15 and 16). The composition was determined from PXRD data in combination with results of ¹H NMR (Figure S7), thermogravimetric and elemental analyses. Thus, a network of composition $[\text{Al}_4(\text{L}_1^{2-})_3(\text{L}_1^{\bullet 3-})_3]^{3-}$ results. The EPR spectrum shows a signal with hyperfine interaction of the linker molecules containing an unpaired electron.⁵² The hyperfine structure of the signal can be simulated using the coupling of an electron with H atoms in CAU-20 or with the Cl-atoms in CAU-20-Cl₂ (Figure S6). Nevertheless, the number of the radical anions cannot be determined from these measurements. For quantification NMR-spectroscopic measurements were carried out. Evaluation of the ¹H NMR spectrum of a CAU-20 sample digested in NaOD/D₂O leads to the molar ratio $3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ : 3\text{DMF} : 3\text{L}_1$. Upon treatment of the solution with oxygen the oxidation of the radical anion $\text{L}_1^{\bullet 3-}$ to L_1^{2-} takes place and a molar ratio $3-(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ : 3\text{DMF} : 6\text{L}_1$ is determined, which is in accordance with the formula of CAU-20 (for further details see the SI and Figure S7).

Structure refinement was carried out starting from the honeycomb layers and introducing one DMF/ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ molecule (corresponding to six molecules per formula unit) as a rigid body into the structure model. Due to data quality and the fact that the structure was determined from PXRD data,

Table 1. Crystallographic Data of the Final Rietveld Refinement of CAU-20 (1) and CAU-20-Cl₂ (2)

	CAU-20 (1)	CAU-20-Cl ₂ (2)
formula	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L}_1)(\text{L}_1^{\bullet})_3] \cdot 3\text{DMF}$	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L}_2)_3(\text{L}_2^{\bullet})_3] \cdot 9\text{DMF}$
cryst syst	trigonal	hexagonal
a/Å	13.1066(3)	13.1349(8)
b/Å	13.1066(3)	13.1349(8)
c/Å	8.7701(2)	17.495(1)
V/Å ³	1304.72(6)	2613.9(4)
space group	$P\bar{3}1m$	$P6_3/mcm$
solution method	structure model	parallel tempering, FOX ⁵³
R _{wp}	3.8	5.4
R _{Bragg}	0.8	3.4
GoF	0.94	4.21

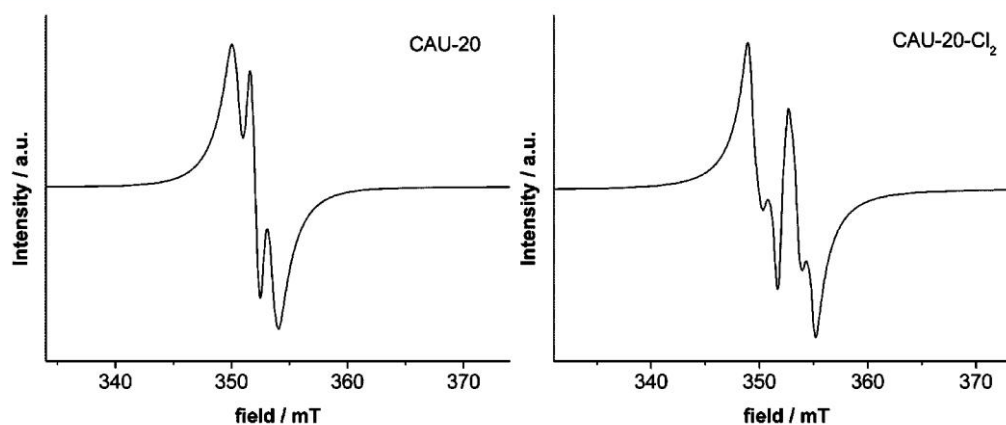


Figure 4. EPR spectra of CAU-20 (left) and CAU-20-Cl₂ (right).

DMF and (CH₃)₂NH₂⁺ could not be distinguished. The final Rietveld refinement plot is shown in Figure 5, top. Tables 1 and S4 and S5 contain the crystallographic data.

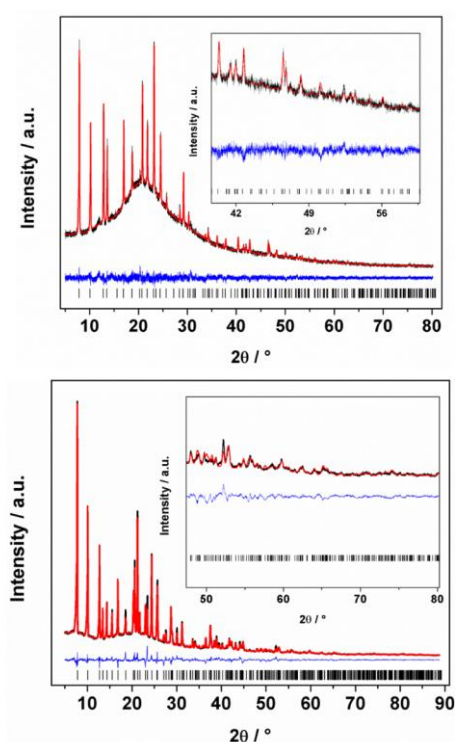


Figure 5. Top: Final Rietveld plot of the structure refinement of CAU-20. The powder pattern was collected in a capillary containing the microcrystalline sample in mother liquor due to the sensitivity of **1** to air. Bottom: Final Rietveld plot of the structure refinement of CAU-20-Cl₂. The experimental PXRD patterns are shown in black, the calculated ones are shown in red, and the difference plots are shown in blue. The tic marks indicate the positions of the allowed Bragg reflections.

Indexing of the PXRD pattern of CAU-20-Cl₂ resulted in similar lattice parameters, but with doubling of the length of the *c*-axis. Systematic absences indicated an extinction symbol of *P*-*c* suggesting possible space groups of *P*3*c*1, *P*3̄*c*1, *P*6₃*cm*, *P*6̄*c*2, and *P*6₃/*mcm*. The structure was solved in the space group *P*6₃*cm* by real space methods using FOX.⁵³ A Fenske–Hall Z-

matrix of the deprotonated 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone (L2) ligand was created and used as input for FOX with a random starting position. The correct position of the linker molecule was determined using the parallel tempering algorithm in FOX. A Fourier map indicated unaccounted electron density centered in the middle of six oxygen atoms from three L2²⁻ linker molecules, which was assigned to the Al³⁺ ions. In analogy to CAU-20, the presence of L2^{•3-} ions was confirmed by EPR and UV/vis spectroscopy (Figure 4 and Figure S6) and the molar ratio of DMF to (CH₃)₂NH₂⁺ by ¹H NMR spectroscopy (Figure S7). Structure refinement was carried out starting from the honeycomb layers and 12 DMF molecules per formula unit, which were introduced as two rigid bodies in the structure model. Due to data quality and the fact that the structure was determined from PXRD data, DMF and (CH₃)₂NH₂⁺ could not be distinguished. The final Rietveld refinement plot is shown in Figure 5, bottom, and the crystallographic data are summarized in Table 1. A higher symmetry space group, *P*6₃/*mcm*, was implemented for the Rietveld refinement.

Crystal Structure of CAU-20 and CAU-20-Cl₂. The crystal structures of CAU-20 and CAU-20-Cl₂ present the first examples of Al-MOFs containing dioxidobenzoquinone as a ligand. In the compounds each Al³⁺ ion is octahedrally coordinated by three deprotonated linkers L1²⁻/L1^{•3-} and L2²⁻/L2^{•3-} ions, respectively, in a molar ratio of 1 to 1 which results in two-dimensional honeycomb networks of composition [Al₄(LX)₃(LX[•])₃]³⁻ (X = 1 or 2, Figure 6). The observed Al–O distance of 1.886(7) and 1.901(5) Å in **1** and **2**, respectively, are within the range of Al–O distances also observed in carboxylate-based Al-MOFs (for example 1.843(1)–1.922(2) Å in CAU-8).²⁵ The charge of the network is compensated by (CH₃)₂NH₂⁺ ions and in addition DMF molecules occupy the space between honeycomb layers and the pores. Their crystallographic positions could not be unambiguously determined. In contrast to **1**, where a AA-type stacking with a Al⋯Al distance of 8.7701(2) Å is observed, in **2** ABAB-stacking with a Al⋯Al distance of 8.7473(5) Å is found and the layers are structurally related to one another by a mirror plane perpendicular to the *c*-axis. In both compounds the layers are eclipsed and interconnection is accomplished through weak van der Waals forces. For **2** a Cl⋯Cl distance of 3.461(5) Å (sum of the van der Waals radii, 3.5 Å) is observed.⁵⁴ The stacking leads to one-dimensional channels with pore diameters of ca. 9 and 6

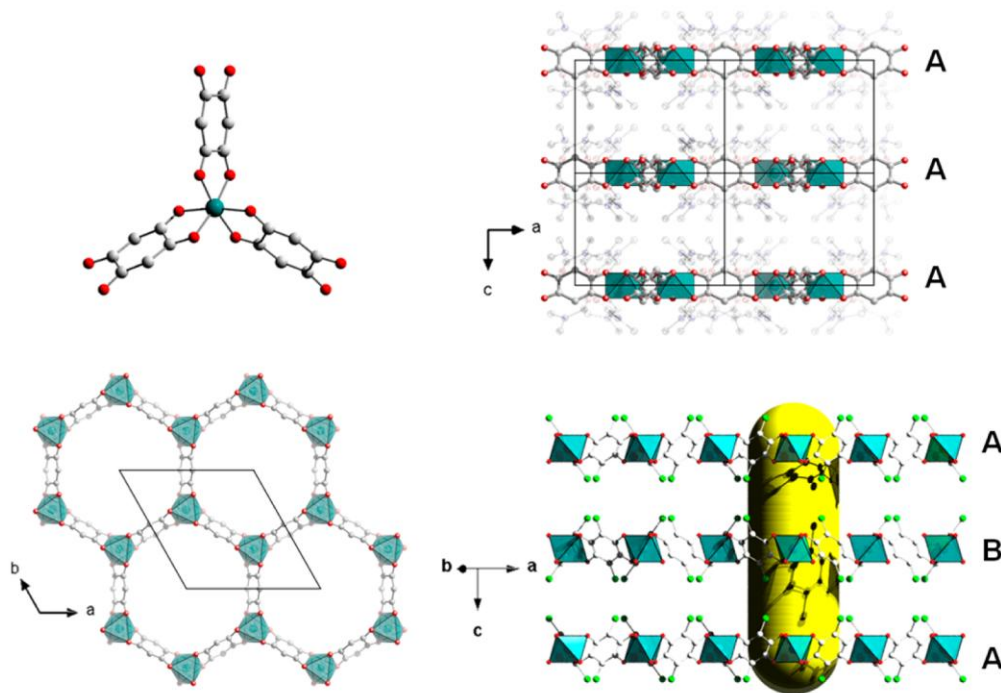


Figure 6. Structures of CAU-20 and CAU-20-Cl₂. Top, left: AlO₆ polyhedron obtained by coordination of three deprotonated linkers (L¹⁻²⁻). Al, C, and O atoms are colored cyan, gray, and red respectively. Bottom, left: Honeycomb structure that results from connection of these units (view along *c*-axis). Top, right: View of the honeycomb layers in CAU-20 along the *b*-axis (AA-type stacking). DMF and (CH₃)₂NH₂⁺ molecules are shown translucent. Bottom, right: View of the honeycomb layers in CAU-20-Cl₂ (ABAB stacking). The yellow rod in the pore demonstrates the one-dimensional channels. DMF and (CH₃)₂NH₂⁺ molecules were omitted for clarity.

Å for **1** and **2**, respectively, taking the van der Waals radii of the atoms lining the channels into account (Figure S5).

Sorption Properties. To show proof of permanent porosity and to determine the specific surface areas and micropore volumes of CAU-20 and CAU-20-Cl₂, sorption experiments were carried out at 77 K using N₂ gas. To determine the activation conditions that lead to the highest porosity, N₂-sorption isotherms were recorded after activation at temperatures between 100 and 200 °C (Figure 7). For both compounds activation at 150 °C leads to the highest uptake, and at higher temperatures the decomposition of the framework is observed. Evaluation of these type-I N₂-sorption isotherms resulted in specific surface areas of $a_{\text{BET}} = 1440/1430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{mic}} = 0.59/0.60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for **1** and **2**, respectively. In the case of the recently reported compound (Me₂NH₂)₂[Fe₂(L2)₃], which is isoreticular, a specific surface area of $a_{\text{BET}} = 885 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was reported.⁴⁵

The PXRD patterns of **1** and **2** after the N₂-sorption measurements (Figure S9) show that the long-range order is massively decreased upon activation and sorption measurement. Nevertheless both compounds show permanent porosity which was demonstrated by the results of three consecutive N₂-sorption measurements (Figures S10 and S11). No loss in uptake is observed when the compound is repeatedly reactivated at the same temperature.

In addition to nitrogen-sorption measurements, sorption measurements using carbon dioxide (at 298 K) were also performed. CAU-20 shows an uptake of 8.3 wt % (42.5 cm³ g⁻¹; Figure S12) while the maximum uptake of CAU-20-Cl₂ is 4.0 wt % (20.3 cm³ g⁻¹) at 100 kPa (Figure S13). In the case of

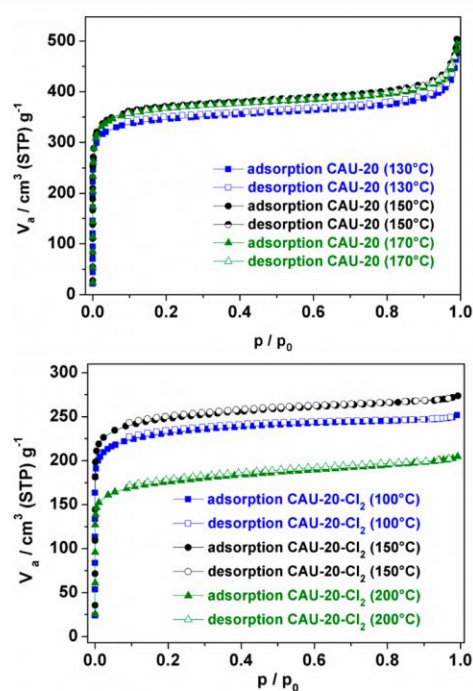


Figure 7. Three-cycle N₂-sorption isotherms. Top: CAU-20 activated at 130 °C (blue squares, first cycle), at 150 °C (black circles, second cycle), and at 170 °C (green triangles, third cycle). Bottom: CAU-20-Cl₂, activated at 100 °C (blue squares, first cycle), at 150 °C (black circles, second cycle), and at 200 °C (green triangles, third cycle).

the one-dimensional coordination polymers $[\text{Mg}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2]$, which were recently published, the CO_2 uptake at 298 K of the dehydrated forms $[\text{Mg}(\text{L1})]$ and $[\text{Zn}(\text{L1})]$ are about 88.0 and 62.0 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively.⁴⁴

Infrared Spectroscopy. The IR spectra of compounds 1 and 2 are shown in Figure 8 and confirm the presence of

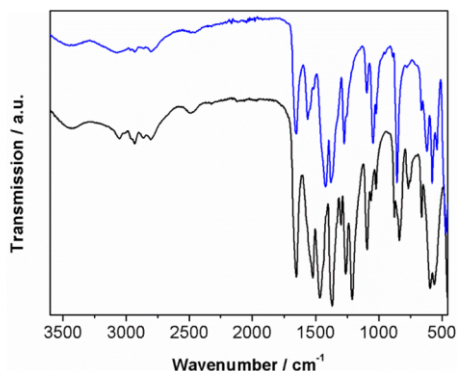


Figure 8. IR spectra of CAU-20 (bottom, black) and CAU-20-Cl₂ (top, blue).

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions in the structure. Both spectra are very similar in the spectral range of 2450–3750 cm^{-1} . The broad band of low intensity at 3420 cm^{-1} is due to small amounts of water in the sample. The N–H and C–H stretching vibration of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ and DMF molecules which are located in the pores, are observed in the region between 1450 and 3060 cm^{-1} . According to the literature the bands at 3055, 2928, and 2487 cm^{-1} are due to N–H stretching vibration of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions.^{55,56} The two absorption bands at 2864 and 2802 cm^{-1} can be assigned to the C–H stretching vibration of CH_3 groups in $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ and DMF. The C=O stretching vibrations of the DMF molecules are observed at 1650 cm^{-1} . The C=O stretching vibration of the linker molecules which are at 1630 and 1628 cm^{-1} in $\text{H}_2\text{L1}$ and $\text{H}_2\text{L2}$, respectively, are shifted to 1523 and 1528 cm^{-1} due to the coordination to the aluminum ion.⁵⁷ We were not able to unambiguously assign the other strong bands, but the ones observed between 1000 and 1500 cm^{-1} are due to C–C, C–O, and C–N vibrations.⁵⁶

UV/Vis Spectroscopy. The UV/vis spectra of the linker molecules $\text{H}_2\text{L1}$ and $\text{H}_2\text{L2}$ show broad absorption bands in the region between 250 and 350 nm (Figure S14), respectively, with an absorption maximum at 278 nm for $\text{H}_2\text{L1}$ and at 319 nm for $\text{H}_2\text{L2}$. These bands are typical for 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone as reported in the literature⁵⁸ and can be assigned to the π – π^* transitions.⁵⁸ In the UV/vis spectra of CAU-20 and CAU-20-Cl₂ the absorption maxima of the absorption bands of the π – π^* transitions are shifted to higher wavelengths (absorption maximum at 334 nm for CAU-20 and 326 nm for CAU-20-Cl₂), and two additional weak absorption maxima in the regions of 420 and 470 nm appear (Figure S15). These absorption bands at 424 and 452 nm for CAU-20 and at 440 and 471 nm for CAU-20-Cl₂ can be assigned to the π^* – π^* transitions⁵⁹ due to the presence of the corresponding radical anions $\text{L1}^{\bullet 3-}/\text{L2}^{\bullet 3-}$ in the structure. In the literature, for the 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone radical anion in pyridine additional absorption maxima at 425 and 454 nm were observed.⁵⁹ These bands are also observed in the UV/vis spectra of the freshly dissolved samples 1 and 2 (Figure S16), but vanish upon treatment with oxygen (Figure S17). This observation

can be explained by the oxidation of the radical anions $\text{L1}^{\bullet 3-}/\text{L2}^{\bullet 3-}$ to $\text{L1}^{2-}/\text{L2}^{2-}$ and supports the results of the ¹H NMR measurement of the dissolved sample of 1.

Stability. To investigate the thermal stability of both title compounds thermogravimetric measurements were carried out (Figures S18 and S19). Both compounds show no well developed plateau but a continuous weight loss upon heating up to 450–500 °C. Based on the results from the NMR measurements of digested samples, the number of guest molecules and counterions were taken into account in the evaluation of the TG curves (Tables S7 and S9). These results and the results of the elemental analyses (Tables S8 and S10) for 1 and 2 are in fair agreement with the compositions $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L1})_3(\text{L1}^{\bullet 3-})_3] \cdot 3\text{DMF}$ and $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L2})_3(\text{L2}^{\bullet 3-})_3] \cdot 9\text{DMF}$, respectively.

The stabilities of 1 and 2 were also investigated by PXRD. Diffraction patterns were collected over a period of 10 h to demonstrate the loss of long-range order. These results are summarized in Figure S20. After 3 1/2 and 4 h the long-range order of compounds 1 and 2 decrease rapidly which is probably due to the loss of DMF molecules.

SUMMARY AND CONCLUSION

Within this study we were able to synthesize and structurally characterize the first permanently porous Al-MOFs based on 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone and its Cl derivative 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone as linker molecule. As observed in phosphonate- and carboxylate-based Al-MOFs the metal ions are octahedrally surrounded by O atoms. Negatively charged metal–linker layers $[\text{Al}_4(\text{L1}^{2-})_3(\text{L1}^{\bullet 3-})_3]^{3-}$ are formed by the connection of Al^{3+} ions. Charge balance is accomplished by $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions. Activation of the compounds can be accomplished but leads to the loss of long-range order. Nevertheless permanent porosity is observed and specific surface areas of 1440 and 1430 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for 1 and 2 are observed.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00661. Crystallographic data for CAU-20 (CCDC 1457462) and CAU-20-Cl₂ (CCDC 1457463) have also been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center.

Results of PXRD measurements of CAU-20 and CAU-Cl₂ upon exposure to air, details of the HT investigation of CAU-20 and CAU-20-Cl₂, ¹H NMR spectra of digested samples, solid state EPR spectra, solid state UV/vis and UV/vis data of digested samples, additional N₂-sorption isotherms, CO₂-sorption isotherms, elemental analysis, TG curves, bond lengths of both compounds, and SEM micrograph of CAU-20 (PDF)
Crystallographic data for CAU-20 (CIF)
Crystallographic data for CAU-20-Cl₂ (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: stock@ac.uni-kiel.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the DFG through Project STO-643/10-1. A.K.I. is supported by the Knut and Alice Wallenberg Foundation (KAW) through the MAX IV postdoctoral scholarship and also by MATsynCELL. We thank Prof. Tuczek for the fruitful discussion.

REFERENCES

- (1) Long, J.; Yaghi, O., Guest Eds. Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1201–1508 (Themed Issue).
- (2) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Guest Eds. Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–1268 (Themed Issue).
- (3) Kitagawa, S.; Zhou, H.-C., Guest Eds. Metal Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–6172 (Themed Issue).
- (4) Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 249–267.
- (5) Ahnfeldt, T.; Guillou, N.; Gunzelmann, D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Férey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5265–5268.
- (6) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- (7) Lammert, M.; Wharmby, M. T.; Smolders, S.; Bueken, B.; Lieb, A.; Lomachenko, K. A.; Vos, D. D.; Stock, N. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12578–12581.
- (8) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- (9) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- (10) Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, DOI: 10.1002/ejic.201600207.
- (11) Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034–1054.
- (12) Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430–1449.
- (13) Hermer, N.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3720–3723.
- (14) Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131–136.
- (15) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- (16) Loiseau, T.; Volkringer, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *C. R. Chim.* **2015**, *18*, 1350–1369.
- (17) Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223–10230.
- (18) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekel, C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 760–764.
- (19) Wharmby, M. T.; Snoyek, M.; Rhauderwiek, T.; Ritter, K.; Stock, N. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5310–5317.
- (20) Gándara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5271–5274.
- (21) Alezi, D.; Belmabkhout, Y.; Suyetin, M.; Bhatt, P. M.; Weselinski, L. J.; Solovyeva, V.; Adil, K.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N.; Emwas, A.-H.; Eddaoudi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13308–13318.
- (22) Fateeva, A.; Chater, P. A.; Ireland, C. P.; Tahir, A. A.; Khimiyak, Y. Z.; Wiper, P. V.; Darwent, J. R.; Rosseinsky, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7440–7444.
- (23) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Elkaim, E.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9852–9862.
- (24) Reinsch, H.; van der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszałek, B.; Verbiest, T.; de Vos, D.; Stock, N. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26.
- (25) Reinsch, H.; Krüger, M.; Marrot, J.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1854–1859.
- (26) Reimer, N.; Reinsch, H.; Inge, A. K.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 492–501.
- (27) Niekel, F.; Ackermann, M.; Guerrier, P.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699–8705.
- (28) Reinsch, H.; De Vos, D.; Stock, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2785–2789.
- (29) Reinsch, H.; Krüger, M.; Wack, J.; Senker, J.; Salles, F.; Maurin, G.; Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 50–55.
- (30) Stock, N. Metal–Organic Frameworks: Aluminium-Based Frameworks. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 2011.
- (31) Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Wack, J.; Senker, J.; Stock, N. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4126–4136.
- (32) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518–9526.
- (33) Ahnfeldt, T.; Stock, N. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 505–511.
- (34) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- (35) Dietzel, P. D. C.; Morita, Y.; Blom, R.; Fjellvåg, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354–6358.
- (36) Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870–10871.
- (37) Mouchaham, G.; Cooper, L.; Guillou, N.; Martineau, C.; Elkaim, E.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Allain, C.; Clavier, G.; Serre, C.; Devic, T. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13495–13499.
- (38) Kitagawa, S.; Kawata, S. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 11–34.
- (39) Abrahams, B. F.; Coleiro, J.; Ha, K.; Hoskins, B. F.; Orchard, S. D.; Robson, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1586–1594.
- (40) Luo, T.-T.; Liu, Y.-H.; Tsai, H.-L.; Su, C.-C.; Ueng, C.-H.; Lu, K.-L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4253–4258.
- (41) Imaz, I.; Mouchaham, G.; Roques, N.; Brandès, S.; Sutter, J.-P. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11237–11243.
- (42) Atzori, M.; Benmansour, S.; Mínguez Espallargas, G.; Clemente-León, M.; Abhervé, A.; Gómez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri, M. L.; Gómez García, C. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10031–10040.
- (43) Atzori, M.; Artizzu, F.; Marchio, L.; Loche, D.; Caneschi, A.; Serpe, A.; Deplano, P.; Avarvari, N.; Mercuri, M. L. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15786–15802.
- (44) Abrahams, B. F.; Dharma, A. D.; Dyett, B.; Hudson, T. A.; Maynard-Casely, H.; Kingsbury, C. J.; McCormick, L. J.; Robson, R.; Sutton, A. L.; White, K. F. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1339–1344.
- (45) Jeon, I.-R.; Negru, B.; Van Duyne, R. P.; Harris, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699–15702.
- (46) Darago, L. E.; Aubrey, M. L.; Yu, C. J.; Gonzalez, M. I.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15703–15711.
- (47) *Topas Academic*, v4.1; Coelho Software: Brisbane, Australia, 2007.
- (48) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- (49) Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- (50) Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- (51) *Materials Studio*, Version 5.0; Accelrys: San Diego, CA, USA, 2009.
- (52) Schrauben, J. N.; Guo, D.; McCracken, J. L.; McCusker, J. K. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3539–3547.
- (53) Favre-Nicolin, V.; Cerny, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734–743.
- (54) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- (55) Jakubas, R.; Malarski, Z.; Sobczyk, L. *Ferroelectrics* **1988**, *80*, 193–196.
- (56) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed.; Wiley: Chichester, U.K., 2004.
- (57) Biliskov, N.; Kojic-Prodic, B.; Mali, G.; Molcanov, K.; Stare, J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3154–3166.
- (58) Ahmed, M.; Khan, Z. H. *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56*, 965–981.
- (59) Zhao, X.; Kitagawa, T. *J. Raman Spectrosc.* **1998**, *29*, 773–780.

4.2 Synthesis and Characterization of $[M_2(OH)_2(C_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (M = Al or Ga)

Der folgende Artikel wurde 2016 in der Fachzeitschrift *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC)* veröffentlicht. Dieser Wiederabdruck erfolgte mit Genehmigung von der WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission from:

S. Halis, H. Reinsch, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2016**, 642, (23), 1340-1344. (DOI: 10.1002/zaac.201600366)

In dieser Arbeit wurden zwei neue kristalline Komplexe der Zusammensetzung $[Al_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ und $[Ga_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, die Quadratat-Liganden ($C_4O_4^{2-}$) enthalten, hydrothermal synthetisiert. Die Charakterisierungen erfolgten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und thermogravimetrischen Messungen. Die Struktur von $[Al_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ wurde mittels Einkristalldiffraktometrie bestimmt und die analoge Struktur von $[Ga_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ wurde an Pulverbeugungsdaten mittels Rietveld-Methoden verfeinert. Die dinuklearen Quadratat-Komplexe bestehen jeweils aus zwei MO_6 -Polyedern ($M = Al$ oder Ga), die jeweils durch zwei Quadratat-Ionen in axialer und zwei Hydroxylgruppen in äquatorialer Position verknüpft werden. Die Koordinationssphäre wird durch jeweils zwei Wassermoleküle pro Metallatom komplettiert. Des Weiteren sind zwischen diesen dinuklearen Einheiten pro Formeleinheit zwei nicht-koordinierende Wassermoleküle lokalisiert. Durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen werden die molekularen Einheiten zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft.

Synthesis and Characterization of $[M_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ($M = Al$ or Ga)

Selda Halis,^[a] Helge Reinsch,^[a] and Norbert Stock^{*[a]}

Dedicated to Prof. Tony Cheetham on the Occasion of his 70th Birthday

Keywords: Gallium; Aluminum; Squarate; Crystal structure; Rietveld refinement

Abstract. Two new squarate complexes based on aluminum and gallium, $[Al_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**1**) and $[Ga_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**2**) were hydrothermally synthesized and characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric measurements. The structure of **1** was determined by single-crystal X-ray diffraction and the structure of **2** was refined from PXRD data. The dinuclear squarate complexes consist of two MO_6 polyhedra

($M = Al$ or Ga) interconnected by two squarate ions in axial and two hydroxyl groups in equatorial position. Two water molecules are coordinating to each central metal atom in equatorial position to complete the coordination spheres. Furthermore, a non-coordinating water molecule is located between the dinuclear units. Hydrogen bonding leads to the interconnection of the molecular complexes to a three-dimensional network.

Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline materials that consist of metal ions or metal clusters connected by polyfunctional organic linker molecules.^[1,2] Due to their large specific surface areas, porosities and their modular construction MOFs are of great interest for potential applications in diverse fields such as gas storage or separation, drug delivery, in proton conductivity or in catalysis.^[3,4] Their modular construction principle allows building isorecticular frameworks with changeable pore sizes or pore functionalities using linker molecules with the same connectivity but different sizes.^[5] Particularly, MOFs based on aromatic polycarboxylates and metal ions in higher oxidation states exhibit high stability and great structural diversity.^[6–8] We are interested in the synthesis of MOFs based on trivalent metal ions^[9–11] and especially aluminum based MOFs are of particular interest due to their thermal and chemical stability and the non-toxic properties of aluminum salts as starting material.^[10–13] Recently, we started a systematic investigation on the use of non-carboxylic linker molecules for the synthesis of Al-MOFs. Thus the use of dihydroxy- and dichloro-dihydroxy-benzoquinone led to permanently porous Al-MOFs.^[14] Following these studies we subsequently focused on the use of squarate ions which are also small non-carboxylic linker molecules containing vicinal dioxo groups.^[15] Due to its planar arrangement, negative charge and its suitable oxygen donor capability, the squarate ion ($C_4O_4^{2-}$)

is known to adopt a variety of coordination modes with diverse ions, which leads to numerous different topologies, such as isolated complexes as well as layered or three-dimensional structures.^[16–19] Due to the comparably short distance between the donor oxygen atoms and the small size of the linker only few porous metal squarates are known, such as $[Ca(C_4O_4)(H_2O)]$,^[20] $[Zr_6O_4(OH)_4(C_4O_4)_6]$,^[21] $[Fe_3(OH)_3(C_4O_4)(C_4O_4)_{0.5}]$,^[22] or $[M(H_2O)_2(C_4O_4)]$ ^[19] ($M = Co^{2+}$, Mn^{2+} , Zn^{2+}). Metal squarates containing trivalent metal ions have been exclusively reported as molecular complexes containing the metal ions Fe^{3+} , Cr^{3+} , and V^{3+} .^[23,24] In addition, transition metal squarates have also been intensively studied for their magneto-structural properties since the $C_4O_4^{2-}$ ion is also known to mediate strong magnetic interactions among the central metal atoms.^[23–27]

In this work, we present the synthesis and characterization of the aluminum and gallium squarate complexes, $[Al_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**1**) and $[Ga_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**2**) and their detailed characterization by means of X-ray diffraction, IR spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetry.

Results and Discussion

Crystal Structure

The crystal structure of $[Al_2(OH)_2(C_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**1**) was determined by single-crystal X-ray diffraction. Experimental data and results of the structure determination of **1** are given in Table 1. The simulated and measured powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of **1** compare very well, confirming the structural uniformity of single crystal and the bulk powder

* Prof. Dr. N. Stock

Fax: +49-431-880-1775

E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de

[a] Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität
Max-Eyth Straße 2
24118 Kiel, Germany

(Figure 1). The structure of compound **2** was determined from laboratory PXRD data. The structure model for $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) was first obtained using force-field calculations (Universal force field as implemented in Materials Studio)^[28] after imposing the indexed cell parameters and replacing the Al^{3+} by Ga^{3+} ions. The Rietveld refinement was performed using TOPAS Academics.^[29] The final plot is shown in Figure 2 and the crystallographic data are summarized in Table 1. Selected bond lengths of **1** and **2** are given in Table 2, Table 3, and Table 4.

Table 1. Results of the crystal structure determination of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) from single crystal XRD data and of $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) from PXRD data.

	1	2
Formula	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Al}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Ga}_2\text{O}_{16}$
Mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	406.04	505.63
Crystal system	triclinic	triclinic
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	7.4146(15)	7.48198(7)
$b / \text{\AA}$	7.4217(15)	7.51335(7)
$c / \text{\AA}$	8.0461(16)	8.13077(6)
$\alpha / ^\circ$	106.11(3)	106.286(8)
$\beta / ^\circ$	95.01(3)	95.1312(7)
$\gamma / ^\circ$	114.36(3)	113.9295(7)
$V / \text{\AA}^3$	377.09(13)	390.116(7)
Z	1	1
$\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.850	2.092
μ / mm^{-1}	0.286	3.540 (calc.)
T / K	293	298
Min / max transm.	0.8747 / 0.9645	–
Wavelength / \AA	0.71073 (Mo- $K\alpha_1$)	1.5406 (Cu- $K\alpha_1$)
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / ^\circ$	2.71, 28.02	7.49, 91.38
Reflections total	1805	654
Reflections	1404	–
$[F_o > 2\sigma(F_o)]$		
Parameters	118	84
R values	R_1, wR_2 [all data] = 0.0838, 0.1328 R_1, wR_2 [$F_o > 4\sigma(F_o)$] = 0.0599, 0.1240	$R_{\text{exp}} = 3.137$; $R_{\text{Bragg}} = 1.989$ $R_p = 3.948$; $R_{\text{wp}} =$ 5.128
GoF	1.19	1.63
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.414, -0.370	–

The structure of $[\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Al}^{3+}$ or Ga^{3+}) consist of dinuclear units composed of two MO_6 octahedra interconnected by two squarate ions in axial position and two hydroxyl groups in equatorial position (Figure 3). Two water molecules are coordinating to each central metal atom in equatorial position, respectively, to complete the coordination sphere of the metal ions. The $M\text{--O}$ distances for **1** (1.876(3)–1.906(2) \AA) and **2** (1.973(6) and 2.044(8) \AA) compare well with values reported in the literature.^[11,14,30] The intramolecular $M\cdots M$ distances in compounds **1** and **2** are 2.924(2) and 3.018(2) \AA , respectively, which are within the range of the $M\cdots M$ distances of the isostructural compounds $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.0722(6) \AA) and $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.998 \AA).^[23]

The C–O bond lengths in **1** and **2** are in the range of 1.244(4)–1.268(4) and 1.268(6)–1.277(7) \AA , respectively. Due to the higher precision, the structure determination from single

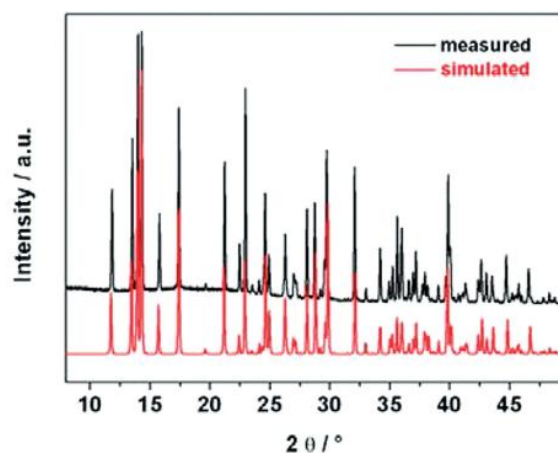


Figure 1. Measured (top, black) and simulated (bottom, red) PXRD pattern of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

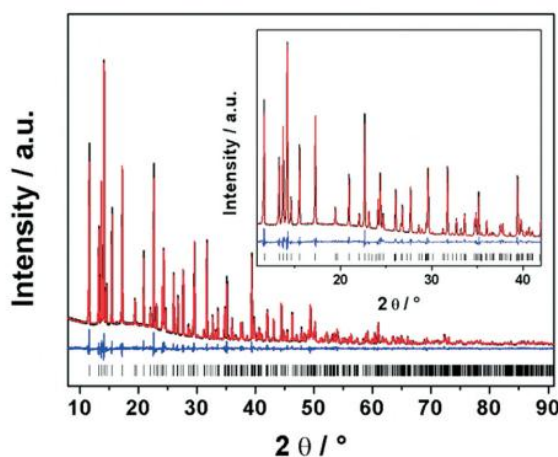


Figure 2. Final Rietveld plot of the structure refinement of $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The experimental PXRD pattern is shown in black, the calculated one is shown in red and the difference plot is shown in blue. The tic marks indicate the positions of the allowed Bragg reflections. The insert shows the region between 11° – 42° 2θ .

Table 2. Hydrogen bonds / \AA and angles $^\circ$ as observed in $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

D–H \cdots A	H \cdots A	D–H \cdots A	D \cdots A
O8–H81 \cdots O4	1.930(3)	160.4(2)	2.716(3)
O8–H82 \cdots O5	1.930(3)	176.0(2)	2.840(4)
O6–H62 \cdots O8	1.824(3)	176.2(2)	2.636(4)
O7–H71 \cdots O8	1.937(3)	165.7(2)	2.762(4)
O6–H61 \cdots O3	1.763(3)	175.6(2)	2.661(4)
O7–H72 \cdots O3	1.783(3)	176.4(2)	2.667(3)
O5–H51 \cdots O4	1.888(3)	171.5(2)	2.750(4)

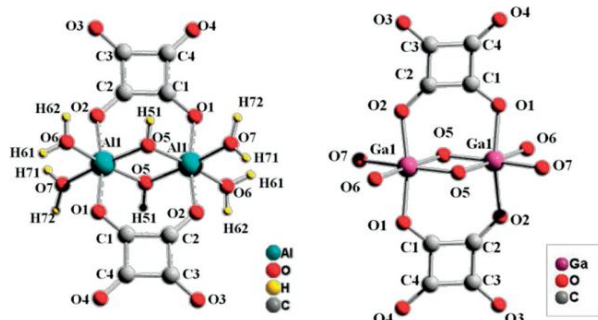
crystal data allows a more detailed discussion of the structural features. While for **2** almost no differences in the bond lengths between coordinating and non-coordinating C–O groups are observed (Table 4), coordinating and non-coordinating C–O

Table 3. Bond lengths /Å in the crystal structure of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Atom1–Atom2	Bond length	Atom1–Atom2	Bond length
Al1–O1	1.906(2)	C2–O2	1.268(4)
Al1–O2	1.888(3)	C3–O3	1.244(4)
Al1–O5	1.895(3)	C4–O4	1.239(4)
Al1–O5'	1.894(3)	C1–C2	1.445(4)
Al1–O6	1.876(3)	C2–C3	1.458(4)
Al1–O7	1.890(3)	C3–C4	1.483(4)
C1–O1	1.267(4)	C4–C1	1.463(4)

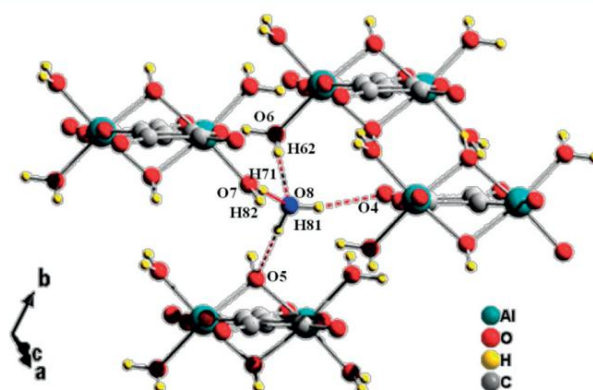
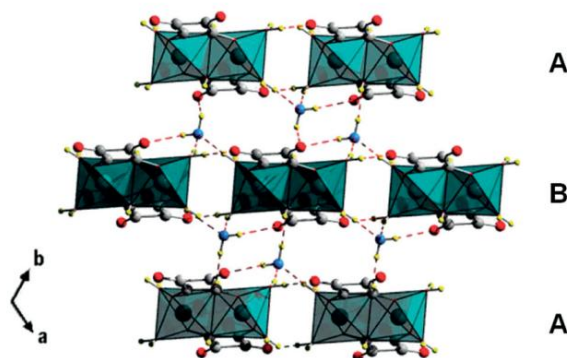
Table 4. Bond lengths /Å in the crystal structure of $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Atom1–Atom2	Bond length	Atom1–Atom2	Bond length
Ga1–O1	1.973(6)	C2–O2	1.268(6)
Ga1–O2	1.975(6)	C3–O3	1.268(7)
Ga1–O5	1.982(8)	C4–O4	1.273(6)
Ga1–O5'	1.973(8)	C1–C2	1.476(6)
Ga1–O6	1.982(7)	C2–C3	1.489(7)
Ga1–O7	2.044(8)	C3–C4	1.468(6)
C1–O1	1.277(7)	C4–C1	1.475(9)

**Figure 3.** Dinuclear complexes of compound **1** (left) and **2** (right).

groups can be clearly distinguished in **1**. In addition, we were able to locate the hydrogen atoms allowing us to discuss the hydrogen bonding present in **1**. The bond lengths of the non-coordinating C–O groups are only slightly shorter than the coordinating ones (1.244(4)/1.244(4) vs. 1.267(4)/1.268(4)) due to the presence of hydrogen bonds.

In addition to the coordinating water molecules, a non-coordinating water molecule is located between the dinuclear units. The latter forms four-centered hydrogen bonds,^[31] two as an H-acceptor to two coordinating water molecules of two different adjacent dinuclear units (O7 and O6), and as an H-donor to an oxygen atom (O4) of the squarate linker molecule and to the hydroxyl group (O5) of the dinuclear unit (Figure 4, Table 2). Additional hydrogen bonding, all hydrogen atoms are involved, leads to the formation of a three-dimensional network as shown in Figure 5.

**Figure 4.** Compound **1** showing the connection of the dinuclear units and the non-coordinating water molecule (red dashed lines). The oxygen atom of the non-coordinating water is shown in blue for clarity.**Figure 5.** Structure of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) along the *c* axis. The connection of the dinuclear units through hydrogen bonds leads to the formation of a three-dimensional network. Hydrogen bonds are shown as red, dashed lines and the oxygen atom of the non-coordinating water is shown in blue for clarity.

The hydrogen bonding network corresponds to the one described for the isostructural compound $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ where $D\cdots A$ distances and the $D\cdots H\cdots A$ angles of 2.661(4)–2.840(4) Å and 160.4(2)–176.4(2)° have been reported.^[23]

IR Spectroscopy

The IR spectra of compounds **1** and **2** (Figure 6) exhibit a broad band in the region between 2500–3500 cm^{-1} which can be assigned to the O–H stretching vibrations of the water molecules, which are involved in hydrogen bonding.^[32]

The absorption band of the bridging OH group is observed at 3296 and 3217 cm^{-1} for **1** and **2**, respectively.^[32] The characteristic bands of the squarate ligand are clearly visible in both spectra. The band of the C=O vibration in squaric acid (1822 cm^{-1}) is shifted to 1620 cm^{-1} for **1** and 1613 cm^{-1} for **2** due to hydrogen bonding^[33,34] and can be assigned to the stretching vibrations of non-coordinating C–O groups. The broad band centered at 1495 cm^{-1} for **1** and 1487 cm^{-1} for **2**, respectively, is due to C–C and C–O vibrations.^[33,35]

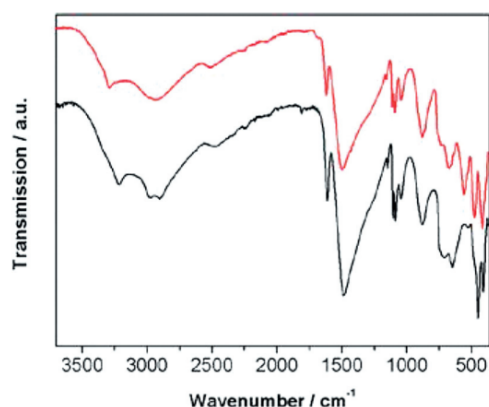


Figure 6. IR spectra of compound **1** (top, red) and compound **2** (bottom, black).

Thermal Investigations

To investigate the thermal stability of compounds **1** and **2**, thermogravimetric measurements were carried out (Figure 7). The TG curve of compound **1** shows a three-step weight loss. The first weight loss of 9.9% (calcd. 9.1%) between 150 and 220 °C corresponds to the removal of one non-coordinating water molecule and the second weight loss between 220 and 350 °C of 17.4% (calcd. 17.1%) can be attributed to the removal of two coordinating water molecules per metal ion. The dinuclear units decompose above 400 °C with formation of X-ray amorphous Al_2O_3 .

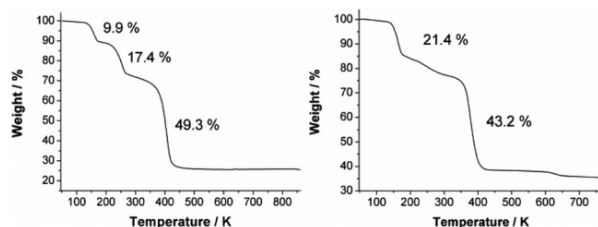


Figure 7. TG curve of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (left) and $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (right).

The TG curve of compound **2** shows a not so well-developed three-step weight loss. The first and the second step of 21.4% (calcd. 21.3%) between 150–350 °C correspond to the removal of all water molecules. The third step is due to the decomposition of the dinuclear units (obsd. 43.2%; calcd. 44.3%), resulting in the formation of crystalline Ga_2O_3 ^[36], proven by PXRD measurements. The results of the TG measurements are in good agreement with the ones of the elemental analyses.

Conclusions

Within this study we synthesized and characterized two new molecular complexes $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) containing squarate ions. The metal ions are octahedrally coordinated by oxygen atoms

as observed in carboxylate based Al- and Ga-MOFs. The structure consists of dinuclear units of two MO_6 -octahedra ($M = \text{Al}$ or Ga) interconnected by two squarate anions and two water molecules. A non-coordinating water molecule is located between the dinuclear and hydrogen bonding involving all hydrogen atoms present in the structure leads to the formation of a three-dimensional network.

Experimental Section

General: All chemicals are commercially available and were used without further purification. Powder X-ray diffraction data were collected in transmission mode with a STOE STADI P diffractometer with $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406$) radiation equipped with a Mythen detector. Lattice parameters were determined and refined using Topas Academic.^[29] Single-crystal X-ray diffraction data was collected with a STOE IPDS-1 diffractometer equipped with a fine-focus sealed tube ($\text{Mo-K}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å). The data reduction and absorption correction were performed using the programs X-RED and X-SHAPE.^[37] The single crystal structure was solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL.^[38] Thermogravimetric (TG) measurements were carried out with a heating rate of $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in a flow of air ($75 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) with a NETZSCH STA 409 CD analyzer. Elemental analyses (C, H, N) were performed with a EuroVector EuroEA elemental analyzer. Mid-Infrared (MIR) spectra were recorded with a Bruker ALPHA-P FT-IR spectrometer in the spectral range $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ at room temperature. ESEM micrographs were recorded with a Philips ESEM XL 30.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository numbers CCDC-1506719 (**1**) and CCDC-1506718 (**2**) (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**): Squaric acid (16.0 mg, 0.14 mmol) and aqueous solutions of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (70 μL , 1 M in H_2O , 0.07 mmol) and NaOH (10 μL , 2 M in H_2O) were combined in 1430 μL distilled water in a Pyrex glass reactor. The mixture was heated up to 120 °C within 6 h. After 24 h at 120 °C the sample was cooled down to ambient temperature within 8 h. The resulting white single crystals (Figure 8) were filtered off and washed with water. The

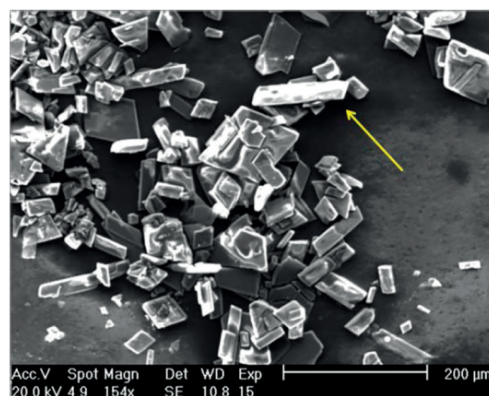


Figure 8. SEM micrograph of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**). The yellow arrow shows a needle-shaped single crystal in the range of approximately 100 μm .

synthesis can be also scaled up to the tenfold amount. $C_8H_{14}Al_2O_{16}$: calcd. C 22.9, H 3.4%; found C 22.2, H 3.4%.

[Ga₂(OH)₂(C₄O₄)₂(H₂O)₄·H₂O (2): Squaric acid (16.0 mg, 0.14 mmol) and aqueous solutions of Ga(NO₃)₃·H₂O (70 μL, 1 M in H₂O, 0.07 mmol) and NaOH (10 μL, 2 M in H₂O) were combined in 1430 μL distilled water in a Pyrex glass reactor. The mixture was heated up to 120 °C within 6 h, held at that temperature for 24 h and subsequently was cooled down to ambient temperature within 8 h. The resulting product was filtered off and washed with water. A white microcrystalline powder was obtained. The synthesis can be also scaled up to the tenfold amount. $C_8H_{14}Ga_2O_{16}$: calcd. C 19.0, H 2.8%; found C 19.0, H 3.2%.

Acknowledgements

We thank *Inke Jess* for collecting the single-crystal X-ray data and *Dr. Mark Feyand, Milan Köppen*, and *Martin Albat* for the fruitful discussions.

References

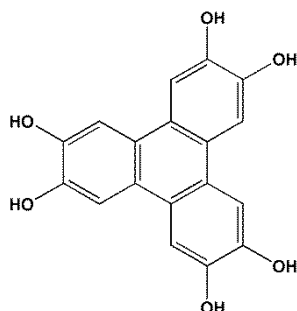
- [1] S. Kitagawa, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–6172.
- [2] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- [3] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–1268.
- [4] N. Reimer, B. Bueken, S. Leubner, C. Seidler, M. Wark, D. De Vos, N. Stock, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12517–12524.
- [5] J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1201–1508.
- [6] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [7] K. A. Cychosz, A. J. Matzger, *Langmuir* **2010**, *26*, 17198–17202.
- [8] T. Devic, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097–6115.
- [9] H. Reinsch, N. Stock, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 544–550.
- [10] N. Stock, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2011**.
- [11] L.-H. Schilling, H. Reinsch, N. Stock, in *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2016**, pp. 105–135.
- [12] T. Loiseau, C. Volkringer, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *C. R. Chim.* **2015**, *18*, 1350–1369.
- [13] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131–136.
- [14] S. Halis, A. K. Inge, N. Dehning, T. Weyrich, H. Reinsch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7425–7431.
- [15] R. West, H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2589–2590.
- [16] C. Näther, I. Jess, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2001**, *57*, 260–261.
- [17] K.-J. Lin, K.-H. Lii, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2076–2077.
- [18] S. Sharma, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1911–1914.
- [19] S. Neeraj, M. L. Noy, C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1231–1236.
- [20] S. Horike, Y. Kamitsubo, M. Inukai, T. Fukushima, D. Umeyama, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4612–4615.
- [21] B. Bueken, H. Reinsch, N. Reimer, I. Stassen, F. Vermoortele, R. Ameloot, N. Stock, C. E. A. Kirschhock, D. De Vos, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10055–10058.
- [22] S. Goswami, A. Adhikary, H. S. Jena, S. Biswas, S. Konar, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12064–12069.
- [23] J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *371*, 13–19.
- [24] C. Brouca-Cabarrecq, A. Mohanu, P. Millet, J. C. Trombe, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2575–2583.
- [25] G. M. Frankenbach, M. A. Beno, A. M. Kini, J. M. Williams, U. Welp, J. E. Thompson, M. H. Whangbo, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 195–200.
- [26] J. M. Seco, A. J. Calahorra, E. S. Sebastian, A. Salinas-Castillo, E. Colacio, A. Rodriguez-Dieguez, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9926–9930.
- [27] M. Kurmoo, H. Kumagai, K. W. Chapman, C. J. Kepert, *Chem. Commun.* **2005**, 3012–3014.
- [28] Materials Studio Version 5.0, Accelrys Inc., San Diego, CA, **2009**.
- [29] Topas Academics 4.1, Coelho Software, **2007**.
- [30] H. Reinsch, M. Krüger, J. Marrot, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1854–1859.
- [31] I. Brown, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 24–31.
- [32] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., Wiley, Chichester, U. K., **2004**.
- [33] F. G. Baglin, C. B. Rose, *Spectrochim. Acta Part A* **1970**, *26*, 2293–2304.
- [34] O. M. Yaghi, G. Li, T. L. Groy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 727–732.
- [35] C. Brouca-Cabarrecq, A. Mohanu, P. Millet, J. C. Trombe, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2575–2583.
- [36] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 676–684.
- [37] *XRED Version 1.19, XSHAPE Version 1.06*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1999**.
- [38] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

Received: September 29, 2016

Published Online: November 29, 2016

4.3 Aluminium- und galliumhaltige Gerüstverbindungen basierend auf H₆-HHTP Linkermolekülen

In diesem Kapitel werden zwei neue isoretikuläre metallorganische Gerüstverbindungen der Zusammensetzung [Al₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF (**1**) und [Ga₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF (**2**), die unter Einsatz des redoxaktiven Linkermoleküls 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (H₆-HHTP) erhalten wurden, vorgestellt. Die Zusammensetzung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, ¹H-NMR- und EPR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Elementaranalyse ermittelt. **1** und **2** sind permanent porös und weisen eine spezifische Oberfläche von jeweils bis zu 2280 m²g⁻¹ und 2020 m²g⁻¹ auf. Die Struktur der kristallinen Verbindungen wurde aus Röntgenpulverdaten gelöst. Die Strukturverfeinerung ist derzeit noch nicht abgeschlossen.



Strukturformel von H₆-HHTP

Experimenteller Teil

Chemikalien: Alle Chemikalien, Aluminiumperchlorat Al(ClO₄)₃·9H₂O, Aluminiumchlorid AlCl₃·6H₂O, Galliumnitrat Ga(NO₃)₃·xH₂O, das Linkermolekül 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (C₁₈H₆(OH)₆, H₆-HHTP) sowie das Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid (C₃H₇NO, DMF), wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Destilliertes Wasser wurde mit Stickstoff entgast um den Sauerstoffgehalt und damit die Redoxaktivität des Linkermoleküls zu senken.

Methoden: Die Pulverdiffraktogramme wurden an einem STOE STADI P Diffraktometer, welches mit einem Mythen Detektor ausgestattet ist, in Transmissionsgeometrie mit CuK_{α1}-Strahlung (λ = 1.5406 Å) aufgenommen. Die Zellparameter wurden mit Hilfe von Topas Academic²⁸ bestimmt und verfeinert. Die Simulation des Strukturmodells erfolgte mittels Kraftfeldrechnung unter Verwendung des Programms Materials Studio.²⁷

Thermogravimetrische Messungen wurden unter Luft mit einer Aufheizrate von 2 Kmin^{-1} und einer Durchflussrate von $75 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ an einem Gerät des Typs STA 409 CD der Firma NETZSCH durchgeführt, Elementaranalysen an einem Gerät EuroEA der Firma Eurovektor. Die temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme wurden an einem STOE STADI P Diffraktometer, der mit einem STOE-Hochtemperaturzusatz für Kapillaren ausgestattet ist, durchgeführt. Die Pulverdiffraktogramme wurden dabei in $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -Intervallen für jeweils 10 min mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} aufgenommen. N_2 - und CO_2 -Sorptionsmessungen wurden an einem Gerät vom Typ BELSORP_{max} der Firma BEL JAPAN Inc durchgeführt (N_2 bei 77 und CO_2 bei 298 K; $p_{\text{max}} = 1 \text{ bar}$). Die Proben wurden vor jeder Sorptionsmessung unter reduziertem Druck (10^{-2} kPa) für 12 Stunden bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Die spezifischen Oberflächen wurden aus den N_2 -Sorptionsisothermen nach der BET-Methode¹²² unter Verwendung der Kriterien nach Rouquerol¹²³ ermittelt. Mikroporenvolumina wurden aus den N_2 -Sorptionsisothermen bei $p / p_0 = 0.5$ bestimmt. Zur Bestimmung des theoretischen Mikroporenvolumens wurde das Programm PLATON³³ verwendet. Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer ALPHA-P der Firma Bruker aufgenommen, die ^1H -NMR-Spektren an einem Avance 200 Spektrometer der Firma Bruker. Für letztere Messungen wurden die Proben zuvor in einem Gemisch aus NaOD und D_2O gelöst. Die EPR-Spektren wurden an einem EMXplus Spektrometer der Firma Bruker, welches mit einer PremiumX microwave bridge und einer dual mode cavity von Bruker ER-4116DM ausgestattet ist, bei Raumtemperatur aufgenommen.

Synthese: Die Verbindungen $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ wurden mittels Hochdurchsatzmethoden (HD) entdeckt. Es wurde ein HD-Reaktorblock mit 24 Teflon-Einsätzen mit einem maximalen Füllvolumen von etwa 2 mL verwendet. Bei den Untersuchungen wurde das molare Verhältnis von Metallsalz zu Linker, $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+} : \text{H}_6\text{-HHTP}$, variiert und jeweils DMF und dest. H_2O als Lösungsmittel eingesetzt. Nach der Entdeckung der kristallinen Produkte wurde im nächsten Schritt als Lösungsmittel ein Gemisch aus DMF und Wasser eingesetzt und deren Verhältnis variiert. Des Weiteren wurde die Reaktionstemperatur zwischen 120 und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Reaktionszeit zwischen 24 und 72 Stunden optimiert. In Abbildung 4.7 ist der Hochdurchsatz-Ansatz, der zur Entdeckung der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ geführt hat, schematisch dargestellt und dessen Auswertung wird im Folgenden diskutiert.

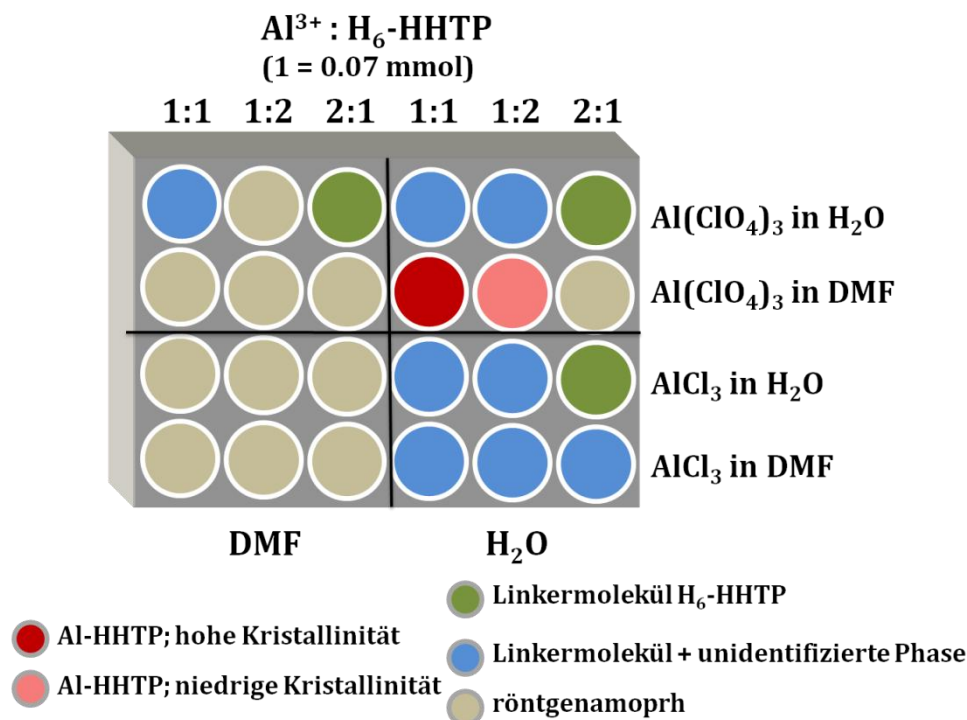


Abbildung 4.7. Schematische Darstellung des Hochdurchsatz-Ansatzes der zur Entdeckung der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ (**1**) geführt hat. Die Auswertung erfolgte anhand pulverdiffraktometrischer Messungen.

Der schematisch dargestellte HD-Ansatz zeigt entlang der Reihen die molaren Verhältnisse von Al³⁺ zu H₆-HHTP und entlang der Spalten die jeweils in H₂O und DMF gelösten Metallsalze Aluminiumperchlorat sowie Aluminiumchlorid, die variiert wurden. Auf der linken Hälfte des HD-Reaktorblocks wurde als Lösungsmittel DMF und auf der rechten Hälfte dest. H₂O eingesetzt. Die kristallinen Produkte entstanden lediglich bei einem Al³⁺ zu Linker Verhältnis von 1 : 1 bzw. 1 : 2 in H₂O als Lösungsmittel und unter Verwendung von Al(ClO₄)₃ in DMF bei 120 °C. Im Folgenden sind die optimierten Synthesevorschriften der beiden Verbindungen aufgeführt.

[Al₃(HHTP)(HHTP*)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF: Eine Mischung aus 32.4 mg (0.1 mmol) 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (H₆-HHTP), 400 µL (0.1 mmol) Al(ClO₄)₃·9H₂O (0.25 M in DMF), 400 µL DMF und 200 µL dest. H₂O in einem 2 mL Teflonreaktor suspendiert.

[Ga₃(HHTP)(HHTP*)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF: 32.4 mg (0.1 mmol) H₆-HHTP, 200 µL (0.1 mmol) Ga(NO₃)₃·H₂O (0.5 M in DMF), 600 µL DMF und 200 µL mit dest. H₂O wurden in einem 2 mL Teflonreaktor suspendiert.

Der Tefloneinsatz mit den Reaktionsmischungen wurde verschlossen, in einen Stahlautoklaven überführt und in einem konventionellen Ofen bei 150 °C 48 h mit einer

Aufheiz- und Abkühlzeit von jeweils 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Produktmischungen abzentrifugiert, dreimal jeweils mit Ethanol versetzt, resuspendiert und abzentrifugiert. Die mikrokristallinen braun-grünen Produkte wurden an der Luft getrocknet und unter N₂-Atmosphäre gelagert. Die beiden Verbindungen bleiben unter N₂-Atmosphäre oder in Ethanol stabil. Beide Synthesen können mit der 10-fachen Menge an Edukten aufskaliert werden. Die Ausbeute der Verbindung **1** beträgt 89.6 % und bei der Verbindung **2** sind es 93.8 %.

Charakterisierung

Von den beiden entstandenen Produkten **1** und **2** wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Diese wurden indiziert und die erhaltenen Zellparameter mit Hilfe des Programms Topas²⁸ nach der Pawley-Methode⁴² verfeinert. In Abbildung 4.8 ist der Pawley-Fit von **1** und **2** dargestellt. Die Produkte sind phasenrein und die gemessenen Pulverdiffraktogramme können gut angepasst werden.

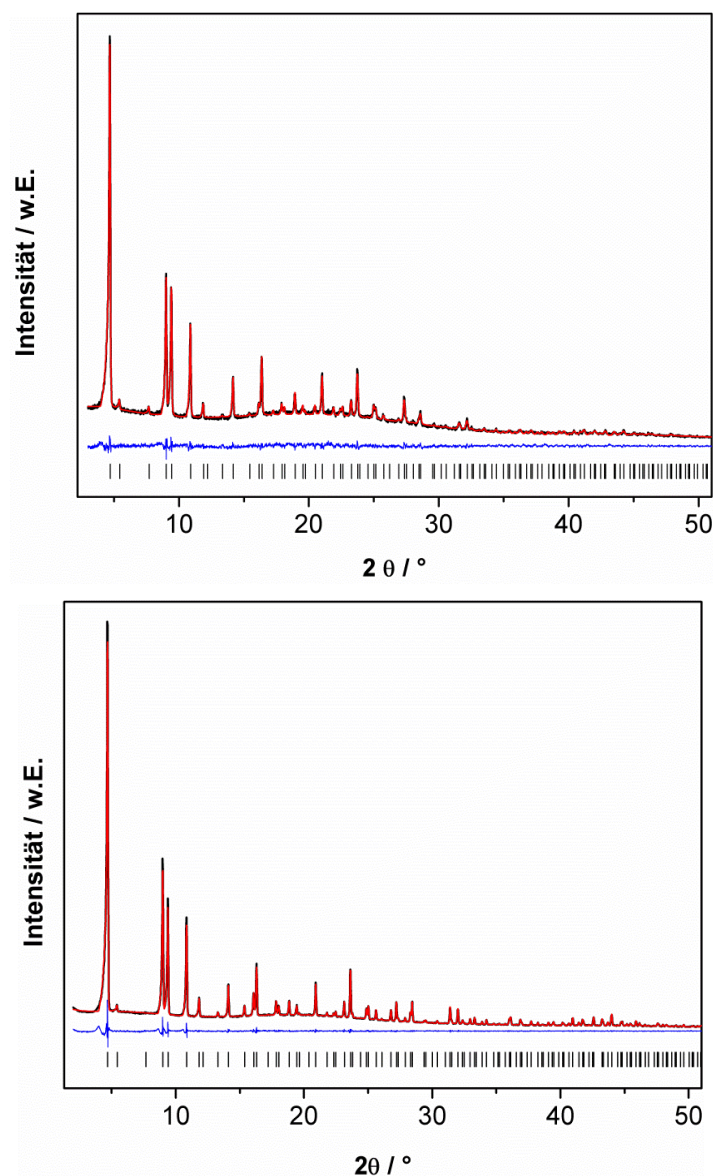


Abbildung 4.8. Pawley-Fit von [Al₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF (oben) und [Ga₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF (unten). Die Striche stellen die Lage der erlaubten Bragg-Reflexe dar. Der Differenz-Plot (in blau) zeigt die Differenz von dem gemessenen (schwarz) und dem berechneten (rot) Diffraktogramm.

Zudem wurden von den beiden Verbindungen **1** und **2**, die unter reduziertem Druck bei 170°C ausgeheizt wurden, Pulverdiffraktogramme aufgenommen, indiziert und mittels der Pawley-Methode die Zellparameter verfeinert (Abbildung 4.9).

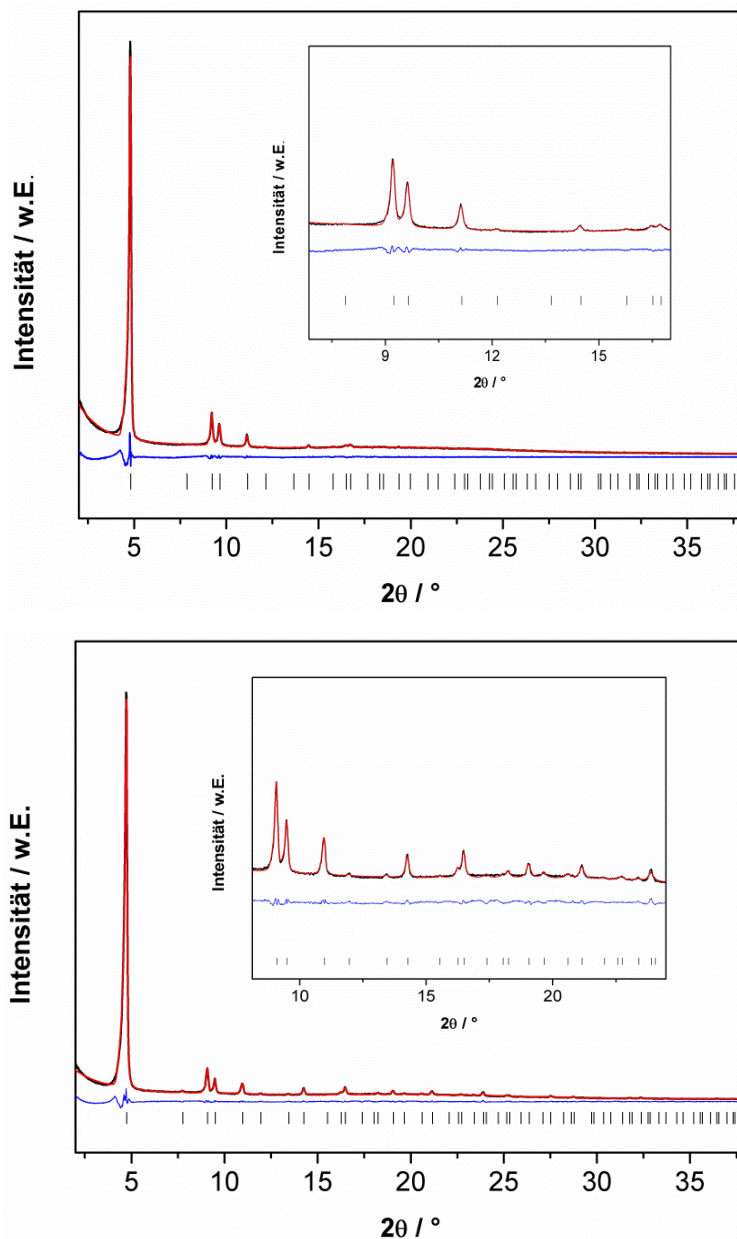


Abbildung 4.9. Pawley-Fit von den unter reduziertem Druck bei 170 °C ausgeheizten Proben $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**1**) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**2**). Oben: Verbindung **1** mit einem Ausschnitt aus dem Bereich 7.5 - 16.5° (2θ); unten: Verbindung **2** mit einem Ausschnitt aus dem Bereich 9 - 23° (2θ). Die Striche stellen die Lage der erlaubten Bragg-Reflexe dar. In Blau ist der Differenz-Plot von dem gemessenen (schwarz) und dem berechneten (rot) Pulverdiffraktogramm.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der Pawley-Verfeinerung der Zellparameter zusammengefasst.

Tabelle 4.3. Ergebnisse der Pawley-Verfeinerung von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$.

	$[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ $\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$	$[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ $\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch
$a = b = c / \text{Å}$	32.3961(7)	32.5869(2)
$V / \text{Å}^3$	34000.4(3)	34604.2(7)
mögliche Raumgruppe	<i>F23</i>	<i>F23</i>
R_{wp}	3.3 %	3.4 %
GoF	1.2	1.6
	$[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (ausgeheizt bei 170 °C)	$[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (ausgeheizt bei 170 °C)
Kristallsystem	kubisch	kubisch
$a = b = c / \text{Å}$	31.729(4)	32.218(7)
$V / \text{Å}^3$	31942.2(9)	33445.7(7)
mögliche Raumgruppe	<i>Fd-3m</i>	<i>Fd-3m</i>
R_{wp}	4.4 %	4.5 %
GoF	2.2	1.1

Strukturmodell und Strukturbeschreibung

Um ein Strukturmodell erstellen zu können, wurde zunächst aus der Literatur nach dreidimensionalen Strukturen mit großen Linkermolekülen (geometrisch verwandt zu $\text{H}_6\text{-HHTP}$) gesucht, die ähnliche Zellparameter und Raum- bzw. Auslöschungsgruppen aufweisen. Diese Kriterien wurden von zwei bekannten Strukturen erfüllt, nämlich von MOF-500^{124} $[(\text{DMA})_8[(\text{Fe}_3\text{O})_4(\text{SO}_4)_{12}(\text{BPDC})_6(\text{BPE})_6]]$; DMA = Dimethylammonium, BPDC^{2-} = 4,4'-Biphenyldicarboxylat, BPE = *cis*-1,2-Bis-4-pyridylethan) und PCN-777 (PCN = porous coordination network)¹²⁵ $[(\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{TATB})_2)]$; TATB = 4,4',4''-s-Triazin-2,4,6-triyl-tribenzoat). Beide Verbindungen kristallisieren in einer kubischen Elementarzelle und bilden eine poröse β -Cristobalit-Netzstruktur.

Ausgehend von den Strukturen von MOF-500 sowie PCN-777 und von den aus der Pawley-Verfeinerung erhaltenen Zellparametern sowie der möglichen Raumgruppen wurde mit Hilfe des Computerprogramms Materials Studio ein Strukturmodell erstellt. Das molare Verhältnis von M ($M = \text{Al, Ga}$) zu Linker wurde bereits mit Hilfe der thermogravimetrischen Messungen als 3 : 2 bestimmt. Des Weiteren wurden mittels EPR-Untersuchungen festgestellt, dass es in der Struktur auch paramagnetische deprotonierte $\text{H}_6\text{-HHTP}$ -Linker vorliegen, sodass das Verhältnis von Metall zu Linker von 3 : 2 ($3 \text{M}^{3+} : (\text{HHTP}^{6-})(\text{HHTP}^{\bullet 3-})$) zusätzlich bestätigt wurde. Der $\text{HHTP}^{\bullet 3-}$ -Linker liegt zunächst als Triradikal vor. Zwei ungepaarte Elektronen bilden ein Elektronenpaar und es entsteht ein Monoradikal.¹¹³ Das symmetrische Signal im EPR-Spektrum bei $g = 2.005$ ist charakteristisch für ein Monoradikal, welches am Liganden (Linker) zentriert ist (Abbildung 4.10).^{113,114}

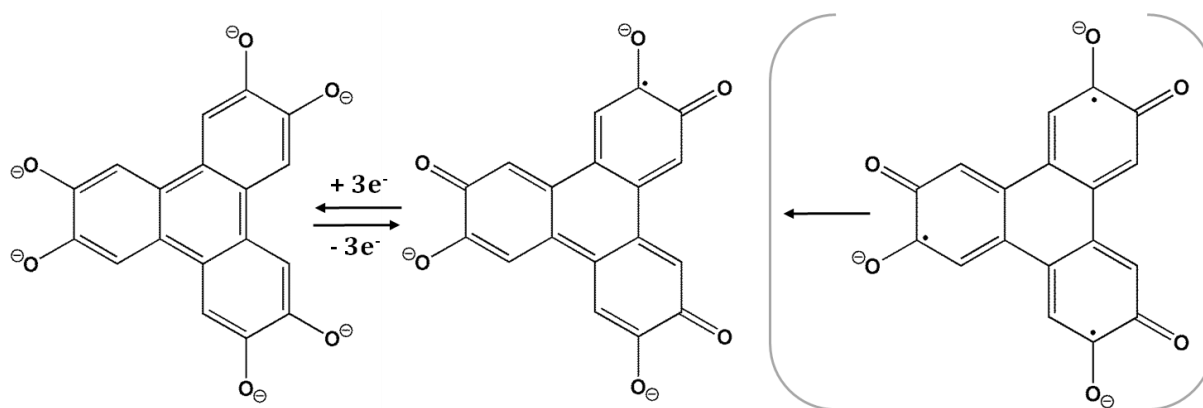


Abbildung 4.10. Deprotoniertes $\text{H}_6\text{-HHTP}$ -Linkermolekül: in der Catechol-Form (links) und in der Semichinon-Monoradikal-Form (mitte), die aus der der Triradikal-Form (rechts) entsteht.

Beim Erstellen des Strukturmodells der aluminiumhaltigen Verbindung **1** wurden die planaren organischen Baueinheiten durch die planaren sechszähligen deprotonierten $\text{H}_6\text{-HHTP}$ -Linkermolekülen ausgetauscht und mit einer Vielzahl an unterschiedlich aufgebauten anorganischen Baueinheiten aus AlO_6 -Oktaedern kombiniert. Zusätzlich wurden Festkörper-NMR-Messungen (^1H , ^{13}C , ^{27}Al und ^{71}Ga ; Anhang 2, Abbildung S2 - Abbildung S5) durchgeführt um das vorgeschlagene Strukturmodell zu bestätigen. Diese Messungen belegen die oktaedrische Umgebung der Al- bzw. Gallium-Spezies sowie das Vorhandensein von paramagnetischen Zentren. Das so erhaltene Strukturmodell wurden mittels Kraftfeldrechnungen auf Plausibilität geprüft bis schließlich drei energetisch plausible Strukturmodelle A, B und C erstellt werden konnten, die anschließend mittels DFT-Rechnungen auf rechnerische und

und das Si-Atom die Mitte des Tetraeders bilden, stellen bei **1** und **2** die Metallcluster die Eckpunkte und die Linkermoleküle die Flächen des Tetraeders dar (Abbildung 4.12). Topologisch betrachtet sind beide Strukturen unterschiedlich, da es sich in **1** und **2** bei den Metallcluster und Linkermolekülen um drei- bzw. sechsfach verknüpfende Knotenpunkte handelt.¹²⁷ Bei der Cristobalit-Struktur handelt es sich topologisch betrachtet um einfach verknüpfende Knotenpunkte.

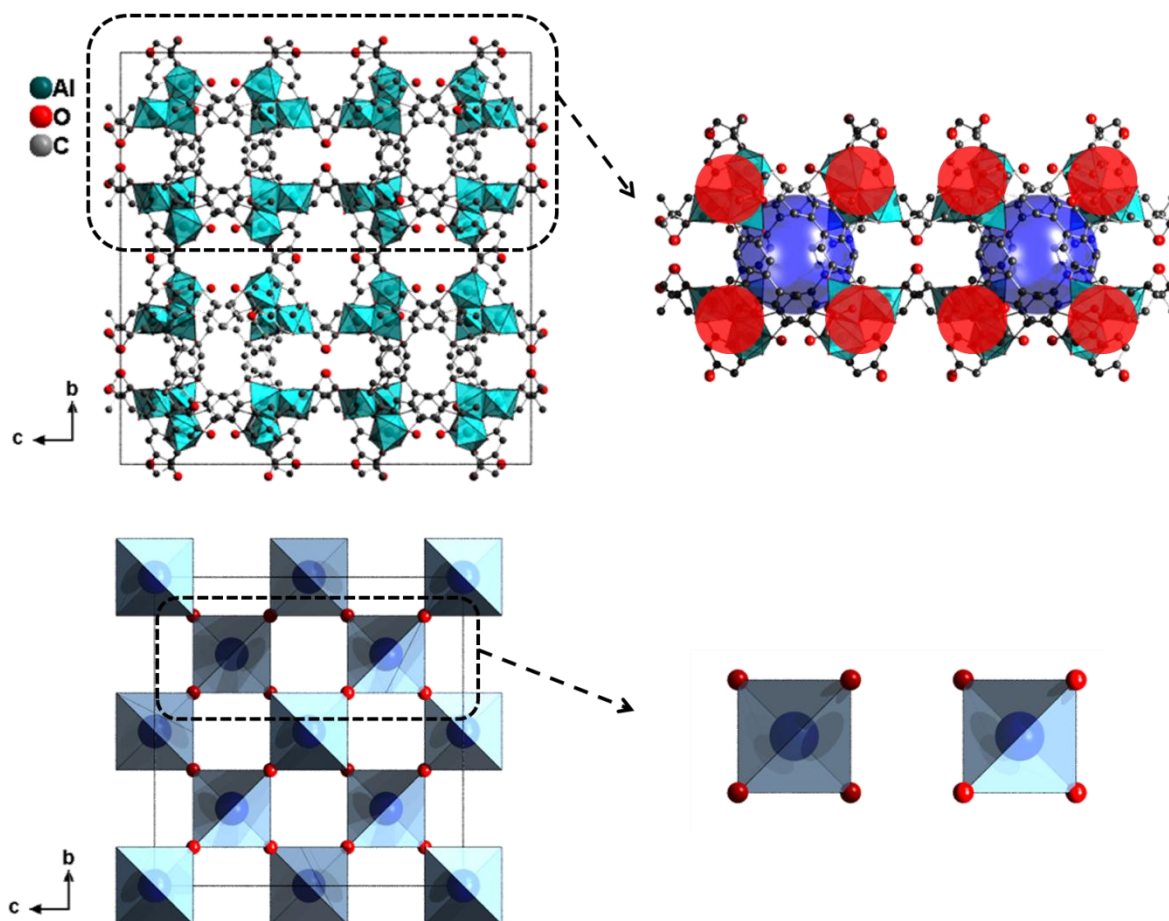


Abbildung 4.12. Oben: Darstellung einer Elementarzelle (links) aus der Kristallstruktur von $[Al_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]$ entlang der a -Achse. Der Ausschnitt (rechts) aus der Elementarzelle soll die Analogie der im MOF vorhandenen Tetraeder zu den SiO_4 -Tetraedern der Cristobalit-Struktur veranschaulichen. Die Metallcluster, als rote Kugeln dargestellt, stellen die Ecken der Tetraeder und die blauen Kugeln die Tetraederlücken dar. Die Gastmoleküle (DMF und H_2O) sind im Strukturmodell nicht vorhanden. Die Protonen der Linkermoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt. Unten: Darstellung der Elementarzelle (links) aus der Kristallstruktur von β -Cristobalit (Hochcristobalit) ($a = b = c = 7.12 \text{ \AA}$; Raumgruppe: $Fd-3m$)¹²⁶, welche aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern besteht (Si = blaue Kugeln, O = rote Kugeln). Rechts ist ein Ausschnitt aus dieser Elementarzelle dargestellt; die SiO_4 -Tetraeder soll die Analogie zu den im MOF vorhandenen Tetraeder zeigen.

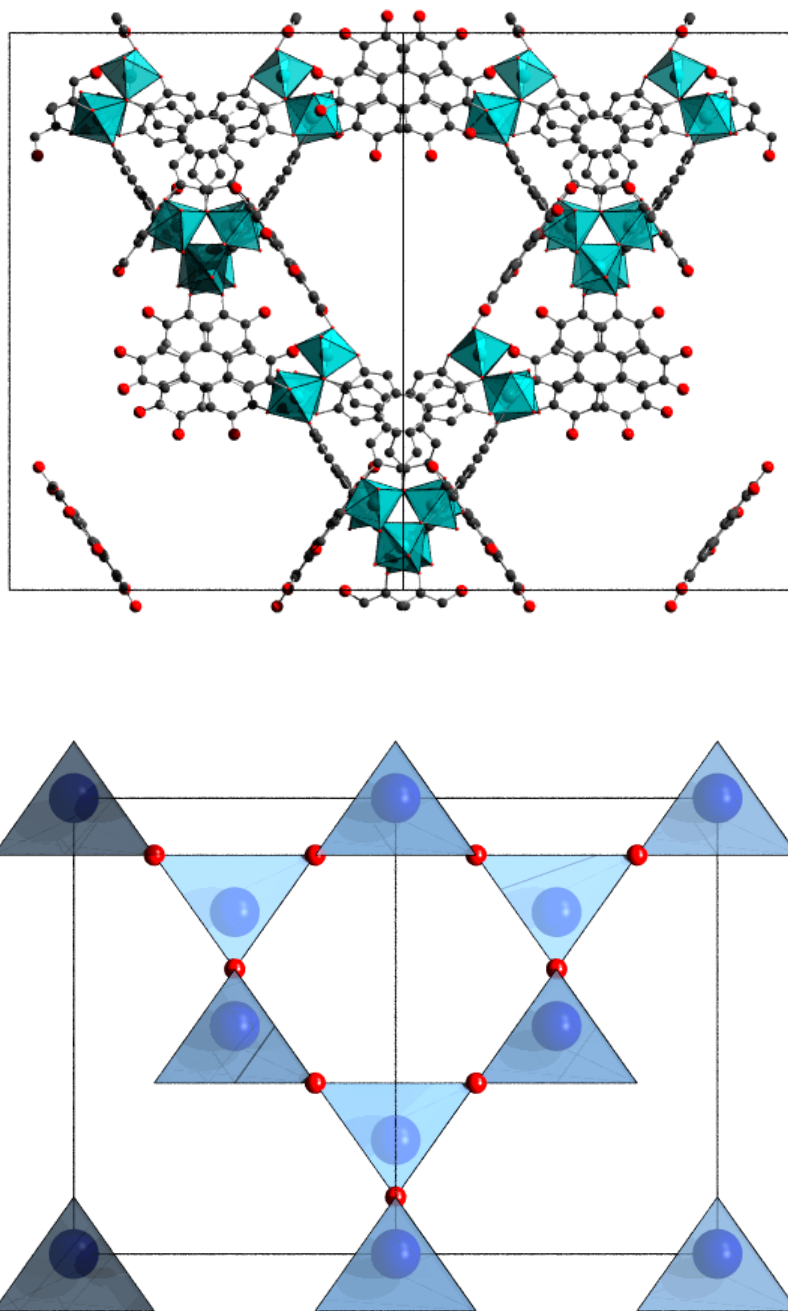


Abbildung 4.13. Darstellung der Elementarzellen aus der Kristallstruktur von [Al₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆] entlang [110] (oben) und β -Cristobalit (unten) entlang [101]. Zum Vergleich: β -Cristobalit weist ein Zellvolumen von etwa 360 Å³ auf.¹²⁶ Das Zellvolumen von [Al₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆] beträgt etwa 34000 Å³.

Die Struktur besteht aus trimeren Einheiten aus AlO₆- bzw. GaO₆-Polyedern, die miteinander eckenverknüpft sind. Dabei werden jeweils zwei MO₆-Polyeder ($M = \text{Al, Ga}$) über das Sauerstoffatom eines HHTP⁶-Linkers miteinander verbunden, während jeweils ein HHTP³-Linkermolekül mit einem Sauerstoffatom an

ein Metallzentrum koordiniert (Abbildung 4.14) und so ein dreidimensionales Netzwerk generiert.

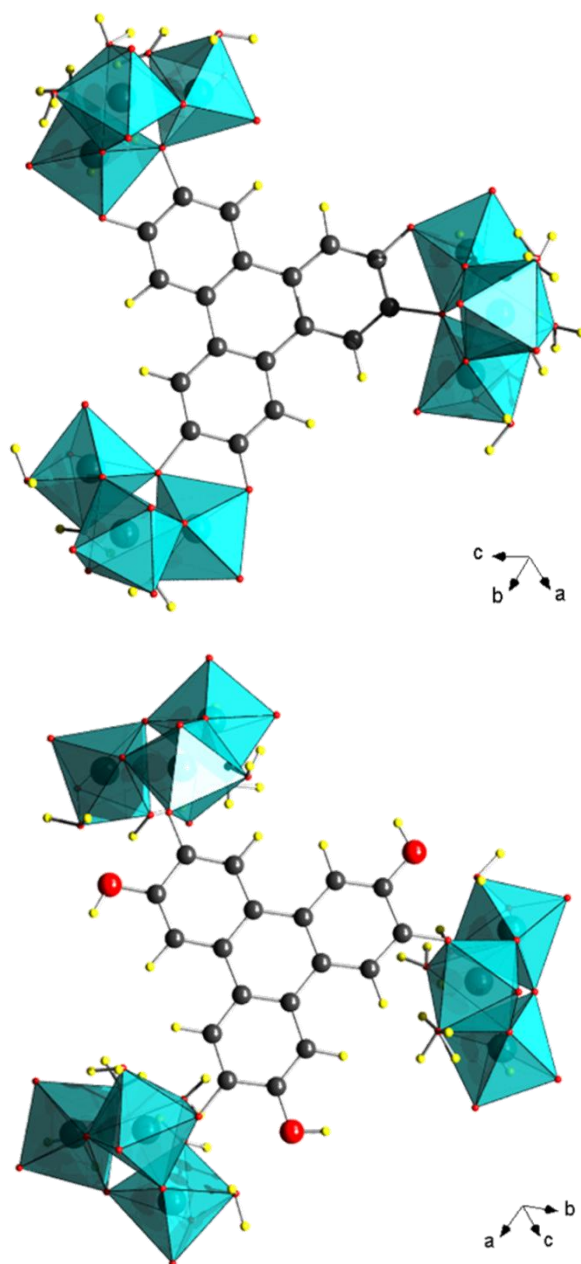


Abbildung 4.14. Koordinationsumgebung von jeweils einem koordinierenden HHTP^{6-} - (oben) und $\text{H}_3\text{-HHTP}^{3-}/\text{HHTP}^{3-}$ -Ion (unten). Jeweils ein HHTP^{6-} und $\text{H}_3\text{-HHTP}^{3-}$ bzw. HHTP^{3-} verknüpfen drei trimere Einheiten miteinander.

Ein HHTP^{6-} -Linker koordiniert insgesamt mit all seinen sechs Sauerstoffatomen an die Metallzentren und HHTP^{3-} nur mit drei Sauerstoffatomen. Das HHTP^{3-} -Linkermolekül liegt dabei in der Monoradikal-Form vor, die durch EPR spektroskopische Messungen bestätigt wurde.^{113,114} Die freien, nicht koordinierenden Sauerstoffatome liegen demnach als Ketogruppen vor, da es sich bei HHTP^{3-} um die

Semichinon-Form handelt. In dem aus den Pulverdaten berechneten Strukturmodell sind die $\text{HHTP}^{\bullet 3-}$ -Linker jedoch als $\text{H}_3\text{-HHTP}^{3-}$ dargestellt, bei dem statt der Ketogruppen Hydroxygruppen vorliegen (Abbildung 4.15).

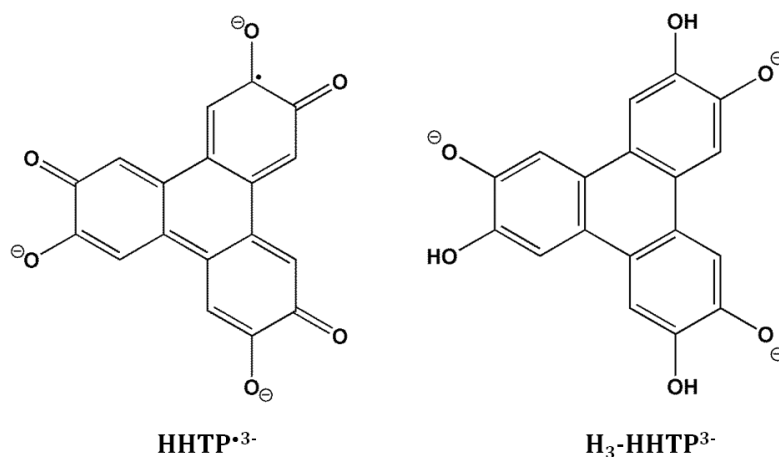


Abbildung 4.15. Strukturformel von $\text{HHTP}^{\bullet 3-}$ und $\text{H}_3\text{-HHTP}^{3-}$.

Der Grund hierfür ist, dass die Positionen der ungepaarten Elektronen aus den Pulverdaten nicht ermittelt werden kann und die DFT-Rechnungen für das Strukturmodell daher vorerst mit $\text{H}_3\text{-HHTP}^{3-}$ als Linker durchgeführt wurden. Da die Strukturverfeinerung derzeit noch nicht abgeschlossen ist, kann diesbezüglich keine eindeutige Aussage getroffen werden. Bestätigt durch EPR spektroskopische Messungen, wird bei **1** und **2** daher davon ausgegangen, dass die freien Sauerstoffatome des $\text{HHTP}^{\bullet 3-}$ -Linkers als Ketogruppen vorliegen.

Die Koordinationssphäre der M^{3+} -Ionen wird jeweils durch zwei koordinierende Wassermoleküle komplettiert. Insgesamt verknüpfen jeweils drei HHTP^{6-} -Linker vier trimere Einheiten miteinander, sodass tetraedrische Käfige mit einem Durchmesser von etwa 10 Å (unter Berücksichtigung der van der Waals Radien) gebildet werden (Abbildung 4.16). Entlang [101] sind eindimensionale Poren mit einem Durchmesser von etwa 20 Å (unter Berücksichtigung der van der Waals Radien) vorhanden. In Abbildung 4.16 deuten grüne und die violette Kugeln die eindimensionalen Kanäle bzw. die tetraedrischen Käfige an.

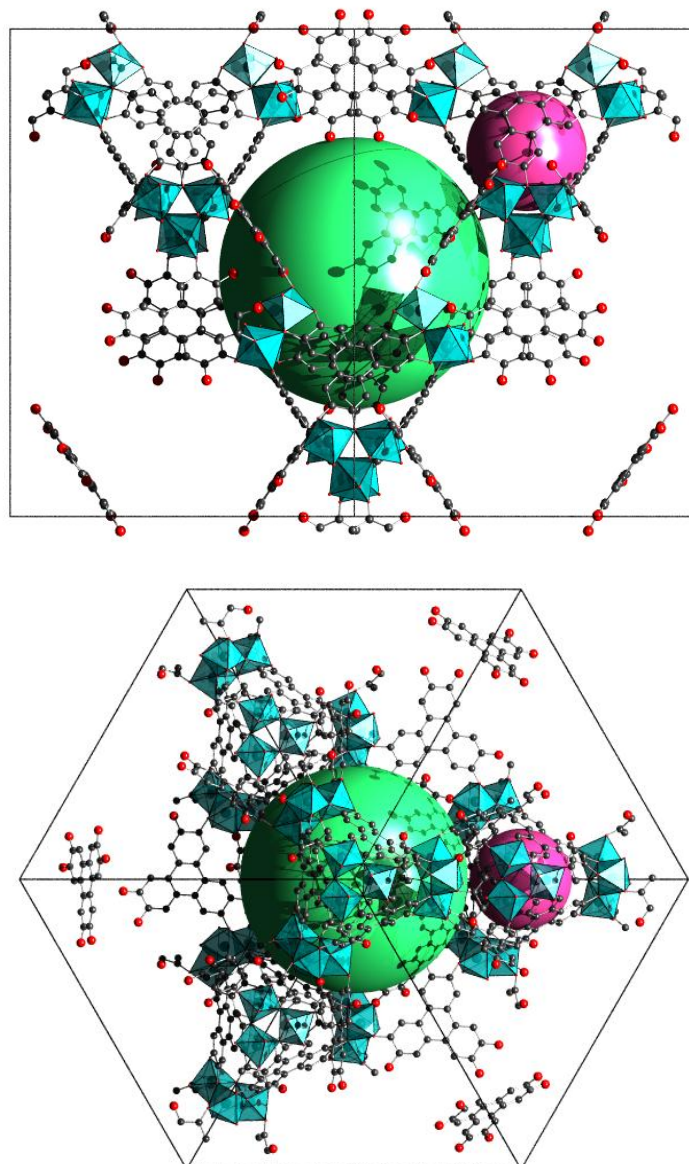


Abbildung 4.16. Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ entlang $[110]$ (oben) und $[111]$ (unten). Die grüne Kugel veranschaulicht die eindimensionalen Poren entlang $[101]$, während die violette Kugel die tetraedrischen Käfige zeigt. Die Gastmoleküle sind im Strukturmodell nicht vorhanden. Die Protonen wurden zur besseren Übersicht entfernt

Sorptionsmessungen

Stickstoffsorptionsmessungen, die bei 77 K aufgenommen wurden, bestätigen die permanente Porosität der beiden Verbindungen $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**1**) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**2**). Die Proben wurden vor den Sorptionsmessungen für 12 h unter reduziertem Druck bei 170 °C ausgeheizt um die Poren von Gastmolekülen zu befreien. Um die Stabilität und die permanente Porosität von **1** und **2** während und nach einer Sorptionsmessung zu demonstrieren, wurden jeweils drei Sorptionsmessungen

hintereinander (insgesamt drei Zyklen) aufgenommen (Abbildung 4.17). Nach einer Sorptionsmessung wurden die Proben jedes Mal erneut aktiviert. Bei der ersten Messung ist die adsorbierte Gasmenge sowohl bei **1** und **2** am höchsten. Bei der Verbindung **1** bleibt die adsorbierte Gasmenge auch im zweiten Zyklus gleich und im dritten Messzyklus nimmt die Adsorptionskapazität leicht ab. Bei der Verbindung **2** dagegen wird die adsorbierte Gasmenge bereits im zweiten Messzyklus geringer und bleibt im dritten Zyklus konstant.

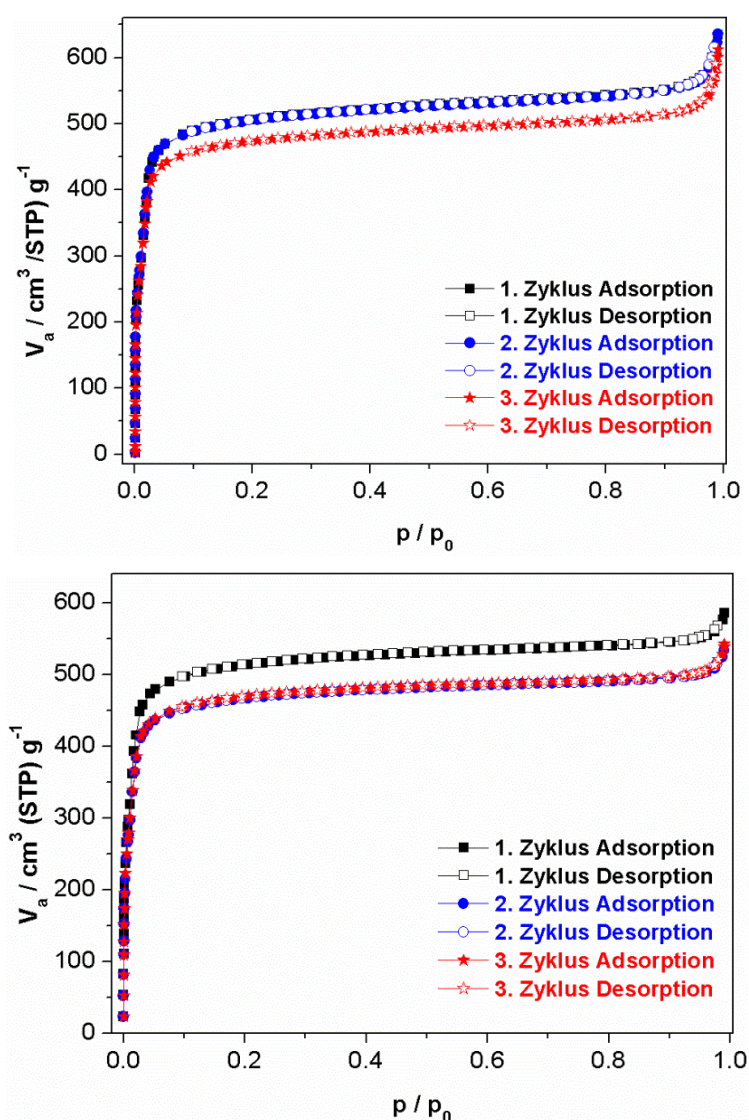


Abbildung 4.17. N_2 -Sorptionsisothermen (jeweils drei Zyklen) von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (oben) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (unten). Die Proben wurden vor den Sorptionsmessungen bei 170°C unter reduziertem Druck ausgeheizt

Die aufgenommenen Isothermen sind vom Typ I, was charakteristisch für mikroporöse Substanzen ist. Die Auswertung der jeweils ersten Isothermen nach der BET-Methode¹²² unter Verwendung der Kriterien nach Roquerol¹²³ ergaben die

höchsten Werte für die spezifische Oberfläche und für das Mikroporenvolumen mit $a_{\text{BET}} = 2280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $V_{\text{mic}} = 0.81 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ für **1** und $a_{\text{BET}} = 2020 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $V_{\text{mic}} = 0.82 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ für **2**. Die Mikroporenvolumina wurden aus den Isothermen bei $p/p_0 = 0.5$ berechnet. Das theoretische Mikroporenvolumen für die Verbindung **1** beträgt $V_{\text{mic, theo}} = 1.03 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. In dem Fall der beiden bekannten MOFs Co-CAT-1¹¹⁴ und V-CAT-5¹²¹, deren Strukturen auch deprotonierte H₆-HHTP-Linkermoleküle enthalten, wurde jeweils nur eine spezifische Oberfläche von $490 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $725 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt. In Tabelle 4.4 sind die spezifischen Oberflächen und die Mikroporenvolumina von **1** und **2** zusammengefasst.

Tabelle 4.4. Spezifische Oberflächen und Mikroporenvolumina von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$, ermittelt aus den jeweiligen Adsorptionsisothermen nach jedem Messzyklus.

	1		2	
	$a_{\text{BET}} / \text{cm}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$a_{\text{BET}} / \text{cm}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$
1. Zyklus	2280	0.81	2020	0.82
2. Zyklus	2150	0.81	1860	0.75
3. Zyklus	1940	0.76	1840	0.75

Des Weiteren wurden CO₂-Sorptionsmessungen bei 298 K durchgeführt. Beide Verbindungen **1** und **2** sind gegenüber CO₂ porös (Abbildung 4.18). Während **2** mit etwa 7.0 Gew.% bei 100 kPa am meisten CO₂ adsorbiert, beträgt bei **1** die adsorbierte Menge an CO₂ 5.5 Gew.% bei 100 kPa.

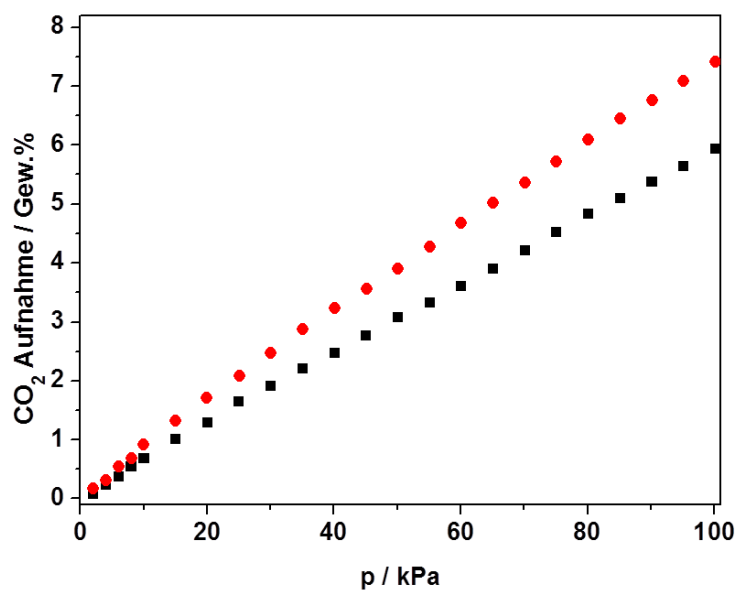


Abbildung 4.18. CO₂-Sorptionsisothermen von [Al₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆] (schwarze Quadrate) und [Ga₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆] (rote Kreise)(bei 298 K).

Nach den Sorptionsmessungen wurden anschließend von den Proben **1** und **2** Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Diese zeigen, dass beide Verbindungen nach den Sorptionsmessungen kristallin vorliegen. Die Pulverdiffraktogramme befinden sich im Anhang 2 (Abbildung S7).

EPR-Spektroskopie

Des Weiteren wurden EPR-Spektren von **1** und **2** bei Raumtemperatur aufgenommen, dabei wurden eine Modulationsamplitude von 4 G und eine Mikrowellenstrahlungsleistung von 2.0 mW eingestellt (Abbildung 4.19).

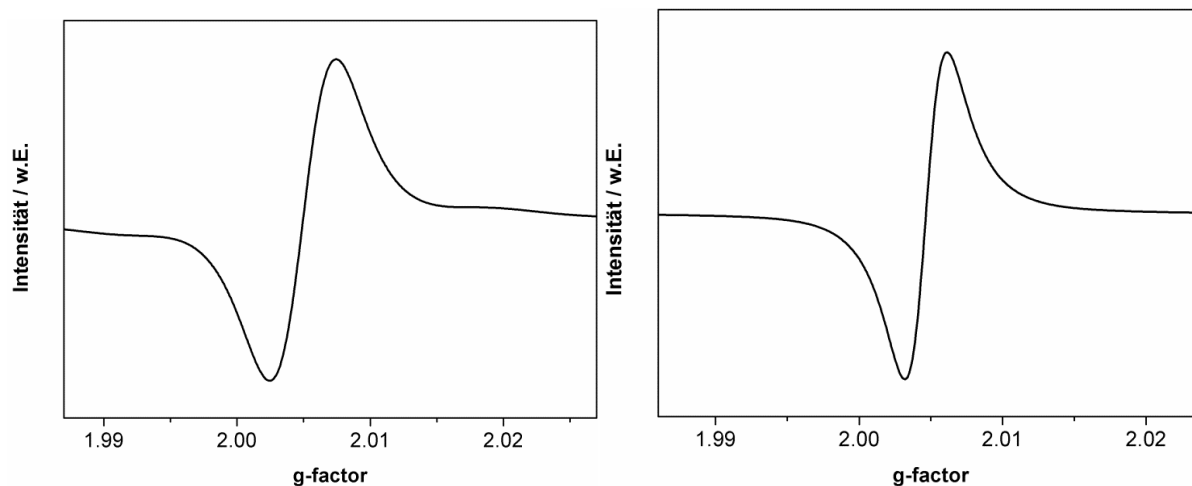


Abbildung 4.19. g-Transformation der EPR-Spektren von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (links) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (rechts).

Die EPR-Spektren demonstrieren das Vorhandensein ungepaarter Elektronen in den Verbindungen **1** und **2**. Die symmetrischen Signale ergeben sowohl bei **1** als auch bei **2** einen g-Wert von etwa 2.005, welcher charakteristisch für ein Monoradikal ist, welches am Liganden (Linker) zentriert vorliegt.^{113,114} Dies bedeutet, dass der deprotonierte HHTP Linker zumindest teilweise während der Synthese reduziert wird und ein Teil der HHTP Linker in der Semichinon-Form als ein Monoradikal-Anion $\text{HHTP}\cdot^{3-}$ vorliegt (Abbildung 4.20).

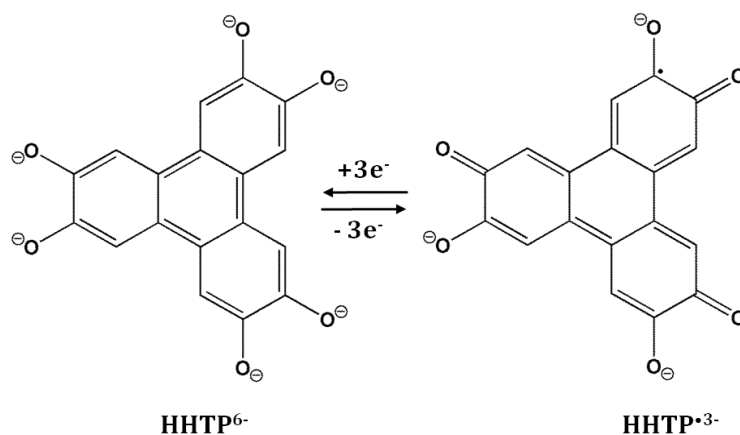


Abbildung 4.20. Deprotoniertes H_6 -HHTP Linkermolekül. Links: die Catecholatform als HHTP^{6-} ; rechts: die durch Reduktion entstandene Semichinon-Form als $\text{HHTP}\cdot^{3-}$ Monoradikal-Anion.

IR-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung wurden IR Spektren der beiden Verbindungen und des Linkermoleküls aufgenommen (Abbildung 4.21). In den IR-Spektren von Verbindung **1** und **2** sind die breiten O-H Streckschwingungen der koordinierenden und der in den Poren lokalisierten Wassermoleküle, die jeweils intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, im Bereich von $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.¹²⁹

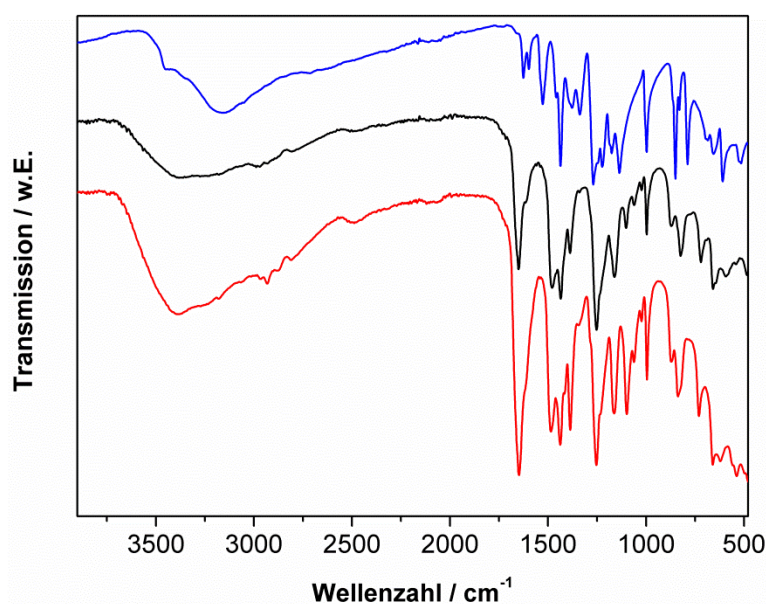


Abbildung 4.21. IR-Spektren von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (rot), $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (schwarz) und dem Linker $\text{H}_6\text{-HHTP}$ (blau).

Auch in dem IR-Spektrum des Linkermoleküls 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen·xH₂O ($\text{H}_6\text{-HHTP}$), welches nicht wasserfrei ist, wird eine breite Bande der O-H Streckschwingungen der H₂O-Moleküle beobachtet, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Zusätzlich ist bei 3455 cm^{-1} schwache Bande zu sehen, die durch die Steckschwingungen der freien O-H Gruppen des Linkers hervorgerufen werden. In den IR-Spektren von **1** und **2** dagegen nimmt die Intensität der Schwingungsbanden ab. Desweiteren tauchen in den Spektren von **1** und **2** die Banden der CH₃-Streckschwingungen der in Poren lokalisierten DMF Moleküle im Bereich von 2794 und 2964 cm^{-1} auf. Die C=O Streckschwingungen der DMF Moleküle werden jeweils bei etwa 1640 cm^{-1} beobachtet und überlagern gleichzeitig die Banden der C=C Schwingungen des Linkermoleküls bei 1627 und 1593 cm^{-1} (Abbildung 4.21, blaues IR-Spektrum).¹²⁹ Eine weitere Bande, die der C=C-Streckschwingung in dem Linkermolekül zugeordnet werden kann, ist bei 1525 cm^{-1} zu beobachten, welche in den

Spektren von **1** und **2** jeweils auf 1483 und 1479 cm⁻¹ verschoben wird. Diese Verschiebung der C=C-Schwingung ist abhängig von den Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Hydroxyfunktion. Im protonierten Zustand stellt diese einen Elektronendonator (+M-Effekt) dar mit einer charakteristischen Bande etwa bei 1525 cm⁻¹.¹²⁹ Im koordinierten und gleichzeitig deprotonierten Zustand gehen die Donor-Eigenschaften verloren, da sich die Elektronendichte zum Metallzentrum verschiebt (charakteristische Bande zwischen 1460 und 1480 cm⁻¹).¹²⁹ Alle anderen Banden unterhalb von 1500 cm⁻¹, also im Fingerprint-Bereich sind bedingt durch die C=C (aromatisch), C-C, C-O und C-N (DMF) Streck- bzw. Deformationsschwingungen. In Tabelle 4.5 ist die Zuordnung charakteristischer IR-Signale von **1** und **2** zusammengefasst.¹²⁹

Tabelle 4.5. Zuordnung charakteristischer Signale im IR-Spektrum von [Al₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF und [Ga₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF.

1	2	Schwingung
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
3700 - 3110	3690 - 3100	ν (O-H) Wasserstoffbrückenbindungen
2964, 2934, 2871	2968, 2930, 2915	ν (C-H) DMF, -CH ₃
1649	1647	ν (C=O) DMF
1483, 1438, 1383	1479, 1425, 1385	ν (C=C) Ringschwingung, HHTP
1249	1249	δ (O-H) Hydroxyfunktion, HHTP
1163, 994	1161, 993	ν (C-O) Hydroxyfunktion, HHTP
1090, 1060	1090, 1050	ν (C-N) DMF
837, 728, 654	825, 719, 656	δ (C-H) aromatisch, HHTP

Thermogravimetrie und Elementaranalyse

Zur Bestimmung der Stabilität der Verbindungen und deren chemischen Zusammensetzung wurden temperaturabhängige PXRD-Messungen, thermogravimetrische Messungen (TG) unter Luft mit einer Heizrate von 2 Kmin⁻¹ und einer Durchflussrate von 75 cm³min⁻¹ (Abbildung 4.22) sowie Elementaranalysen (Tabelle 4.6) durchgeführt. Die temperaturabhängigen PXRD-Messungen wurden in

30 °C-Intervallen für jeweils 10 min mit einer Aufheizrate von 10 Kmin⁻¹ in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 480 °C durchgeführt.

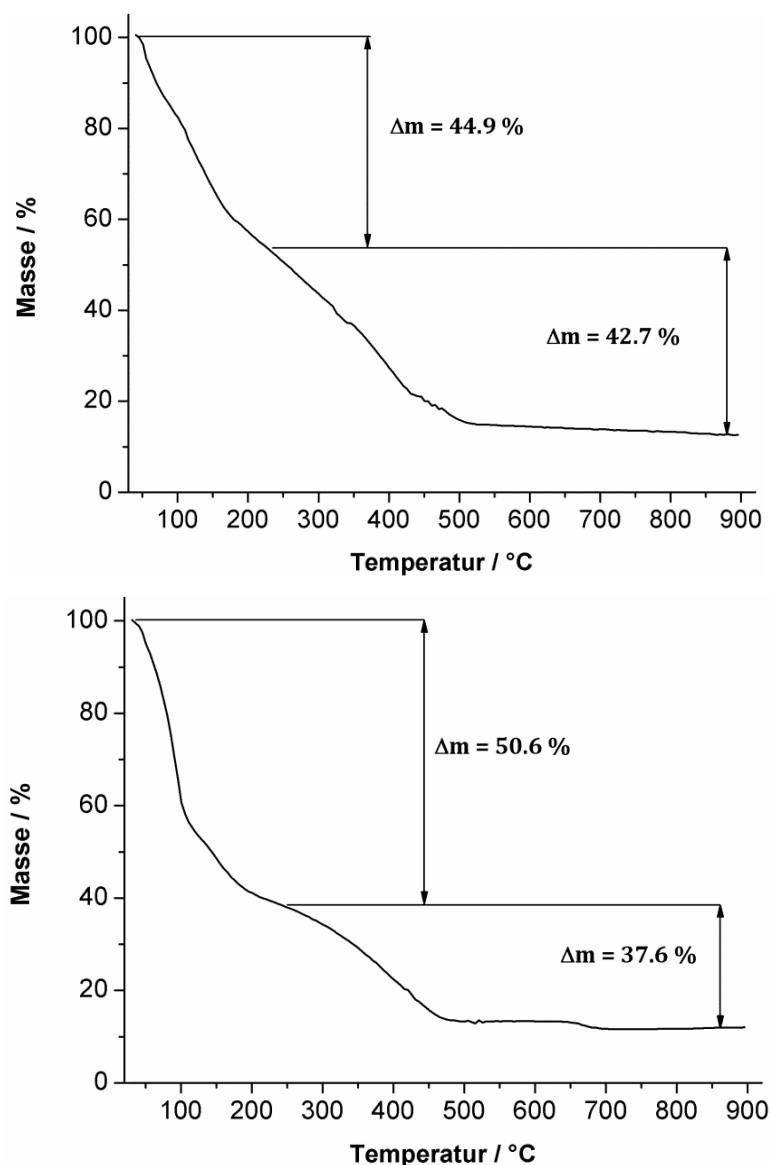
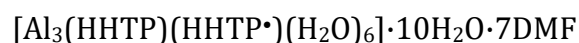


Abbildung 4.22. Thermogravimetrie (TG)-Kurven von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ (oben) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ (unten). Aufgenommen wurden die TG-Kurven mit einer Aufheizrate von 2 Kmin⁻¹.

Beide TG-Kurven zeigen einen kontinuierlichen Gewichtsverlust ohne definierte Stufen. Das Verhältnis von Metall (= Al; Ga) zu HHTP-Linker, welches aus den thermogravimetrischen Messungen ermittelt wurde, beträgt $1 : \frac{2}{3}$ bzw. $3 : 2$ pro Formeleinheit.

Die erste Stufe der TG-Kurve von **1** zwischen Raumtemperatur und 240 °C mit einem Masseverlust von 44.9 % (berechnet: 45.5 %) entspricht 16 H₂O (davon koordinieren sechs) und sieben DMF Molekülen pro Formeleinheit. Der zweite

Masseverlust von 42.7 % (berechnet: 42.0 %) zwischen 240 und 500 °C ist der Zersetzung des Gerüsts zuzuordnen und entspricht zwei deprotonierten HHTP Linkermolekülen pro Formeleinheit. Die temperaturabhängigen PXRD-Messungen von **1** (Abbildung 4.23) zeigen, dass die Gastmoleküle bei etwa 240 °C vollständig entfernt sind, was anhand der Zunahme der Intensität des 002-Reflexes zu erkennen ist. Bis 270 °C weist die Intensität des 002-Reflexes ein Maximum auf. Ab 330 °C nimmt die Intensität deutlich ab und das Gerüst zersetzt sich. Als Rückstand wird röntgenamorphes Al₂O₃ erhalten. Anhand der Ergebnisse der TG und der Elementaranalyse (Tabelle 4.6), unterstützt durch die Erkenntnisse aus der EPR-Spektroskopie (Abbildung 4.19) und dem Strukturmodell, konnte folgende Summenformel für Verbindung **1** ermittelt werden:



Bei der Verbindung **2** kann der erste Gewichtsverlust mit 50.6 % (berechnet: 51.5 %) zwischen Raumtemperatur und 250 °C der Abgabe von 14 H₂O (davon koordinieren sechs H₂O) und 12 DMF Molekülen pro Formeleinheit zugeordnet werden. Zwischen 250 und 450 °C findet die Zersetzung des Netzwerkes mit einem Masseverlust von 37.6 % (berechnet: 36.2 %) statt, welcher zwei deprotonierten HHTP Linkermolekülen pro Formeleinheit zuzuordnen ist. Anhand der temperaturabhängigen PXRD-Messungen von **2** (Abbildung 4.24) wird deutlich, dass die Gastmoleküle bis 210 °C vollständig entfernt sind, was durch die Zunahme der Intensitäten deutlich wird. Die Probe bleibt bis etwa 270 °C kristallin. Ab 300 °C zersetzt sich das Gerüst. Als Rückstand wird kristallines Ga₂O₃ erhalten (Anhang 2, Abbildung S1).¹³⁰ Anhand der Ergebnisse aus der thermogravimetrischen Analyse und der Elementaranalyse (Tabelle 4.6), unterstützt durch die Erkenntnisse aus dem EPR-Spektrum (Abbildung 4.19) und dem Strukturmodell, wurde folgende Summenformel für Verbindung **2** ermittelt:

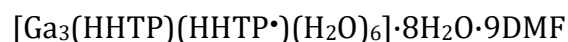


Tabelle 4.6. Elementaranalyse von [Al₃(HHTP)(HHTP[•])(H₂O)₆] \cdot xH₂O \cdot xDMF und [Ga₃(HHTP)(HHTP[•])(H₂O)₆] \cdot xH₂O \cdot xDMF.

	1			2		
	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %
gemessen	40.3	6.2	6.1	45.3	6.3	8.4
berechnet	44.1	6.1	6.5	43.1	5.8	7.9

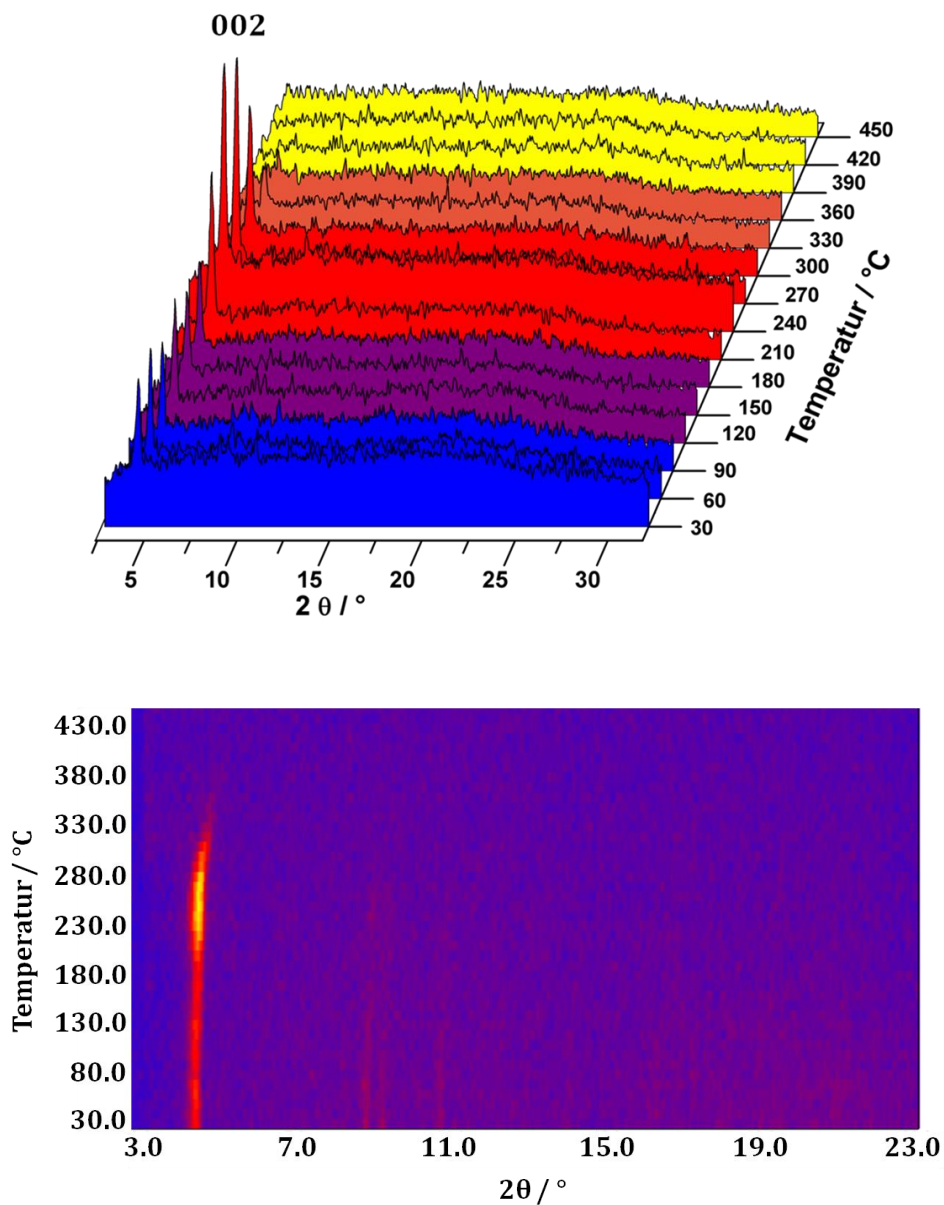


Abbildung 4.23. Oben: Temperaturabhängige PXRD-Messungen von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$, aufgenommen in 30 °C-Intervallen. Unten: Top-View Darstellung der temperaturabhängigen PXRD-Messungen von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$.

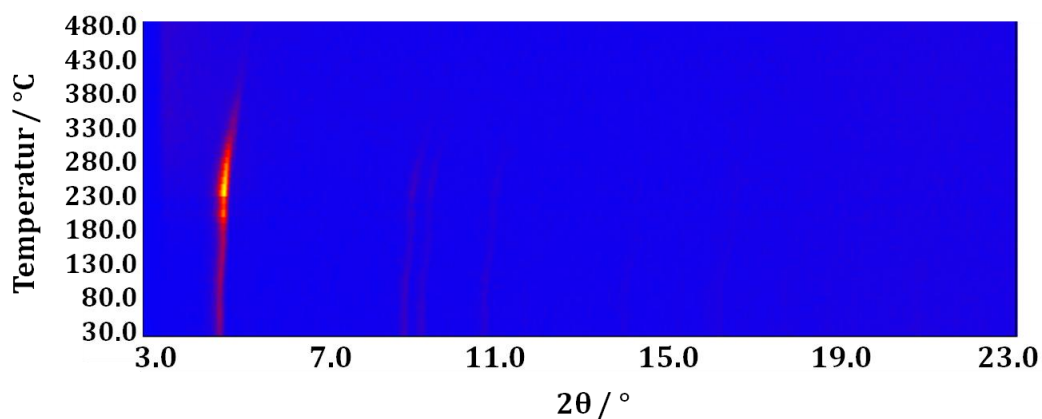
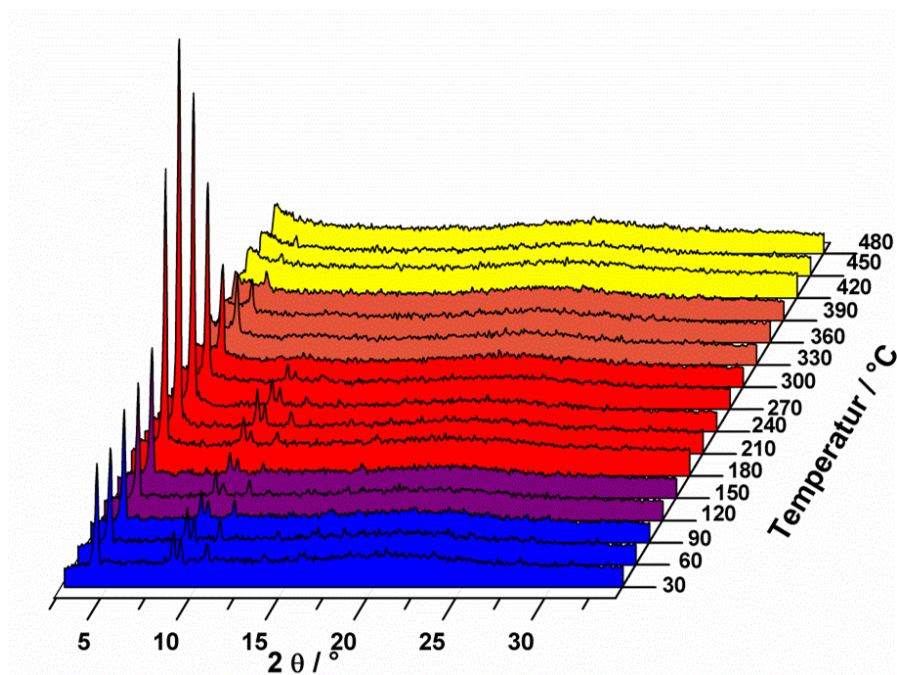


Abbildung 4.24. Oben: Temperaturabhängige PXRD-Messungen von $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$, aufgenommen in 30 $^\circ\text{C}$ -Intervallen. Unten: Top-View Darstellung der temperaturabhängigen PXRD-Messungen von $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$.

In Tabelle 4.7 und 4.8 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse zusammengefasst.

Tabelle 4.7. Übersicht der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$.

Masseverlust	gemessen / %	berechnet / %
1. Stufe (16 H ₂ O / 7 DMF)	44.9	45.5
2. Stufe (2 HHTP)	42.7	42.0
Rest (Al ₂ O ₃)	12.8	12.4

Tabelle 4.8. Übersicht der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$.

Masseverlust	gemessen / %	berechnet / %
1. Stufe (16 H ₂ O / 12 DMF)	58.7	57.8
2. Stufe (2 HHTP)	29.5	31.6
Rest (Ga ₂ O ₃)	11.8	10.6

¹H-NMR-Spektroskopie

Es wurden von Verbindung **1** und **2**, die nur in DMF gewaschen wurden, ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Die Verbindungen wurden in einer zehnprozentigen NaOD / D₂O-Lösung gelöst. Beide Spektren sind in Abbildung 4.25 dargestellt.

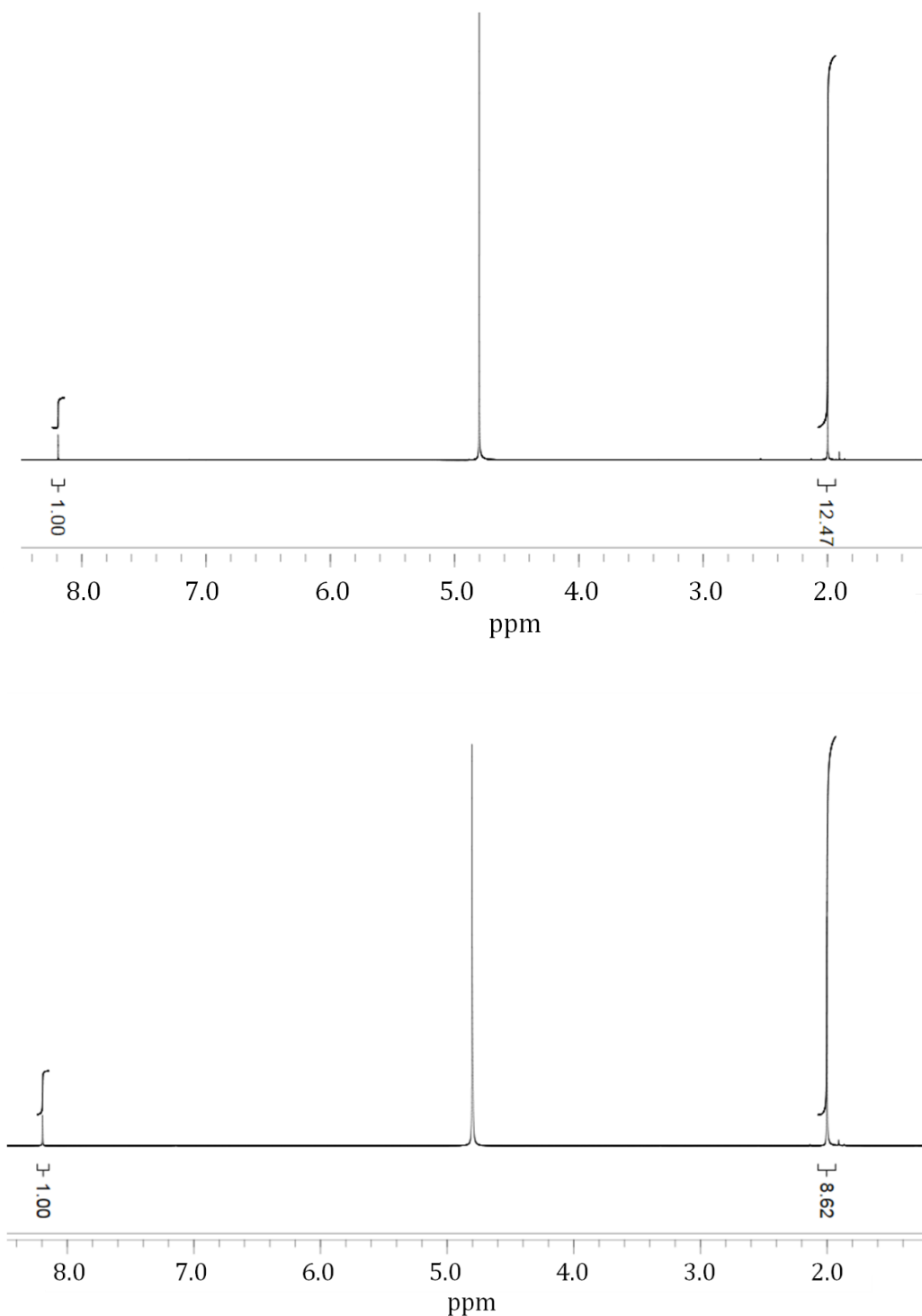


Abbildung 4.25. ¹H-NMR Spektrum der Verbindung [Al₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF (oben) und [Ga₃(HHTP)(HHTP•)(H₂O)₆]·xH₂O·xDMF (unten), die nach der Synthese mit DMF gewaschen wurden. Beide Verbindungen wurden in einer zehnprozentigen NaOD / D₂O-Lösung gelöst.

In dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**1**) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**2**) erscheinen, neben dem Lösungsmittelsignal bei etwa 4.8 ppm, lediglich die Signale des Dimethylformamids (DMF). Das DMF-Molekül hydrolysiert in $\text{NaOD} / \text{D}_2\text{O}$ zu Formiat und Dimethylamin. Im Spektrum von **1** und **2** kann daher das Signal bei jeweils 8.2 ppm dem Proton der Formiat-Ionen und das Signal bei jeweils 2.0 ppm der Protonen der CH_3 -Gruppen des Dimethylamins zugeordnet werden. Bei beiden Verbindungen wird ein Integralverhältnis von 1:6 (1H, Formiat : 6H, Dimethylamin) erwartet. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messungen ergibt sich allerdings ein Integralverhältnis von 1:12.5 bei **1** und 1:8.7 bei **2** (Abbildung 4.25), was darauf hindeutet, dass sich in den Poren zusätzlich noch Dimethylammonium-Ionen befinden, die sich wahrscheinlich während der Synthese gebildet haben. Das Signal der symmetrischen H-Atome von dem paramagnetischen Semichinon-Radikalanion ($\text{HHTP}^{\bullet 3-}$) sind, wie erwartet, in beiden Spektren nicht klar zu beobachten, da allgemein Protonen von paramagnetischen Verbindungen in $^1\text{H-NMR}$ Spektren keine Signale zeigen.^{131,132} In den Spektren von **1** und **2** ist das zu erwartende ^1H -Signal des HHTP^{6-} Linkers ebenfalls nicht zu beobachten. Es ist möglich, dass HHTP^{6-} während des Lösevorgangs in $\text{NaOD} / \text{D}_2\text{O}$ oxidiert wird und in die radikalische Form übergeht. Des Weiteren wurden die Proben nicht sofort gemessen. Deswegen wurden von **1** und **2** weitere $^1\text{H-NMR}$ Spektren aufgenommen: Die Proben wurden nach der Synthese in Ethanol (EtOH) gewaschen, anschließend in einem Gemisch aus $\text{NaOD} / \text{D}_2\text{O}$ gelöst und sofort gemessen (Abbildung 4.26).

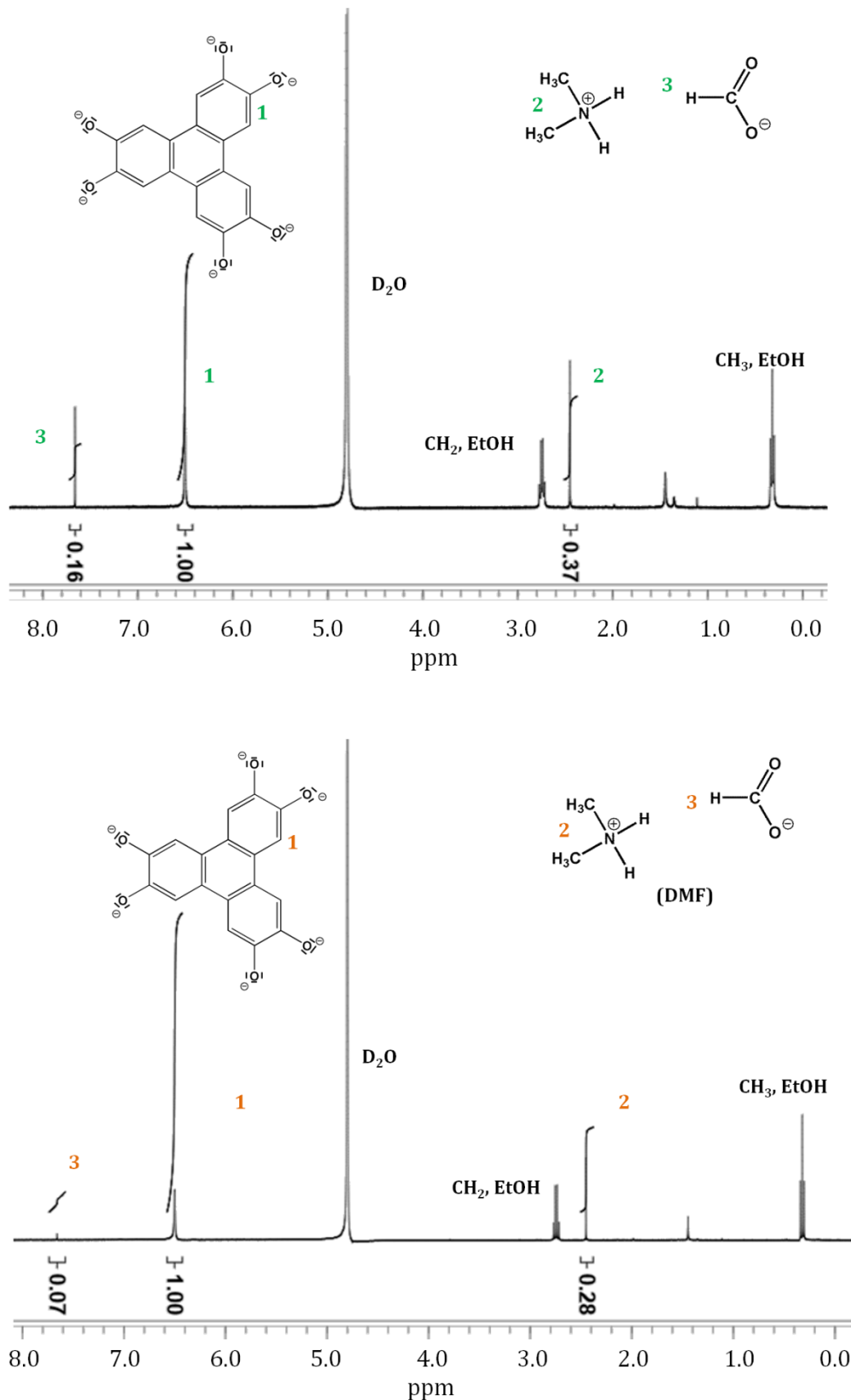


Abbildung 4.26. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ (oben) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ (unten), die nach der Synthese mit Ethanol (EtOH) gewaschen wurden. Beide Verbindungen wurden in einem Gemisch aus NaOD / D_2O -Lösung gelöst.

In den ^1H -NMR-Spektren in Abbildung 4.26 von **1** und **2**, die nach der Synthese mit Ethanol gewaschen und sofort gemessen wurden, ist das erwartete Signal von den Protonen von HHTP^{6-} sichtbar. Die Protonen der paramagnetischen Semichinon-Form, die mittels EPR-Messungen bestätigt wurde, sind im ^1H -NMR-Spektrum inaktiv.¹³¹ In beiden Spektren kann das Signal bei etwa 7.6 ppm den Protonen der Formiat-Ionen und das Signal bei jeweils etwa 2.4 ppm den Protonen der CH_3 -Gruppen des Dimethylamins zugeordnet werden. Auch in diesen Spektren sind die Verhältnisse der Integrale nicht wie erwartet 1 : 6, sondern 1 : 2.3 (0.16 : 0.37) bei Verbindung **1** und 1 : 4 (0.07 : 0.28) bei **2**, was darauf hindeutet, dass sich in den Poren zusätzlich noch Formiat-Ionen befinden, die sich wahrscheinlich während der Synthese gebildet haben. Bei jeweils etwa 2.8 ppm erscheint das Quartett-Signal und bei jeweils etwa 0.2 ppm das Triplett-Signal von Ethanol. Die Signale bei jeweils 4.8 ppm können dem Lösungsmittel D_2O zugeordnet werden. Die Signale in dem Spektrum von **1** bei etwa 1.2, 1.36 und 1.4 ppm und das Signal bei 1.2 ppm im Spektrum von **2**, wurden wahrscheinlich durch Verunreinigungen des Lösungsmittels verursacht.

Es wird derzeit noch aufgeklärt, was während des Lösevorgangs der beiden Verbindungen **1** und **2** passiert. Da das Linkermolekül redoxaktiv ist, ist es möglich, dass dieses beim Lösen oxidiert und in die radikalische Form übergeht. Um das Verhältnis von (HHTP^{6-}) zu $(\text{HHTP}^{\bullet 3-})$, welches mit Hilfe des Strukturmodells und der thermogravimetrischen Messungen als 1 : 1 ermittelt wurde, mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie zu bestätigen, könnten die Verbindungen **1** und **2** vor den ^1H -NMR-Messungen reduziert werden. So könnten die Integrale von den Signalen der vollständig reduzierten Verbindung mit dem Signal der Proben unter Einsatz eines Standardreagens verglichen werden um so das Verhältnis zu ermitteln. Erste Vorversuche, die Linkermoleküle in Lösung mittels Natriumsulfit zu reduzieren, scheiterten.

5. Funktionalisierte Al-MIL-53 analoge Verbindungen basierend auf verlängerte Linkermolekülen

Die bekannteste und am intensivsten untersuchte aluminiumhaltige metallorganische Gerüstverbindung ist Al-MIL-53 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})]$ mit $\text{BDC}^{2-} = 1,4\text{-Benzoldicarboxylat}$ bzw. Terephthalat).⁶¹ Die Struktur besteht aus Ketten *trans* eckenverknüpfter AlO_6 -Polyeder, die über Terephthalat-Ionen zu einem dreidimensionalen Gerüst mit eindimensionalen rautenförmigen Kanälen verknüpft werden. Al-MIL-53 ist bis zu einer Temperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ stabil und weist eine interessante Struktureigenschaft auf, nämlich eine reversible Gerüstflexibilität. Die Struktur kann sich also bei Einlagerung von Gastmolekülen sowie durch Ausheizen ausdehnen bzw. zusammenziehen (Abbildung 5.1).

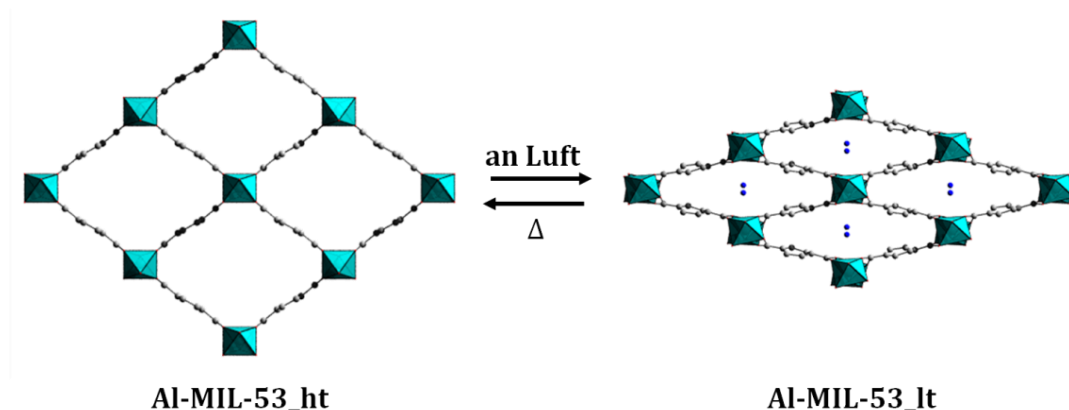


Abbildung 5.1. Darstellung der ht- und lt-Form von Al-MIL-53 (ht = high temperature, lt = low temperature)

Nach dem Entfernen der Gastmoleküle im Vakuum entsteht die offene „high temperature“ (ht) Form, wobei die Poren komplett leer sind. Wird Al-MIL-53_ht der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so werden Wassermoleküle in die Poren eingelagert und es entsteht die geschlossene „low temperature“ (lt) Form. Die Umwandlung von der ht- zur lt-Form ist reversibel.

Durch den modularen Aufbau bzw. durch das Austauschen der organischen Baueinheiten durch kleinere oder größere Einheiten oder durch das Einführen von funktionellen Gruppen wurde eine Vielzahl isoretikulärer Verbindungen erhalten, die unterschiedliche Gerüstflexibilitäten, thermische Stabilitäten und unterschiedliche

Sorptionseigenschaften aufweisen.^{62,64-66,133-135} Al-MIL-53 analoge Verbindungen wurden auch unter Verwendung von 2,6-Naphthalindicarbonsäure (MIL-69¹³³ bzw. DUT-4¹³⁴) und 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (DUT-5¹³⁴) hergestellt. Im Gegensatz zu Al-MIL-53 weisen diese jedoch ein starres Gerüst auf, wobei MIL-69 zudem unporös gegenüber Stickstoff (bei 77 K) ist.

5.1 Four new Al-based microporous metal-organic framework compounds with MIL-53-type structure containing functionalized extended linker molecules

Der folgende Artikel wurde 2015 in der Fachzeitschrift *Microporous and Mesoporous Materials* veröffentlicht. Dieser Wiederabdruck erfolgte mit Genehmigung von der ELSEVIER GmbH. Reproduced with permission from:

S. Halis, N. Reimer, A. Klinkebiel, U. Lüning, N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *216*, 13-19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.01.030

Auf der Suche nach neuen funktionalisierten aluminiumhaltigen metallorganischen Gerüstverbindungen wurden unter Einsatz der funktionalisierten Dicarbonsäuren, 1,5-Dinitro-3,7-naphthalindicarbonsäure ($\text{H}_2\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2$), 2-Nitro-4,4'-biphenyldicarbonsäure ($\text{H}_2\text{BPDC}-\text{NO}_2$), 2-Amino-4,4'-biphenyldicarbonsäure ($\text{H}_2\text{BPDC}-\text{NH}_2$) und 5,5-Dioxo-dibenzo[*b,d*]thiophen-3,7-dicarbonsäure, vier neue MIL-69/DUT4 und DUT-5 analoge Verbindungen, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)] \cdot \text{DMF}$ (**1**), $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NH}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)] \cdot 2.5\text{DMF}$ (**4**), hergestellt. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte unter solvothermalen Bedingungen in einem Mikrowellenofen. Die Charakterisierung aller Al-MOFs wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie und Sorptionsmessungen durchgeführt. Alle vier Verbindungen, deren Gerüst keine oder geringe Flexibilität aufweist, sind permanent porös und adsorbieren zudem Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Methan. Die DUT-5-analogen Verbindungen **2**, **3** und **4** weisen spezifische Oberflächen zwischen 1530 und 1966 m^2g^{-1} auf, während für **1**, die isostrukturell zu dem nicht-porösen MIL-69 ist, eine spezifische Oberfläche von 578 m^2g^{-1} ermittelt wurde. Die hohe thermische Stabilität dieser Verbindungen (**1**, **2**, **3** und **4**) wurde mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Die Zersetzung der Gerüste erfolgt zwischen 340 und 420 °C.

Zusätzliche Informationen zu dieser Publikation befinden sich im Anhang 3.



Four new Al-based microporous metal-organic framework compounds with MIL-53-type structure containing functionalized extended linker molecules



Selda Halis^a, Nele Reimer^a, Arne Klinkebiel^b, Ulrich Lüning^b, Norbert Stock^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany

^b Otto Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 October 2014

Received in revised form

13 January 2015

Accepted 20 January 2015

Available online 28 January 2015

Keywords:

Metal organic framework

Functionalized extended linker molecules

Aluminum

Adsorption

Breathing behavior

ABSTRACT

Al-based metal-organic framework (MOF) compounds containing nitro- and amino-substituted and sulfone-bridged groups were synthesized: [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (2), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (3) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4), which are analogs of MIL-69/DUT-4 ([Al(OH)(NDC)]) or DUT-5 ([Al(OH)(BPDC)]) (NDC = 2,6-naphthalenedicarboxylate, BPDC = 4,4'-biphenyldicarboxylate). The compounds were synthesized under solvothermal conditions employing microwave-assisted heating and characterized by powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and gas sorption measurements. They exhibit permanent porosity and are accessible to carbon dioxide, hydrogen and methane but do not show any framework flexibility like MIL-53. All compounds are highly stable as confirmed by temperature-dependent powder X-ray diffraction measurements (TD-PXRD) and framework decomposition takes place between 340 °C and 420 °C.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, a large number of metal-organic-frameworks (MOFs) have attracted great attention due to the tunability of their chemical and physical properties, especially the pore surface functionality and the pore size [1–3]. Most of these porous compounds are built up from inorganic building units, e.g. metal ions, metal-oxide clusters or chains and organic linker molecules containing carboxylate, imidazolate or phosphonate groups [4,5] to interconnect the inorganic units. Once the optimal synthesis conditions for the formation of the inorganic building blocks are established, isorecticular compounds can be obtained to adjust the pore size [6,7] and the pore functionality [8,9]. Usually this necessitates the optimization of the synthesis conditions, which can efficiently be carried out using high-throughput methods.

MOFs based on trivalent metal cations are well-known and of special interest due to their desirable properties such as thermal and chemical stability [10]. Aluminum-based MOFs, which are light-weight and contain a non-toxic metal, are of particular importance because of their good chemical and high thermal

stability. Especially Al-MIL-53, [Al(OH)(BDC)] (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) [11], and isorecticular compounds have been intensively investigated (MIL = Materials Institute Lavoisier) [6,12,13]. The parent material is stable up to 450 °C and exhibits a complex structural behavior, namely the reversible flexibility of the framework upon exchange or removal of guest molecules [11]. For the synthesis of MOFs with MIL-53-topology, the organic units can be replaced by a smaller linker molecule like fumaric acid [10], or larger ones like 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (H₂NDC), 4,4'-biphenyldicarboxylic acid (H₂BPDC) or 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate acid (H₂BPyDC) obtaining the MIL-53 analogs MIL-69 [12], DUT-4, DUT-5 (DUT = Dresden University of Technology) [6] and MOF-253 [13]. In contrast to Al-MIL-53, the other MOFs exhibit no framework flexibility and MIL-69 is the non-porous version of DUT-4.

The introduction of functional groups into the frameworks is of substantial significance for tuning the pore properties of the resulting materials. In the case of Al-MIL-53, the introduction of functional groups, using differently functionalized terephthalate derivatives, resulted in the isorecticular compounds Al-MIL-53-COOH [9], Al-MIL-53-F [14], Al-MIL-53-NH₂ [15,16], Al-MIL-53-X (X = -Cl, -Br, -NO₂, -CH₃) [17], Al-MIL-53-OH [18]. They exhibit, depending on the nature of the functionalities, different

* Corresponding author.

E-mail address: stock@ac.uni-kiel.de (N. Stock).

thermal stabilities as well as different sorption and breathing properties. For example, Al-MIL-53-NH₂ exhibits a high selectivity in the CO₂/CH₄ separation towards CO₂ [19]. Due to their stability, some of the compounds were used in post-synthetic modification (PSM) reactions. Thus, the introduction of functionalities, like amide, iso(thio)cyanate, (thio)carbamate and (thio)urea, was described [20]. Surprisingly, no reports have been published using functionalized extended linker molecules for the synthesis of Al-MIL-53 type structures.

Herein we report the investigation of the systems Al³⁺/H₂NDC-(NO₂)₂/DMF, Al³⁺/H₂BPDC-NO₂/DMF, Al³⁺/H₂BPDC-NH₂/DMF and Al³⁺/H₂BPDC-SO₂/DMF using our high-throughput (HT) set up incorporating microwave-assisted heating [9,21,22]. The resulting MIL-69/DUT-4 and DUT-5 analogs [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**) and [Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8H₂O (**2**), [Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (**3**) [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**), respectively, were characterized in detail and their sorption properties were determined using nitrogen, hydrogen, carbon dioxide and methane as adsorbative.

2. Experimental section

2.1. General information

Aluminum salts and solvents were purchased from commercial sources and were used without further purification. The synthesis procedure of the organic linker molecules are given in detail in the supporting information.

The high-throughput (HT) investigations were carried out in 5 mL glass vials with a maximum reaction volume of 3 mL, placed in a SiC-block using a high-throughput (HT) microwave oven Synthos 3000 from Anton Paar. The glass vials were equipped with a Teflon seal and a screw cap. The scale-up reactions were performed in a 5 mL or 20 mL microwave glass vials using a microwave oven Initiator from Biotage. Powder X-ray diffraction data were collected in transmission mode using a STOE STADI P diffractometer with Cu-K_{α1} (λ = 1.5406) radiation. Lattice parameters were determined and refined by Topas Academics 4.1 [23]. Thermogravimetric (TG) measurements were carried out with a heating rate of 2 K min⁻¹ under a flow of air (75 cm³ min⁻¹) using a NETSCH STA 409 CD analyzer. Elemental analyses (C, H, N, S) were performed on a EuroVector EuroEA Elemental Analyzer. Sorption measurements were carried out using a BELSORP-max instrument (BEL JAPAN INC.). Specific surface areas were calculated using the BET method as described in the literature [24] and micropore volumes were calculated from the N₂-adsorption isotherm at *p/p*₀ = 0.5. The N₂-sorption measurements were performed at 77 K. The samples were activated at 180 (compound **2** and **3**) and 250 °C (compound **1** and **4**) under dynamic vacuum (10⁻² kPa) for 16 h. Mid-Infrared (MIR) spectra were recorded on a Bruker ALPHA-P FT-IR spectrometer in the spectral range 4000–400 cm⁻¹ at room temperature.

2.2. Preparation

[Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**): The linker molecule 1,5-dinitro-3,7-naphthalenedicarboxylic acid H₂NDC-(NO₂)₂ was prepared according to the literature by nitration of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid using nitric acid [25]. The raw product was purified by recrystallization from methanol. The functionalized linker and AlCl₃·6H₂O were used as starting materials and the molar ratio Al³⁺ : H₂NDC-(NO₂)₂ : DMF of 1 : 1.8 : 217 results in highest crystallinity of the product **1**. The optimized reaction parameters could be used in scaled up reactions in a microwave oven, using a 5 mL microwave glass vial. A mixture of H₂NDC-(NO₂)₂ (0.54 mmol, 165.2 mg), AlCl₃·6H₂O (0.30 mmol,

72.4 mg) and 5 mL DMF were heated at 140 °C for 4 h. The microcrystalline product was dried in air. Elemental analysis, [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**) found (%): C 42.5, H 2.6, N 9.5; calc (%): C 42.5, H 3.2, N 9.9.

[Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7 DMF·0.8 H₂O (**2**): 3-Nitro-4,4'-biphenyldicarboxylic acid (H₂BPDC-NO₂) was prepared by nitration of 4,4'-biphenyldicarboxylic acid varying a published synthesis procedure [26]. Details are given in the supporting information. For the optimized synthesis of compound **2**, a mixture of H₂BPDC-NO₂ (0.032 mmol, 9.2 mg), AlCl₃·6H₂O (0.02 mmol, 4.8 mg) and 0.5 mL DMF was heated at 150 °C for 3 h (molar ratio Al³⁺ : H₂BPDC-NO₂ : DMF of 1 : 1.6 : 318) in a microwave oven. The resulting microcrystalline product was dried in air. Elemental analysis, [Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8H₂O (**2**) found (%): C 51.6, H 4.8, N 8.0; calc (%): C 52.7, H 4.2, N 7.2.

[Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (**3**): The subsequent reduction of H₂BPDC-NO₂ using SnCl₂ led to 3-amino-4,4'-biphenyldicarboxylic acid (H₂BPDC-NH₂). Details are given in the supporting information. Compound **3** was prepared from a mixture of H₂BPDC-NH₂ (0.036 mmol, 9.3 mg), AlCl₃·6H₂O (0.02 mmol, 4.8 mg) and 0.5 mL DMF for 3 h at 150 °C under microwave heating (molar ratio Al³⁺ : H₂BPDC-NH₂ : DMF of 1 : 1.8 : 318). The resulting microcrystalline product was dried in air. Elemental analysis, [Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7 DMF·H₂O (**3**) found (%): C 47.3, H 4.9, N 8.0; calc (%): C 46.7, H 5.7, N 8.7. The scale-up syntheses of product **2**

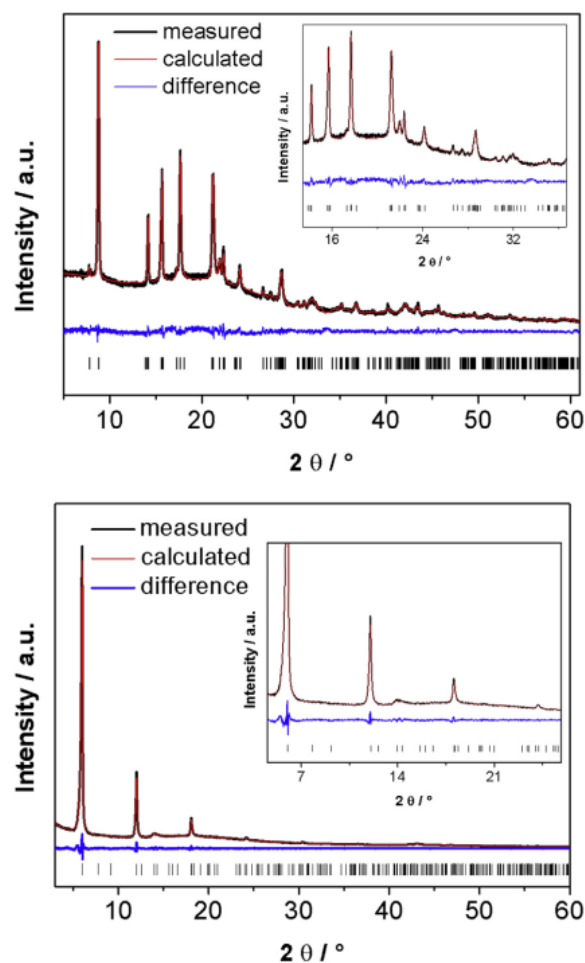


Fig. 1. Top: Pawley-Fit of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (**1**) Bottom: Pawley-Fit of [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (**2**) after activation.

and **3** proved to be not straightforward and resulted in products of lower crystallinity.

[Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**): The linker molecule 5,5-dioxo-dibenzo[*b,d*]thiophen-3,7-dicarboxylic acid (H₂BPDC-SO₂) was synthesized by sulfonation of dimethyl-4,4'-biphenyldicarboxylate using chorosulfonic acid according to a procedure reported in the literature [27]. The compound **4** was prepared from a mixture of H₂BPDC-SO₂ (0.6 mmol, 182.5 mg), Al(ClO₄)₃·9 H₂O in dimethylformamide (0.5 M) (0.6 mmol, 1.2 mL) and 8.8 mL DMF (molar ratio Al³⁺ : H₂BPDCSO₂ : DMF = 1 : 1 : 187) in a 20 mL glass vial under microwave heating for 1 h at 160 °C. The precipitate was filtered off, dried in air and characterized by X-ray powder diffraction. Elemental analysis, [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**) found (%): C 47.7, N 5.5, H 4.5, S 6.0; calc (%): C 49.0, N 6.6, H 4.7, S 6.1.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Since all compounds were obtained as microcrystalline powders, X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were carried out to demonstrate that the compounds are isostructural to MIL-69/DUT4 and DUT-5/MOF-253. As observed in the PXRD investigations of DUT-4, -5 and MOF-253, the PXRD patterns exhibit only few broad reflections which nevertheless allow the determination of the lattice parameters. The lattice parameters were refined using the Pawley method as implemented in the program

Topas Academics 4.1 [23]. Starting values were taken from indexing (**1**) or the reported lattice parameters of DUT-5. In Fig. 1 and Fig. 2 the Pawley-Fits are shown. The obtained lattice parameters are given in Table 1 and are compared to MIL-69/DUT-4, DUT-5 and MOF-253. Based on these results we conclude that **1** adopts a MIL-69-type and **2**, **3**, and **4** a DUT-5-type structure.

All described structures are isorecticular to MIL-53 and consist of chains of *trans* μ-OH corner sharing AlO₆-octahedra which are connected by the carboxylate groups of the functionalized extended linker molecules to form one-dimensional lozenge-shaped pores.

3.2. Structure simulations

The structural model of **1** was set-up using Materials Studio [28] starting from the crystal structure of Al-MIL-69 [12] since for both compounds a monoclinic *C*-centered cell was obtained. The naphthalenedicarboxylate molecules were modified by replacing H-atoms by nitro groups at the corresponding positions. Furthermore water molecules located in the pores were removed. The symmetry was changed to *P1* to remove previous symmetry restrictions. Finally, the constructed structural model was optimized by full energy minimization using force field calculations [28] to give a plausible crystal structure in the space group *C2/c* (Fig. 3). Comparing the calculated PXRD pattern with the measured one, the reflection positions are in good agreement, deviations in the relative intensities are caused by the solvent molecules in the pores (see Figs. 4 and 5).

Concerning **2**, **3** and **4**, the structural models were simulated using the structure of Al-DUT-5 [6] as starting point. The cell parameters were replaced by the experimentally determined ones for **2**, **3** and **4** (as obtained by Pawley refinement) and the symmetry was set to *P1*. The biphenyldicarboxylate molecules were modified by nitro-, amino- and sulfone-groups at the corresponding positions, respectively. The constructed structural models were optimized by full energy minimization using force field calculations [28] to give a structural model with ordered functional groups. However, we assume that the functional groups are randomly distributed over the possible positions (Figs. S8 and S9).

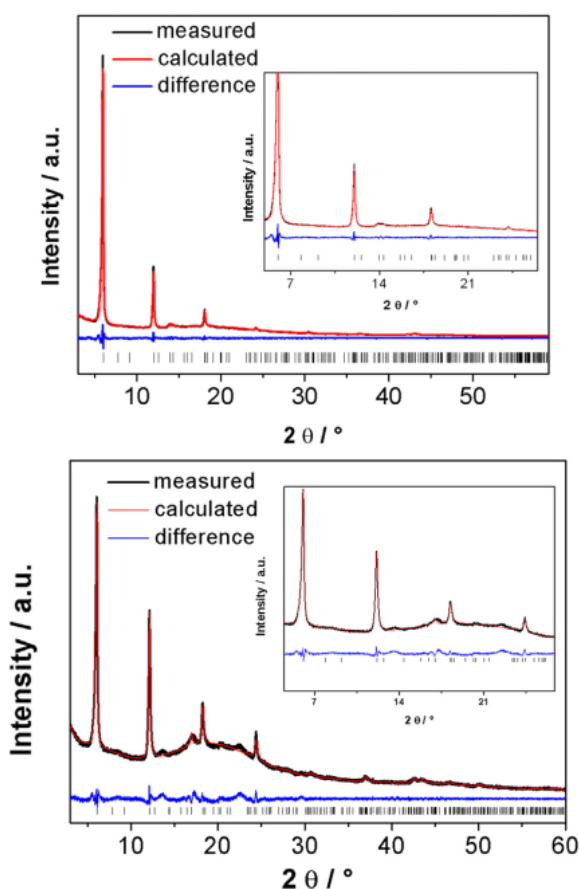


Fig. 2. Top: Pawley-Fit of [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (**3**) after activation; Bottom: Pawley-Fit of Pawley-Fit of [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**).

Table 1

Lattice parameters of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (**1**), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] activated (**2**), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] activated (**3**), [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (**4**), MIL-69 ([Al(OH)(NDC)] [11], as derived from the Pawley fits. The parameters of DUT-5 ([Al(OH)(BPDC)] [6] and MOF-253 ([Al(OH)(BPyDC)] [13] are given for comparison.

	MIL-69	DUT-4	[Al(OH)(NDC-(NO ₂) ₂)]	[Al(OH)(BPDC-NO ₂)]
Space group/crystal system	<i>C2/c</i>	<i>Pnna</i>	<i>C2/c</i>	<i>orthorhombic</i>
<i>a</i> /Å	24.598(2)	18.825(3)	23.654(3)	22.62(1)
<i>b</i> /Å	7.5305(6)	6.7867(5)	11.176(2)	6.631(3)
<i>c</i> /Å	6.5472(5)	16.901(2)	6.592(1)	19.452(7)
β /°	106.863(8)	90	107.64(2)	90
<i>V</i> /Å ³	1660.6(2)	2159.3(9)	1660.8(5)	2918(2)
Γ_{wp}	—	10.6	4.0	3.5
	DUT-5	MOF-253	[Al(OH)(BPDC-NH ₂)]	[Al(OH)(BPDC-SO ₂)]
Space group/crystal system	<i>Imma</i>	<i>Imma</i>	<i>orthorhombic</i>	<i>orthorhombic</i>
<i>a</i> /Å	22.698(2)	23.59(10)	22.594(3)	22.442(16)
<i>b</i> /Å	6.60721(14)	6.911(29)	6.559(3)	6.494(3)
<i>c</i> /Å	19.2398(13)	19.84(8)	19.494(4)	19.169(9)
β /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	2885.4(5)	—	2888(1)	2793.7(5)
Γ_{wp}	5.71	7.86	4.3	3.8

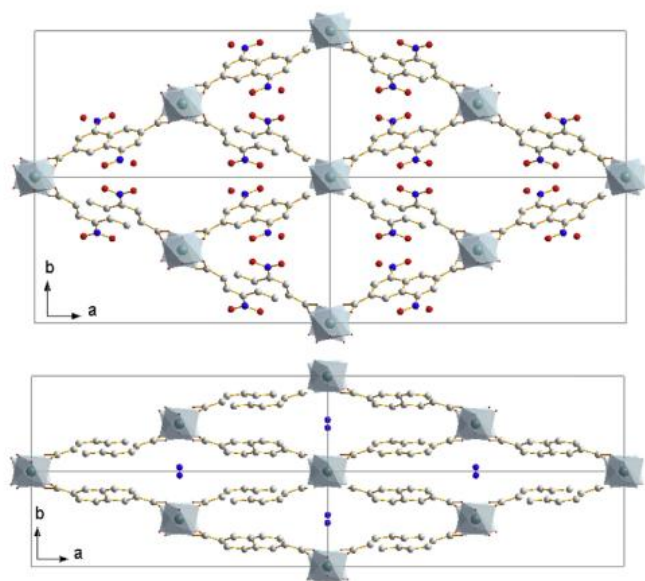


Fig. 3. Structural model of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]$ (top) and the structure of MIL-69 with encapsulated water molecules (bottom).

3.3. Thermal analysis

To investigate the thermal stability of the title compounds, thermogravimetric (TG) and temperature-dependent PXRD measurements were carried out (see Figs. 7–10).

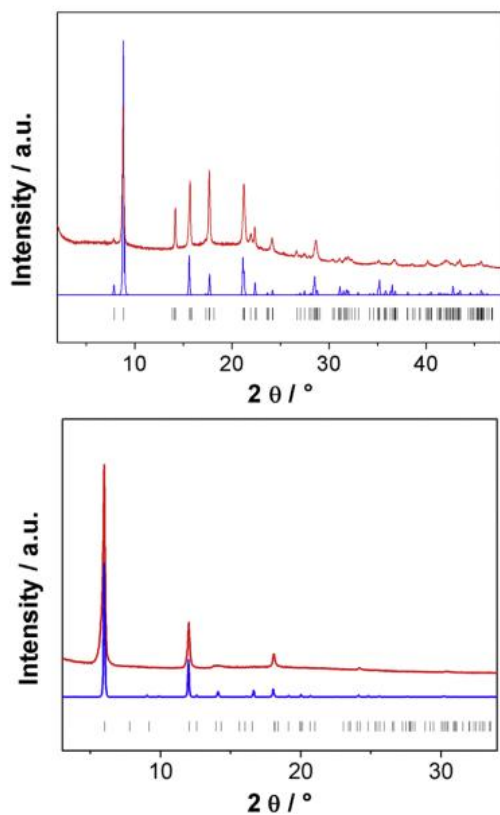


Fig. 4. Top: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]\cdot\text{DMF}$ (**1**) (red), calculated PXRD pattern of **1** (blue); Bottom: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)]\cdot\text{DMF}$ (**2**) (red), calculated PXRD pattern of **2** (blue); with the ticks marking the allowed Bragg positions (black). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

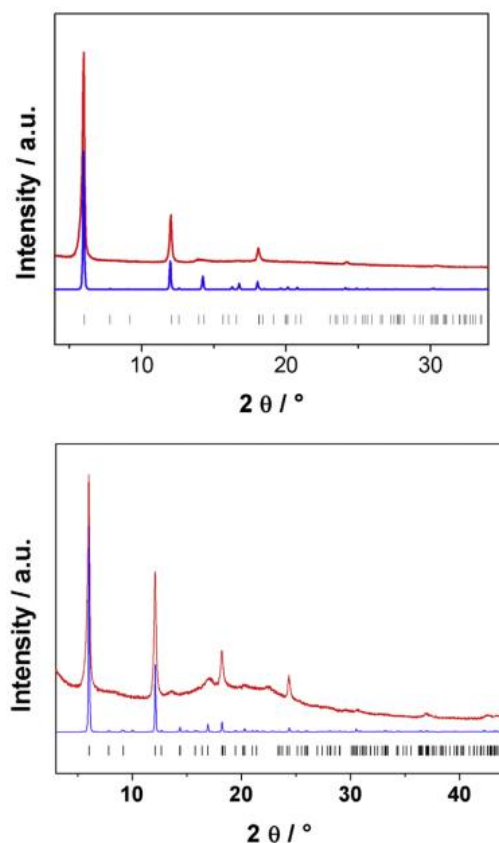


Fig. 5. Top: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NH}_2)]$ (**3**) (red), calculated PXRD pattern of **3** (blue); Bottom: PXRD pattern of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)]\cdot 2.5\text{DMF}$ (**4**) (red), calculated PXRD pattern of **4** (blue); with the ticks marking the allowed Bragg positions (black). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

TG measurements were performed under air with a heating rate of 4 K m^{-1} . The results are given in Figs. 7 and 8 and Table 2. For compound **1** (Fig. 7, left), the first weight loss between $50\text{ }^\circ\text{C}$ and $280\text{ }^\circ\text{C}$ corresponds to the removal of incorporated one DMF molecule per formula units (obs. 17.7%; calc. 17.3%). The framework is stable up to $340\text{ }^\circ\text{C}$ and decomposes under formation of Al_2O_3 (obs. 69.2%; calc. 69.9%). The first weight loss of 3.5% (cal. 3.5%) for compound **2** (Fig. 7, right) and 4.8% (calc. 4.8%) for compound **3** (Fig. 8, left) up to $100\text{ }^\circ\text{C}$ correspond to the removal of 0.8 and 1 water molecule per formula unit, respectively. The second weight loss of 27.2% (calc. 27.0%) for **2** and 27.7% (calc. 27.7%) for **3** up to $260\text{ }^\circ\text{C}$ can be attributed to the removal of 1.7 DMF molecules, respectively. The decomposition of the framework to Al_2O_3 of compound **2** occurs above $360\text{ }^\circ\text{C}$ and of compound **3** above $400\text{ }^\circ\text{C}$ (for **2**: obs. 49.5%; calc. 51.6%; for **3**: obs. 54.1%; calc. 55.1%). The TG curve of compound **4** (Fig. 8, right) shows a two-step weight loss. The first step up to $280\text{ }^\circ\text{C}$ is due to the removal of incorporated DMF molecules (2.5 per formula unit, obs. 34.0%; calc. 34.6%) and the second step is related to the decomposition of the framework (obs. 55.8%; calc. 55.8%), resulting in Al_2O_3 . The results of the TG measurements of all four compounds are in good agreement with the ones of the elemental analysis.

To prove the structural integrity during the removal of the guest molecules and to investigate a potential flexibility of the frameworks, TD-PXRD measurements of all four title compounds were performed. In the TD-PXRD pattern of **1** (Fig. 9, top) an increase of the reflection intensity for the 110 reflection at $8.82^\circ(2\theta)$ is observed up to $280\text{ }^\circ\text{C}$ which can be explained by the removal of

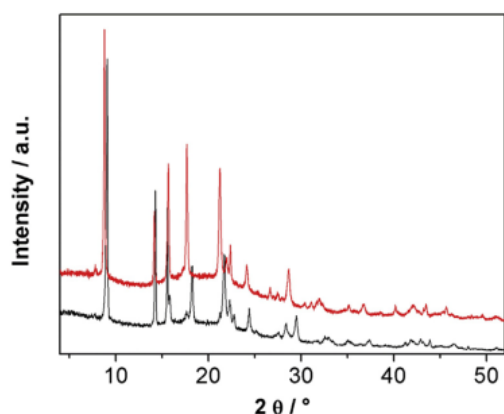


Fig. 6. PXRD pattern of the activated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}(\text{NO}_2)_2)]$ (black, bottom) and the as synthesized compound **1** (red, top). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

adsorbed guest molecules. The compound exhibits a high thermal stability up to the decomposition of the framework above 340 °C. No further changes in the reflection positions and intensities are observed showing the rigidity of the framework. Compounds **2** and **3** (Fig. 9, bottom and Fig. 10, top) exhibit also a high thermal stability: for **2** at least up to 360 °C and for **3** up to 400 °C. The TD-PXRD patterns show a slight increase of the 101 reflection intensity up to 140 °C. Upon removal of DMF in the temperature range between 140 and 260 °C a strong increase of the reflection intensity is observed. The reflection intensities decrease starting around 360 and 400 °C, respectively. No changes of the reflection positions are detectable which hint at the rigidity of the framework. In the TD-PXRD pattern of **4** (Fig. 10, bottom) a strong increase of intensity of the first reflection is observed up to 280 °C corresponding to the removal of incorporated DMF molecules. Above 420 °C, the crystallinity decreases rapidly due to the decomposition

of the framework. No shift of reflection positions upon thermal treatment is observed.

The observations from the TD-PXRD measurements are in good agreement with the results obtained from the TG-measurement. The removal of the water and DMF molecules is observed up to 280 °C and framework decomposition takes place between 340 °C and 420 °C.

3.4. IR spectroscopy

The IR-spectra of the as synthesized (black) and activated samples (blue) of all four title compounds are shown in the supporting information (Figs. S1–2). All spectra exhibit a weak band that can be assigned to the stretching vibrations of the hydroxyl groups bridging the Al ions (for the activated compounds at 3648 (**1**) and at 3706, 3704 and 3704 cm^{-1} for **2**, **3** and **4** respectively). In all spectra the vibrations of the coordinating carboxylate groups are observed (ν_{as} at 1607–1599 cm^{-1} and ν_{s} at 1431–1496 cm^{-1}) [11]. The presence of DMF molecules in the as-synthesized products lead to characteristic bands ($\nu(\text{C}=\text{O})$ at 1667–1662 cm^{-1}), which are not present in the spectra of the activated samples. Characteristic vibrations of the functional groups ($-\text{NH}_2$ (broad bands 3671–3064 cm^{-1}), $-\text{NO}_2$ (ν_{as} at 1535/1530 and ν_{s} at 1358/1347 cm^{-1}), $-\text{SO}_2$ (ν_{as} at 1300 and ν_{s} at 1137 cm^{-1}) are also observed in the IR-spectra. These are also present after activation of the compounds. A more detailed discussion of the individual bands is given in the supporting information.

3.5. Sorption properties

To determine the specific surface area and micropore volume of the four title compounds sorption experiments were carried out at 77 K using N_2 . The values were calculated using the BET model and the uptake at $p/p_0 = 0.5$ (Table 3). These were compared to the ones reported for the unfunctionalized DUT-4, DUT-5 and MOF-253 (MIL-69 is non-porous). In addition to nitrogen sorption

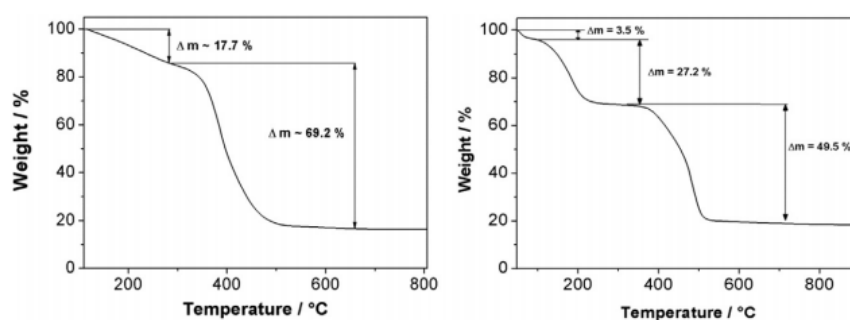


Fig. 7. TG curves of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}(\text{NO}_2)_2)] \cdot \text{DMF}$ (**1**) (left); $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}(\text{NO}_2)_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (right).

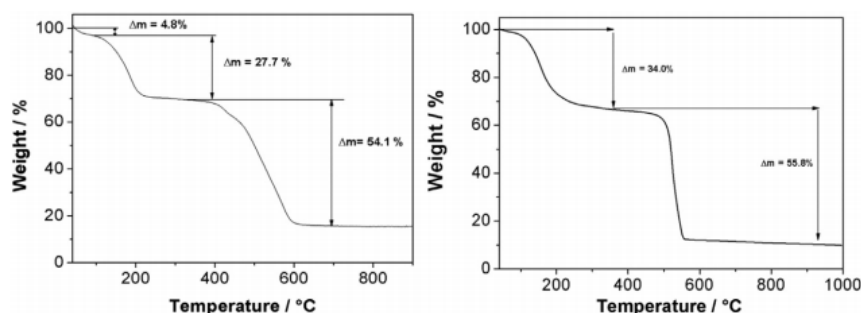


Fig. 8. TG curve of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}(\text{NH}_2)_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) (left) and $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}(\text{SO}_2)_2)] \cdot 2.5\text{DMF}$ (**4**) (right).

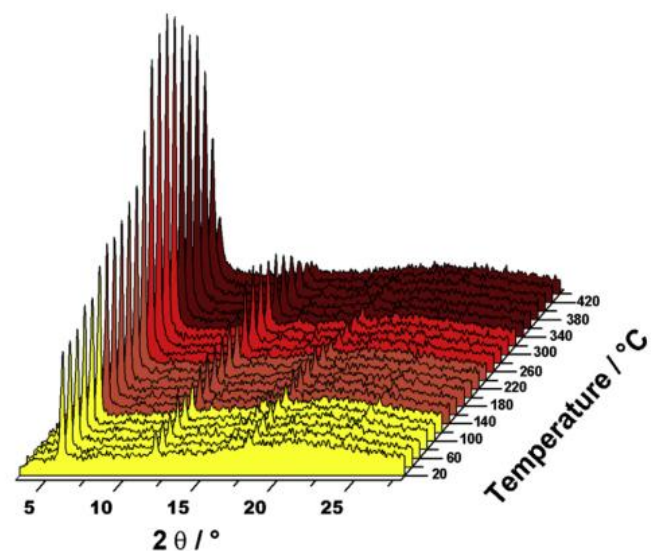
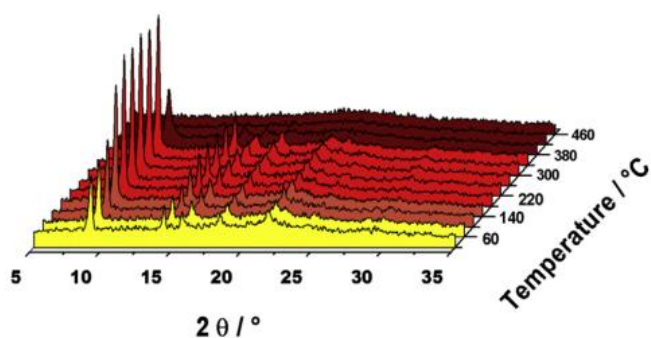


Fig. 9. TD-PXRD patterns of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)] \cdot \text{DMF}$ (1), top, and $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ (2), bottom, collected in air.

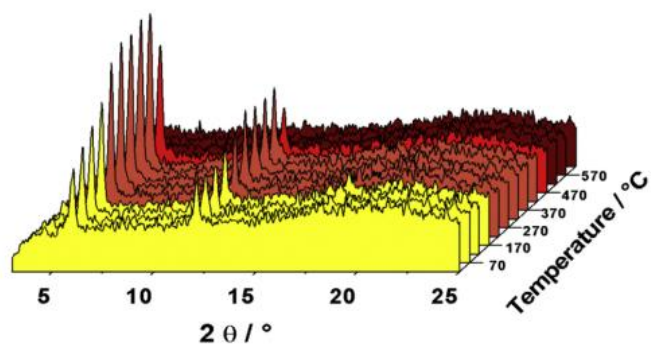
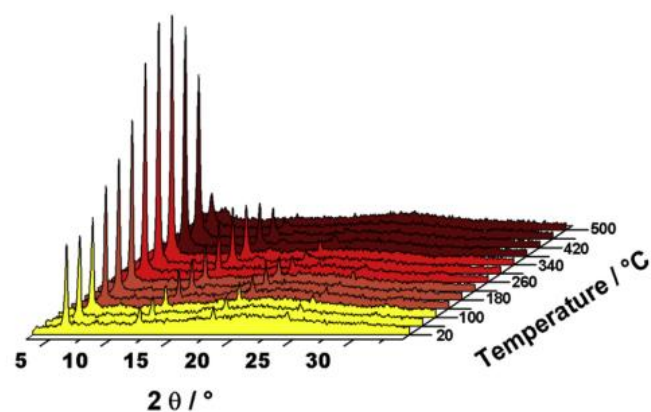


Fig. 10. TD-XRPD patterns of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NH}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3), top, and $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)] \cdot 2.5\text{DMF}$ (4), bottom, collected in air.

Table 2

The summarized results of the TG measurements of compounds 1, 2, 3 and 4.

Compound	Removal of H ₂ O	Removal of DMF	Framework decomposition
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)] \cdot \text{DMF}$ (1)	–	50–280 °C	above 340 °C
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (2)	50–100 °C	140–260 °C	above 360 °C
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC})(\text{NH}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	50–100 °C	140–260 °C	above 400 °C
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)] \cdot 2.5\text{DMF}$ (4)	–	50–280 °C	above 420 °C

measurements, also sorption measurements using hydrogen (at 77 K), carbon dioxide (at 298 K) and methane (at 298 K) were performed (Table 3). The PXRD patterns of the title compounds after the sorption measurements (Fig. S3) show that the frameworks are stable after the removal of the guest molecules.

All four title compounds are permanently porous towards the four gases used in the study. Evaluation of the type-I N₂ sorption isotherms (Fig. 11) yields values of $a_{\text{BET}} = 578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{mic}} = 0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for 1. As expected, these values are smaller than the ones observed for DUT-4, which can be explained by the presence of functional groups. The decrease is larger than expected since, in accordance with the results of the PXRD measurements, not the fully opened framework structure is formed as it is the case for DUT-4. In contrast, the a_{BET} and V_{mic} values of 2, 3 and 4 are similar to the ones observed for DUT-5 ($a_{\text{BET}}: 1530\text{--}1966$ vs $1613 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{mic}} = 0.66\text{--}0.79$ vs $0.81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

The results of the measurements using the other gases are also summarized in Table 3, the sorption isotherms are given in the supporting information (Figs. S4–S5). Based on the steeper uptake at low pressures we conclude that $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]$ (1) has the highest affinity towards H₂ and CH₄. This observation is due to the smaller pore diameter, which leads to stronger host guest interactions. In addition, it could be possible that NO₂-groups of adjacent linker molecules could interact with the gas molecules. While 1 shows the highest CH₄ uptake, compound 2 exhibits the lowest capacity at a pressure of 100 kPa (up to 1.5 wt%) probably due to the combination of the large surface area and the presence of the NO₂-groups.

Larger differences are observed in the CO₂ adsorption, which leads to values between 1.5 and 11.6 wt%. Due to the smaller pores, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]$ (1) also shows the largest CO₂ uptake at small pressures (<50 kPa). Unexpectedly, the –NH₂ functionalized compound 3 with the highest specific surface area exhibits the smallest uptake. This observation is in contrast to previous reports,

Table 3

Apparent specific surface areas, micropore volumes values (derived from the N₂ sorption measurements) and maximum uptake of CO₂, H₂ and CH₄ (~100 kPa) of the four title compounds. For comparison, literature values for DUT-4 [6], DUT-5 [6] and MOF-253 [13] are also given (n.c. = not comparable since they were determined under different conditions).

Compound	a_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{mic} [cm ³ g ⁻¹]	CO ₂ [wt%]	H ₂ [wt%]	CH ₄ [wt%]
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]$ (1)	578	0.23	10.0	1.0	1.2
DUT-4	1308	0.68	4.4 ^a	n.c.	n.c.
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{NO}_2)]$ (2)	1677	0.67	7.7	1.5	0.9
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC})(\text{NH}_2)]$ (3)	1966	0.79	1.5	1.2	0.4
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)]$ (4)	1530	0.66	11.6	0.6	0.5
DUT-5	1613	0.81	–	n.c.	n.c.
MOF-253	2160	0.89	4.3	–	–

^a Estimated from the high pressure sorption curve reported in Ref. [6].

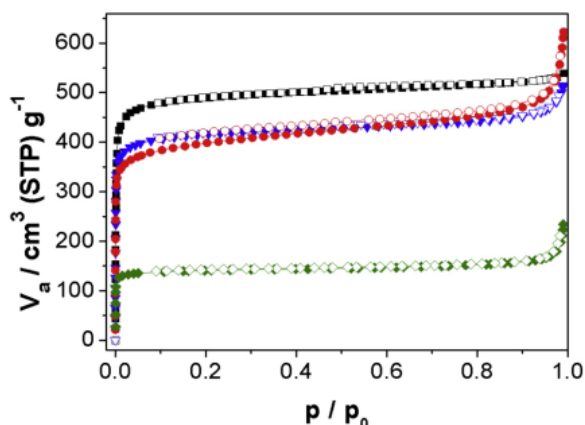


Fig. 11. N_2 adsorption–desorption isotherms (performed at 77 K) of $[Al(OH)(NDC-(NO_2)_2)]$ (1) (olive, diamonds), $[Al(OH)(BPDC-NO_2)]$ (2) (blue, triangles), $[Al(OH)(BPDC-NH_2)]$ (3) (black, squares) and $[Al(OH)(BPDC-SO_2)]$ (4) (red, circles); after activation at 180 °C for 16 h (2, 3) and at 250 °C for 16 h (1, 4). Filled symbols mark the adsorption, while the empty symbols stand for the desorption. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

which state that CO_2 adsorption is improved when the MOFs are functionalized with amino groups [29]. Comparing the three functionalized DUT-5 analogs, $[Al(OH)(BPDC-SO_2)]$ shows the highest uptake at 100 kPa followed by $[Al(OH)(BPDC-NO_2)]$ and $[Al(OH)(BPDC-NH_2)]$ (11.6, 7.7 and 1.5 wt%, respectively) although the inverse trend was observed for the specific surface areas and micropore volumes.

4. Conclusion

Summarizing our results, we described four new functionalized aluminum based MOFs which exhibit permanent porosity: $[Al(OH)(NDC-(NO_2)_2)]$ (1), $[Al(OH)(BPDC-NO_2)]$ (2), $[Al(OH)(BPDC-NH_2)]$ (3) and $[Al(OH)(BPDC-SO_2)]$ (4) using dinitro-functionalized 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, amino-, nitro- and sulfone-functionalized 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, respectively, as linker molecules. The structures are analogs of MIL-69 (1) and DUT-5 (2, 3, 4) and exhibit any framework flexibility in their framework. In contrast to MIL-69, which is non-porous, the functionalized derivative is porous towards all studied gases. All described compounds are thermally stable up to at least 320 °C in air. For the DUT-5 based compounds the incorporation of functional groups has only a small influence on the specific surface area and microporosity as determined from the N_2 sorption curves. Large differences are observed in the low pressure adsorption of CO_2 . Compound 1 containing two NO_2 -groups shows a strong affinity towards CO_2 .

Acknowledgment

The authors acknowledge the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP1362) for funding and Dr. Helge Reinsch for fruitful discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.030>.

References

- [1] Themed issue on Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* (2009) 1201.
- [2] Themed issue on Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* (2012) 673.
- [3] Themed issue on Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* (2014) 5415.
- [4] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3.
- [5] V. Colombo, S. Galli, H.J. Choi, G.D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J.R. Long, *Chem. Sci.* 2 (2011) 1311.
- [6] I. Senkova, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Bohlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mat.* 122 (2009) 93.
- [7] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 295 (2002) 469.
- [8] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13664.
- [9] N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek, N. Stock, *CrystEngComm* 14 (2012) 4119.
- [10] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillo, G. Férey, E. Elkaim, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1507.
- [11] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Eur. J.* 10 (2004) 1373.
- [12] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, *C.R. Chim.* 8 (2005) 765.
- [13] E.D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J.R. Long, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14382.
- [14] S. Biswas, T. Rémy, S. Couck, D. Denysenko, G. Rampelberg, J.F.M. Denayer, D. Volkmer, C. Detavernier, P.V.D. Voort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3552.
- [15] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3057.
- [16] J. Wack, R. Siegel, T. Ahnfeldt, N. Stock, L. Mafrá, J. Senker, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 19991.
- [17] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 9518.
- [18] D. Himsel, D. Wallacher, M. Hartmann, *Angew. Chem.* 121 (2009) 4710.
- [19] S. Couck, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6326.
- [20] S.M. Cohen, *Chem. Rev.* (2011) 970.
- [21] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mat.* 129 (2010) 287.
- [22] H. Reinsch, N. Stock, *Microporous Mesoporous Mat.* 171 (2013) 50.
- [23] Topas Academics 4.1, Coelho Software, 2007.
- [24] J. Rouquerol, P. Llewellyn, P. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, N. Seaton, *Elsevier, New York* 160 (2007) 49.
- [25] A.T. Nielsen, A.A. DeFusco, T.E. Browne, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4211.
- [26] V.K. Olkhovik, A.A. Pap, V.A. Vasilevskii, N.A. Galinovskii, S.N. Tereshko, *Russ. J. Org. Chem.* 44 (2008) 1172.
- [27] V.K. Olkhovik, D.A. Vasilevskii, A.A. Pap, G.V. Kalechys, Y.V. Matvienko, A.G. Baran, N.A. Halinowski, V.G. Petushok, *ARKIVOC* (2008) xi.
- [28] Materials Studio Version 5.0, Accelrys Inc, San Diego (, 2009).
- [29] B. Arstad, H. Fjellvag, K. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, *Adsorption* 14 (2008) 755.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden aluminium- und galliumhaltige metallorganische Gerüstverbindungen (MOF) mit permanenter Porosität sowie Komplexe unter solvothermalen Reaktionsbedingungen hergestellt. Unter Einsatz von Hochdurchsatzmethoden wurden acht neue kristalline Verbindungen entdeckt und deren Synthesen optimiert. Durch die ausführliche Charakterisierung der Verbindungen konnten Informationen über deren Zusammensetzung, thermische Stabilität, Porosität sowie deren Sorptionseigenschaften erhalten werden. Die Strukturbestimmung erfolgte überwiegend aus Röntgenpulverbeugungsdaten.

Die Ergebnisse lassen sich systematisch in zwei Themengebiete unterteilen:

1. Synthese und Charakterisierung neuer aluminium- und galliumhaltiger MOFs unter Einsatz von Linkermolekülen mit vicinalen Sauerstoffatomen

Hierbei lag das Augenmerk auf der Verwendung von nicht-carboxylathaltigen Linkermolekülen um permanent poröse MOFs herstellen zu können. Unter Einsatz von vier Linkermolekülen mit vicinalen Sauerstoffatomen (Abbildung 6.1) konnten vier neue metallorganische Gerüstverbindungen mit permanenter Porosität (CAU-20, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ})_3(\text{DHBQ}^\bullet)_3] \cdot 3\text{DMF}$ sowie CAU-20-Cl₂, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ-Cl}_2)_3(\text{DHBQ-Cl}_2^\bullet)_3] \cdot 9\text{DMF}$, und $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{DMF}$ sowie $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 9\text{DMF}$) und zwei neue Komplexe ($[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hergestellt werden. Die Strukturbestimmung der isoretikulären Verbindungen $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ ist derzeit noch nicht abgeschlossen.

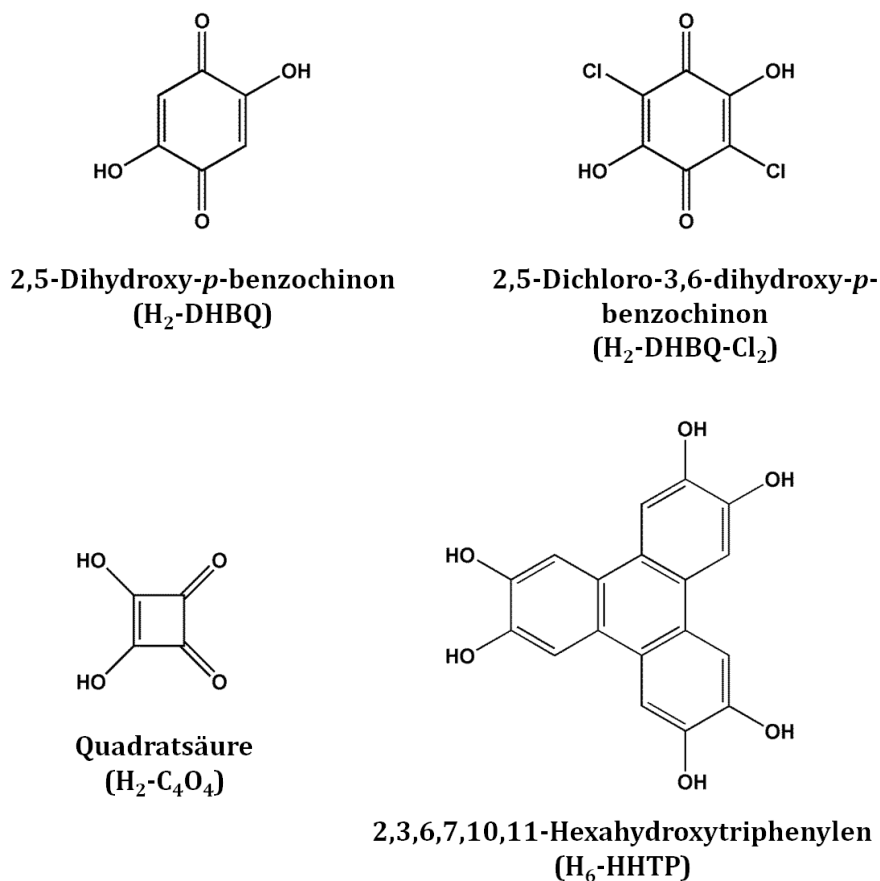


Abbildung 6.1. Übersicht der eingesetzten Linkermoleküle mit vicinalen Sauerstoffatomen.

2. Synthese und Charakterisierung isoretikulärer Al-MOFs mit funktionalisierten Linkermolekülen

Hierbei wurden unter Einsatz von mit jeweils einer Nitro bzw. Aminogruppe funktionalisierter 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (Abbildung 6.2) zwei neue Al-MOFs $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NO}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NH}_2)] \cdot 1.7\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hergestellt, deren Strukturen isoretikulär zur Al-MIL-53-Struktur sind. Im Fokus stand hierbei der Einfluss der eingeführten funktionellen Gruppen auf die Sorptionseigenschaften und die thermische Stabilität der Verbindungen im Vergleich zu dem nicht-funktionalisierten MOF.

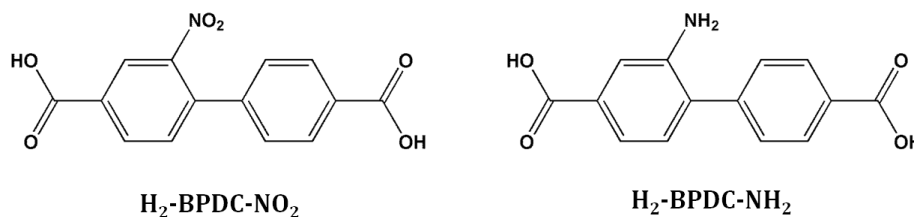
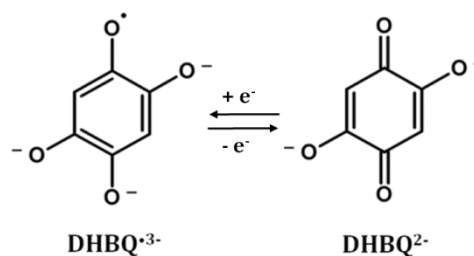


Abbildung 6.2. Übersicht der eingesetzten funktionalisierten Linkermoleküle zur Synthese von funktionalisiertem Al-MOF. ($\text{H}_2\text{-BPDC-NO}_2$ = 2-Nitro-4,4'-biphenyldicarbonsäure; $\text{H}_2\text{-BPDC-NH}_2$ = 2-Amino-4,4'-biphenyldicarbonsäure).

1. Synthese und Charakterisierung neuer aluminium- und galliumhaltiger MOFs unter Einsatz von Linkermolekülen mit vicinalen Sauerstoffatomen

1.1 Synthese und Charakterisierung von CAU-20 und CAU-20-Cl₂

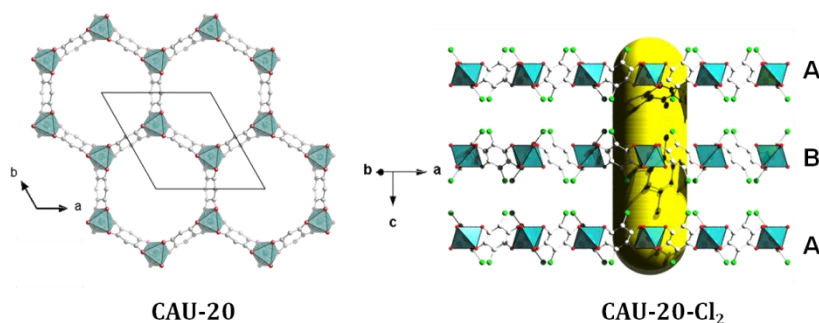
Die Untersuchungen der Systeme $\text{Al}^{3+} / \text{H}_2\text{-DHBQ} / \text{DMF} / \text{NaOH}$ und $\text{Al}^{3+} / \text{H}_2\text{-DHBQ-Cl}_2 / \text{DMF}$ unter solvothermalen Bedingungen unter Einsatz von Hochdurchsatzmethoden führten zur Entdeckung der neuen isoretikulären porösen Verbindungen CAU-20 und CAU-20-Cl₂. Mit Hilfe der Daten aus den thermogravimetrischen Messungen, der Elementanalysen, der EPR- sowie ¹H-NMR-Spektroskopie wurden folgende Summenformeln ermittelt: $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ})_3(\text{DHBQ}^\bullet)_3] \cdot 3\text{DMF}$ (CAU-20) und $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{DHBQ-Cl}_2)_3(\text{DHBQ-Cl}_2^\bullet)_3] \cdot 9\text{DMF}$ (CAU-20-Cl₂). Jeweils die Hälfte der Linkermoleküle pro Formeleinheit liegt in der paramagnetischen Semichinon-Form ($\text{DHBQ}^{\bullet 3-}$ und $\text{DHBQ-Cl}_2^{\bullet 3-}$) vor. Das Vorhandensein der Radikale wurde mit Hilfe von EPR- und UV/vis-Spektroskopie bestätigt.



Um die Struktur von CAU-20 aus Röntgenpulverbeugungsdaten lösen zu können, wurde zunächst über Kraftfeldmethoden ein Strukturmodell ausgehend von der Kristallstruktur der bereits bekannten und strukturell ähnlichen Verbindung $((\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3[\text{Cu}_2(\text{DHBQ-Cl}_2)_3]$ erstellt. Dabei wurden die Cu^{2+} -Ionen und die Cl-Atome jeweils durch Al^{3+} Ionen und H-Atome ersetzt. Die H_3O^+ -Ionen sowie die Phenazin (phz)-Moleküle wurden aus dem Modell entfernt. Anschließend wurde

das Strukturmodell mittels Rietveld-Methoden verfeinert. Die Struktur von CAU-20-Cl₂ wurde aus Röntgenpulverbeugungsdaten mittels Realraummethoden gelöst und mit Rietveld-Methoden verfeinert.

In der Struktur von CAU-20 und CAU-20-Cl₂ sind die Al³⁺-Zentren oktaedrisch von jeweils DHBQ²⁻ / DHBQ^{•3-} bzw. DHBQ-Cl₂²⁻ / DHBQ-Cl₂^{•3-} (in einem molaren Verhältnis von jeweils 1 DHBQ²⁻ zu 1 DHBQ^{•3-} bzw. 1 DHBQ-Cl₂²⁻ zu 1 DHBQ-Cl₂^{•3-}) umgeben. Es entstehen so zweidimensionale hexagonal wabenförmige Schichten der Zusammensetzung [Al₄(DHBQ)₃(DHBQ[•])₃]³⁻ und [Al₄(DHBQ-Cl₂)₃(DHBQ-Cl₂[•])₃]³⁻. Die Ladung der negativ geladenen Schichten wird durch Dimethylammonium-Ionen, die mit den DMF Molekülen zwischen den Schichten lokalisiert sind, kompensiert. Die Schichten sind direkt übereinander gestapelt, sodass sich hexagonale Kanäle mit einem Porendurchmesser von jeweils etwa 9 Å und 6 Å bilden.



CAU-20 und CAU-20-Cl₂ weisen eine permanente Porosität mit einer spezifischen Oberfläche von jeweils $a_{\text{BET}} = 1440$ und $1430 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ sowie einem Mikroporenvolumen von jeweils $V_{\text{mic}} = 0.59$ und $0.60 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ auf. Desweiteren sind beide Verbindungen zugänglich für CO₂ und die Aufnahmekapazität beträgt etwa jeweils 8.3 und 4.0 Gew.% bei 298 K und 1 bar (Tabelle 6.2). Des Weiteren sind beide Verbindungen unter Stickstoffatmosphäre stabil.

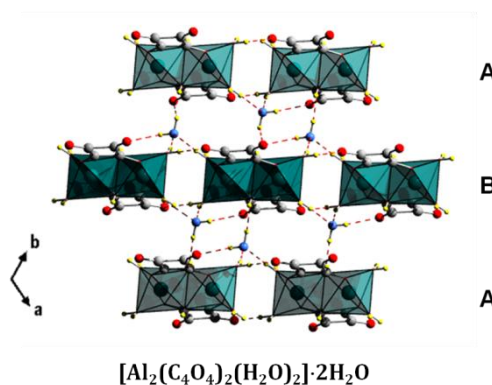
1.2 Synthese und Charakterisierung von [Al₂(OH)₂(C₄O₄)₂(H₂O)₂]₂·2H₂O und [Ga₂(OH)₂(C₄O₄)₂(H₂O)₂]₂·2H₂O

Die Untersuchungen der Systeme Al³⁺ / Quadratsäure (H₂-C₄O₄) / H₂O / NaOH und Ga³⁺ / (H₂-C₄O₄) / H₂O / NaOH unter hydrothermalen Bedingungen mittels Hochdurchsatzmethoden resultierten in der Entdeckung der neuen Komplexen

$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Zusammensetzung wurde mittels Einkristall- und Röntgenpulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie sowie Elementaranalyse ermittelt.

Die Struktur von $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde aus Einkristalldaten gelöst. Die Struktur von $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde aus Röntgenpulverbeugungsdaten verfeinert. Hierfür wurde zunächst ausgehend von der Kristallstruktur von $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe von Kraftfeldmethoden ein Strukturmodell erstellt, wobei die Al^{3+} -Ionen gegen Ga^{3+} -Ionen ausgetauscht wurden. Anschließend wurde das Strukturmodell unter Einsatz von Rietveld-Methoden verfeinert.

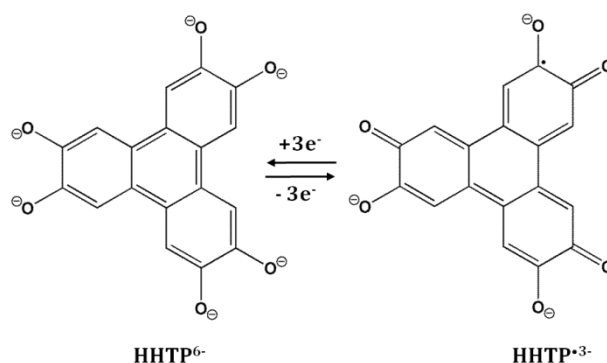
Die Kristallstruktur der beiden Verbindungen basiert auf dinuklearen Komplexen. Diese bestehen jeweils aus zwei MO_6 -Polyedern ($M = \text{Al}$ oder Ga), die jeweils durch zwei Quadratat-Ionen in axialer und zwei Hydroxylgruppen in äquatorialer Position verknüpft werden. Durch das Koordinieren von zwei Wassermolekülen jeweils an ein Metallatom wird so die Koordinationssphäre komplettiert. Pro Formeleinheit sind zudem zwei nicht-koordinierende Wassermoleküle zwischen den dinuklearen Einheiten lokalisiert. Die dinuklearen Einheiten werden durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft.



1.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$

Die Untersuchungen der Systeme $\text{Al}^{3+} / 2,3,6,7,10,11$ -Hexahydroxytriphenylen (H_6 -HHTP) / DMF / H_2O und $\text{Ga}^{3+} / (\text{H}_6$ -HHTP) / DMF / H_2O unter solvothermalen Bedingungen unter Einsatz von Hochdurchsatzmethoden ergaben zwei neue permanent poröse metallorganische Gerüstverbindungen

$[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und
 $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ basierend auf dem redoxaktiven
 Linkermolekül $\text{H}_6\text{-HHTP}$. Die
 Zusammensetzung wurde mit Hilfe
 des aus Röntgenpulverdaten
 ermittelten Strukturmodells sowie
 TG- und Elementaranalyse ermittelt.
 Das Vorhandensein der Radikale
 wurde EPR-spektroskopisch
 bestätigt.

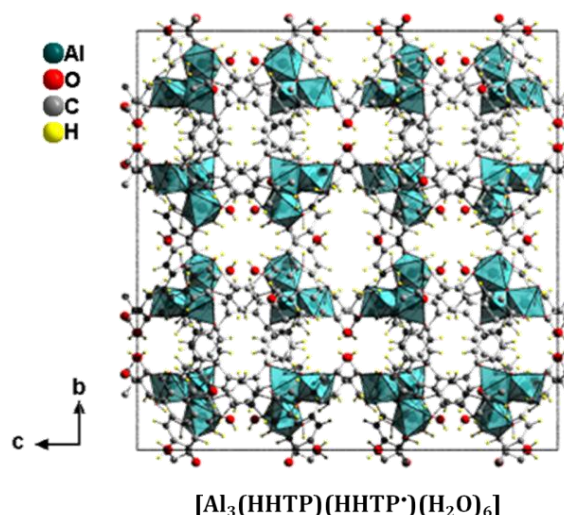


Für die Strukturaufklärung wurden die Röntgenpulverdaten indiziert und die erhaltenen Gitterparameter mittels der Pawley-Methoden verfeinert. Es wurde mit Hilfe der Kraftfeldmethoden und DFT-Rechnungen ein Strukturmodell erstellt. Die Strukturlösung ist derzeit noch nicht abgeschlossen.

Tabelle 6.1. Überblick über die kristallographischen Daten von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$ aus der Pawley-Verfeinerung.

	$[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$	$[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{DMF}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch
$a = b = c / \text{Å}$	32.3961(7)	32.5869(2)
$V / \text{Å}^3$	34000.4(3)	34604.2(7)
mögl. Raumgr.	$F23$	$F23$
R_{wp}	3.3 %	3.4 %
GoF	1.2	1.6

Die Verbindungen $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ mit trigonal planaren HHTP-Linkermolekülen sind analog zur β -Cristobalit Netzwerk-Struktur. In der Struktur sind tetraedrische Käfige mit einem Durchmesser von



etwa 10 Å und eindimensionale Poren entlang [101] mit einem Durchmesser von etwa 20 Å (unter Berücksichtigung der van der Waals Radien) vorhanden.

$[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ sind permanent porös mit einer spezifischen Oberfläche von $a_{\text{BET}} = 2280$ bzw. $2020 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einem Mikroporenvolumen von $V_{\text{mic}} = 0.81$ bzw. $0.82 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Das theoretische Mikroporenvolumen für $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]$ beträgt $V_{\text{mic, theo}} = 1.03 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Desweiteren sind beide Verbindungen bei 298 K und 1 bar zugänglich für CO_2 und die Aufnahme beträgt jeweils etwa 5.5 und 7.0 Gew.% (Tabelle 6.2).

2. Synthese und Charakterisierung neuer isoretikulärer Al-MOFs mit funktionalisierten Linkermolekülen

Die mikrowellengestützte Hochdurchsatzuntersuchungen der Systeme Al^{3+} / $\text{H}_2\text{-BPDC-NO}_2$ / DMF und Al^{3+} / $\text{H}_2\text{-BPDC-NH}_2$ / DMF unter solvothermalen Bedingungen führten zur Entdeckung der neuen porösen Verbindungen $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NO}_2)]1.7\text{DMF}\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NH}_2)]1.7\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$, die isoretikulär zu MIL-53 bzw. zu DUT-5 kristallisieren. Die strukturelle Analogie wurde mittels der Pawley-Methoden bestätigt. Ausgehend von der Kristallstruktur von DUT-5 wurden über Kraftfeldmethoden Strukturmodelle erstellt. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen sowie Elementaranalysen verifiziert.

Die Strukturen von $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NO}_2)]$ und $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC-NH}_2)]$ bestehen, wie bei Al-MIL-53, aus *trans* eckenverknüpften AlO_6 -Polyedern, die über die Carboxylatgruppen der mit jeweils Amino- bzw. Nitrogruppen funktionalisierten BPDC^{2-} Linkermoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Es resultierenden daraus eindimensionale rautenförmige Kanäle.

Thermogravimetrische Messungen sowie temperaturabhängige Röntgenpulverdaten zeigten eine thermische Stabilität bis zu jeweils 360 und 400 °C. N_2 -Sorptionsmessungen ergaben eine permanente Porosität mit einer spezifischen Oberfläche von $a_{\text{BET}} = 1677$ bzw. $1966 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einem Mikroporenvolumen von $V_{\text{mic}} = 0.67$ bzw. $0.79 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Des Weiteren sind die Poren der beiden Verbindungen zugänglich für CO_2 (bei 298 K), CH_4 (bei 298 K) und H_2 (bei 77 K) (Tabelle 6.2).

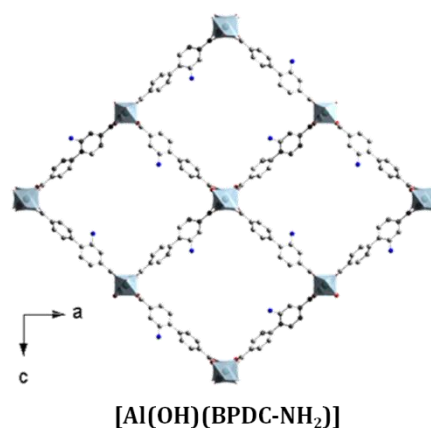


Tabelle 6.2. Übersicht der Sorptionseigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten porösen Verbindungen.

Verbindungen		a_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{mic} [cm ³ g ⁻¹]	CO ₂ [Gew.%]	CH ₄ [Gew.%]	H ₂ [Gew.%]
CAU-20	(s. 4.1)	1440	0.59	8.3	-	-
CAU-20-Cl ₂	(s. 4.1)	1430	0.60	4.0	-	-
[Al ₃ (HHTP)(HHTP•)(H ₂ O) ₆]	(s. 4.3)	2280	0.81	5.5	-	-
[Ga ₃ (HHTP)(HHTP•)(H ₂ O) ₆]	(s. 4.3)	2020	0.82	7.0	-	-
[Al(OH)(BPDC-NO ₂)]	(s. 5.1)	1677	0.67	7.7	0.9	1.5
[Al(OH)(BPDC-NH ₂)]	(s. 5.1)	1966	0.79	1.5	0.4	1.2

7. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass unter Verwendung von Linkermolekülen mit vicinalen Sauerstoffatomen aluminium- und galliumhaltige MOFs mit permanenter Porosität hergestellt werden können. Bei den aluminiumhaltigen Verbindungen CAU-20 und CAU-20-Cl₂ wurden als Linker 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon und 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon eingesetzt. Zum Einen könnten unter Einsatz von Ga³⁺-Salzen die isoretikulären Verbindungen hergestellt werden, zum Anderen wäre es möglich, dass Gallium mit den Linkermolekülen andere Koordinationssphären und somit neue Strukturen bildet.

In dieser Arbeit ergab die Untersuchung des Systems Al³⁺ bzw. Ga³⁺ / Quadratsäure / H₂O zwei neue Komplexe. Es wurden auch Vorversuche mit DMF als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei entstanden kristalline Produkte, die jedoch nicht phasenrein erhalten werden konnten. Die Untersuchungen unter Einsatz von Quadratsäure, Al³⁺ sowie Ga³⁺ und DMF könnten fortgeführt werden, um mit Hilfe von Hochdurchsatz-Methoden die phasenreinen Produkte herzustellen. Des Weiteren könnten unter weiterer Variation der Syntheseparameter quadratathaltige MOFs, basierend auf Aluminium und Gallium, synthetisiert werden.

Neben den oben erwähnten Linkermolekülen wurden während dieser Arbeit Vorversuche mit den Linkern 2,5-Dibromo-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon (H₂-DHBQ-Br₂), 2,3,5,6-Tetrahydroxy-*p*-benzochinon (H₄-THBQ) sowie 2,5-Dihydroxyanthrochinon (H₂-DHAQ), basierend auf vicinalen Sauerstoffatomen, durchgeführt (Abbildung 7.1).

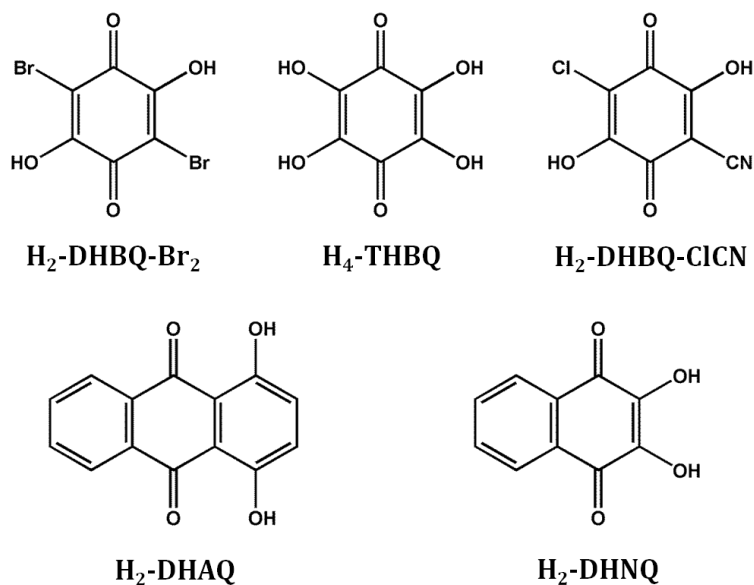


Abbildung 7.1. Potentielle Linkermoleküle mit vicinalen Sauerstoffatomen zur Herstellung neuer MOFs.

Dabei entstanden kristalline Produkte, deren Pulverdiffraktogramme nicht indiziert werden konnten. Diese Untersuchungen sollten wieder aufgenommen werden, um unter Variation der Syntheseparameter phasenreine Produkte herzustellen. In Abbildung 7.1 sind neben den bereits in Vorversuchen untersuchten Linkermolekülen zwei weitere potentielle Linker 2-Chloro-5-cyano-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinon (H_2 -DHBQ-ClCN) sowie 2,3-Dihydroxynaphthochinon (H_2 -DHNQ), die noch nicht eingesetzt wurden, dargestellt. Linkermoleküle, die auf vicinalen Sauerstoffatomen basieren, besitzen im Gegensatz zu den carboxylathaltigen Linkermolekülen ein unterschiedliches Koordinationsmuster und eröffnen somit die Möglichkeit mit Metall-Ionen neue poröse Verbindungen auszubilden. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Linkermoleküle können die Porendurchmesser variiert werden. Zudem können die funktionellen Gruppen, wie $-Cl_2$, $-Br_2$, $-NH_2$, die Sorptionseigenschaften beeinflussen. Das Ziel ist es, mit diesen Linkern weitere neue MOFs mit permanenter Porosität herzustellen und deren strukturellen Eigenschaften sowie Sorptionsverhalten zu untersuchen. Des Weiteren ist es von Vorteil stabile MOFs, die äußeren Bedingungen wie Hitze, Feuchtigkeit und Druck standhalten, herzustellen und diese auf Anwendungsmöglichkeiten, wie z.B. Protonenleitfähigkeit oder Gastrennung, zu testen.

Was die Verbindungen $[Al_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]$ und $[Ga_3(HHTP)(HHTP\cdot)(H_2O)_6]$ betrifft, so ist deren vollständige Strukturbestimmung noch in Arbeit. Derzeit werden

Elektronenbeugungsversuche (RED = Rotation Electron Diffraction) durchgeführt, die Aufschlüsse über die genaue Struktur geben sollen. Ebenso werden noch mittels magnetischer Messungen die Anzahl der ungepaarten Elektronen ermittelt sowie die magnetischen Eigenschaften untersucht.

8. Literaturverzeichnis

- (1) Davis, M. E. *Nature* **2002**, *417*, 813.
- (2) Schüth, F. *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 769.
- (3) Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201.
- (4) Cheetham, A. K.; Férey, G.; Loiseau, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.
- (5) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. J. *Mat.Chem.* **2006**, *16*, 626.
- (6) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- (7) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (8) Hermer, N.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3720.
- (9) Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034.
- (10) Perles, J.; Snejko, N.; Iglesias, M.; Monge, M. A. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6504.
- (11) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939.
- (12) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (13) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705.
- (14) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232.
- (15) Kitagawa, S.; Zhou, H.-C. In *Chem. Soc. Rev.* 2014; Vol. 43, p 5415.
- (16) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. In *Chem. Rev.* 2012; Vol. 112, p 673.
- (17) Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131.
- (18) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Morais, C. M.; Taulelle, F.; Montouillout, V.; Massiot, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105*, 111.
- (19) Hajjar, R.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Marrot, J.; Férey, G.; Margiolaki, I.; Fink, G.; Morais, C.; Taulelle, F. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 39.
- (20) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Férey, G.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Haouas, M.; Taulelle, F. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695.
- (21) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekel, C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 760.
- (22) Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223.
- (23) Bauer, S.; Stock, N. *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 390.
- (24) Stock, N.; Bein, T. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767.
- (25) Rabenau, A. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.

- (26) Cundy, C. S. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- (27) Materials Studio Version 5.0, Accelrys Inc., San Diego, CA, **2009**.
- (28) Topas Academic 4.1, Coelho Software, **2007**.
- (29) *XRED version 1.19, XSHAPE version 1.06*; Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1999**.
- (30) Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- (31) Favre-Nicolin, V.; Cerny, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734.
- (32) Brandenburg, K.; *Diamond 3.1e*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2007**.
- (33) Spek, A. L.; *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool v 1.16*, Utrecht Universität, Utrecht, Niederlande, **2011**.
- (34) Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42.
- (35) Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung*; Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden, 2009.
- (36) Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Springer Spektrum: Wiesbaden, 2015.
- (37) Patterson, A. L. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 372.
- (38) Karle, J.; Hauptman, H. *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 635.
- (39) Schilling, L.-H.; *Dissertation*, CAU Kiel, Kiel, **2014**.
- (40) Werner, P.-E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- (41) Boulton, A.; Louer, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987.
- (42) Pawley, G. S. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357.
- (43) Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- (44) Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; Springer Science+Business Media, Inc.: New York, 2003.
- (45) Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1626.
- (46) Addicoat, M. A.; Vankova, N.; Akter, I. F.; Heine, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 880.
- (47) Rietveld, H. M. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 151.
- (48) Ahnfeldt, T.; Guillou, N.; Gunzelmann, D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Férey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5265.
- (49) Reinsch, H.; Krüger, M.; Wack, J.; Senker, J.; Salles, F.; Maurin, G.; Stock, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *157*, 50.
- (50) Niekel, F.; Ackermann, M.; Guerrier, P.; Rothkirch, A.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699.
- (51) Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4300.
- (52) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (53) Devic, T.; Serre, C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097.

- (54) Stock, N. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: 2011.
- (55) Loiseau, T.; Volkringer, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. **2015**, *18*, 1350.
- (56) Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Wack, J.; Senker, J.; Stock, N. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4126.
- (57) Yin, H.; Wang, J.; Xie, Z.; Yang, J.; Bai, J.; Lu, J.; Zhang, Y.; Yin, D.; Lin, J. Y. S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3699.
- (58) Hartmann, M.; Fischer, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 38.
- (59) Reinsch, H.; Hinterholzinger, F. M.; Jäker, P.; Hesse, F.; Reimer, B.; Bein, T.; Polozij, M.; Nachtigallová, D.; Nachtigall, P.; Stock, N. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 26401.
- (60) Homburg, T.; Hartwig, C.; Reinsch, H.; Wark, M.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15041.
- (61) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- (62) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518.
- (63) Comotti, A.; Bracco, S.; Sozzani, P.; Horike, S.; Matsuda, R.; Chen, J.; Takata, M.; Kubota, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664.
- (64) Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Loiseau, T.; Hirsemann, D.; Senker, J.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057.
- (65) Himsl, D.; Wallacher, D.; Hartmann, M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4710.
- (66) Reimer, N.; Gil, B.; Marszalek, B.; Stock, N. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4119.
- (67) Biswas, S.; Remy, T.; Couck, S.; Denysenko, D.; Rampelberg, G.; Denayer, J. F. M.; Volkmer, D.; Detavernier, C.; Van Der Voort, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3552.
- (68) Ahnfeldt, T.; Stock, N. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 505.
- (69) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- (70) Dietzel, P. D. C.; Morita, Y.; Blom, R.; Fjellvåg, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354.
- (71) Bloch, E. D.; Murray, L. J.; Queen, W. L.; Chavan, S.; Maximoff, S. N.; Bigi, J. P.; Krishna, R.; Peterson, V. K.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Smit, B.; Bordiga, S.; Brown, C. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14814.
- (72) Kitagawa, S.; Kawata, S. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 11.
- (73) Abrahams, B. F.; Coleiro, J.; Ha, K.; Hoskins, B. F.; Orchard, S. D.; Robson, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1586.
- (74) Luo, T.-T.; Liu, Y.-H.; Tsai, H.-L.; Su, C.-C.; Ueng, C.-H.; Lu, K.-L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4253.
- (75) Imaz, I.; Mouchaham, G.; Roques, N.; Brandès, S.; Sutter, J.-P. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11237.

- (76) Atzori, M.; Benmansour, S.; Mínguez Espallargas, G.; Clemente-León, M.; Abhervé, A.; Gómez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri, M. L.; Gómez García, C. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10031.
- (77) Atzori, M.; Artizzu, F.; Marchio, L.; Loche, D.; Caneschi, A.; Serpe, A.; Deplano, P.; Avarvari, N.; Mercuri, M. L. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15786.
- (78) Juric, M.; Molcanov, K.; Zilic, D.; Kojic-Prodic, B. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 62785.
- (79) Benmansour, S.; Gómez-Claramunt, P.; Vallés-García, C.; Mínguez Espallargas, G.; Gómez García, C. J. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 518.
- (80) Abrahams, B. F.; Dharma, A. D.; Dyett, B.; Hudson, T. A.; Maynard-Casely, H.; Kingsbury, C. J.; McCormick, L. J.; Robson, R.; Sutton, A. L.; White, K. F. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1339.
- (81) Jeon, I.-R.; Negru, B.; Van Duyne, R. P.; Harris, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15699.
- (82) Abrahams, B. F.; Hudson, T. A.; McCormick, L. J.; Robson, R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2717.
- (83) Benmansour, S.; Vallés-García, C.; Gómez-Claramunt, P.; Mínguez Espallargas, G.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5410.
- (84) Mole, R. A.; Stride, J. A.; Henry, P. F.; Hoelzel, M.; Senyshyn, A.; Alberola, A.; Gómez García, C. J.; Raithby, P. R.; Wood, P. T. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2246.
- (85) Lee, C.-R.; Wang, C.-C.; Wang, Y. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 966.
- (86) Näther, C.; Jess, I. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2001**, *57*, 260.
- (87) Lin, K.-J.; Lii, K.-H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2076.
- (88) Yaghi, O. M.; Li, G.; Groy, T. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 727.
- (89) Zheng, B.; Bai, J.; Zhang, Z. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 49.
- (90) Maji, T. K.; Mostafa, G.; Sain, S.; Prasad, J. S.; Chaudhuri, N. R. *CrystEngComm* **2001**, *3*, 155.
- (91) Köferstein, R.; Robl, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 371.
- (92) Zheng, B.; Dong, H.; Bai, J.; Li, Y.; Li, S.; Scheer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7778.
- (93) Hall, L. A.; Williams, D. J.; Menzer, S.; White, A. J. P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3096.
- (94) Trombe, J.-C.; Petit, J.-F.; Gleizes, A. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 69.
- (95) Chen, Q.; Liu, S.; Zubieta, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 70.
- (96) Goswami, S.; Adhikary, A.; Jena, H. S.; Biswas, S.; Konar, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12064.
- (97) Zang, H.; Miras, H. N.; Yan, J.; Long, D.-L.; Cronin, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11376.
- (98) Akkari, H.; Bouacida, S.; Benard-Rocherulle, P.; Merazig, H.; Roisnel, T. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2008**, *64*, m1566.
- (99) Wang, C.-C.; Kuo, C.-T.; Yang, J.-C.; Lee, G.-H.; Shih, W.-J.; Sheu, H.-S. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1476.

- (100) Horike, S.; Kamitsubo, Y.; Inukai, M.; Fukushima, T.; Umeyama, D.; Itakura, T.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4612.
- (101) Bouayad, A.; Trombe, J.-C.; Gleizes, A. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 1.
- (102) Dinnebier, R. E.; Nuss, H.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2328.
- (103) Georgopoulos, S. f. L.; Diniz, R.; Rodrigues, B. L.; de Oliveira, L. F. C. *J. Mol. Struct.* **2005**, *741*, 61.
- (104) Wang, Y.; Serb, M.; Englert, U. *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 203.
- (105) Carranza, J.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *371*, 13.
- (106) Brouca-Cabarrecq, C.; Mohanu, A.; Millet, P.; Trombe, J. C. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2575.
- (107) Biswas, S.; Jena, H. S.; Adhikary, A.; Konar, S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3926.
- (108) Carranza, J.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorganica Chimica Acta*, *371*, 13.
- (109) Kurmoo, M.; Kumagai, H.; Chapman, K. W.; Kepert, C. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3012.
- (110) Bueken, B.; Reinsch, H.; Reimer, N.; Stassen, I.; Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Stock, N.; Kirschhock, C. E. A.; De Vos, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10055.
- (111) Neeraj, S.; Noy, M. L.; Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1231.
- (112) Gutschke, S. O. H.; Molinier, M.; Powell, A. K.; Wood, P. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 991.
- (113) Grange, C. S.; Meijer, A. J. H. M.; Ward, M. D. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 200.
- (114) Hmadeh, M.; Lu, Z.; Liu, Z.; Gándara, F.; Furukawa, H.; Wan, S.; Augustyn, V.; Chang, R.; Liao, L.; Zhou, F.; Perre, E.; Ozolins, V.; Suenaga, K.; Duan, X.; Dunn, B.; Yamamoto, Y.; Terasaki, O.; Yaghi, O. M. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511.
- (115) Naidek, K. P.; Zuconelli, C. R.; Cruz, O. M.; Ribeiro, R.; Winnischofer, S. M. B.; Winnischofer, H. *Biochem. Cell Biol.* **2016**, *94*, 205.
- (116) Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K.; Cooper, A. I. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204.
- (117) Colson, J. W.; Woll, A. R.; Mukherjee, A.; Levendorf, M. P.; Spitler, E. L.; Shields, V. B.; Spencer, M. G.; Park, J.; Dichtel, W. R. *Science* **2011**, *332*, 228.
- (118) Zwaneveld, N. A. A.; Pawlak, R. m.; Abel, M.; Catalin, D.; Gigmès, D.; Bertin, D.; Porte, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6678.
- (119) El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268.
- (120) Waller, P. J.; Gándara, F.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053.
- (121) Nguyen, N. T. T.; Furukawa, H.; Gándara, F.; Trickett, C. A.; Jeong, H. M.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15394.
- (122) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1723.
- (123) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F.; Rodriguez-Reinoso, F.; Seaton, N. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49.

- (124) Sudik, A. C.; Côté, A. P.; Wong-Foy, A. G.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2528.
- (125) Feng, D.; Wang, K.; Su, J.; Liu, T.-F.; Park, J.; Wei, Z.; Bosch, M.; Yakovenko, A.; Zou, X.; Zhou, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 149.
- (126) Wyckoff Ralph, W. G. In *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* 1925; Vol. 62, p 189.
- (127) Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343.
- (128) Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co. : Berlin, 2007.
- (129) Socrates, G.; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition, Wiley: Chichester, U.K., **2004**.
- (130) Geller, S. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 676.
- (131) Hesse, M.; Meier, H.; Zeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 7. Aufl., Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, 2005.
- (132) Keller, H. J.; Schwarzhans, K. E. *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 227.
- (133) Loiseau, T.; Mellot-Draznieks, C.; Muguerra, H.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 765.
- (134) Senkovska, I.; Hoffmann, F.; Froba, M.; Getzschmann, J.; Bohlmann, W.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93.
- (135) Bloch, E. D.; Britt, D.; Lee, C.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Furukawa, H.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382.
- (136) Bertmer, M. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *81*, 1.

III. Anhang

Anhang 1

Supporting Information

Dihydroxybenzoquinone as linker for the synthesis of permanently porous Aluminum MOFs

Selda Halis[‡], A. Ken Inge[‡], Niklas Dehning[‡], Thomas Weyrich[‡], Helge Reinsch[‡] and Norbert Stock^{‡}*

[‡]Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2,
D-24118 Kiel, Germany

[‡]Berzelii Center EXSELENT on Porous Materials and Department of Materials and
Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm, S-106 91 Sweden

Table S1. Selected compounds based on 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone and its derivatives as reported in the literature. H₂L1 = 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone and H₂L2 = 2,5-dihydroxy-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone.

Compound	Space group / cell parameters (Å)	Structure description	Lit.
<i>based on divalent metals</i>			
[Mg(L1)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O·2.5(MeOH)	<i>C2/c</i> $a = 21.0769(13) \text{ \AA}$ $b = 15.6680(8) \text{ \AA}$ $c = 9.2192(4) \text{ \AA}$ $\beta = 103.261(12)^\circ$	crankshaft-like chains which are connected by hydrogen bonds to form open channels	¹
[Zn(L1)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O·1.5(EtOH) (Me = -CH ₃ ; Et = -(CH ₃ CH ₂))	<i>C2/c</i> $a = 21.4589(10) \text{ \AA}$ $b = 15.5785(6) \text{ \AA}$ $c = 9.2643(3) \text{ \AA}$ $\beta = 102.941(4)^\circ$		
(H ₃ O) ₂ (phz) ₃ [Cu ₂ (L2) ₃] (H ₃ O) ₂ (phz) ₃ [M ^{II} ₂ (L2) ₃] 2(CH ₃) ₂ CO·2H ₂ O (M = Cu, Cd, Zn, Co; phz = phenazine)	<i>P-31m</i> $a = b = 13.7565(4) \text{ \AA}$ $c = 9.1544(5) \text{ \AA}$ (M = Cu): <i>P-31m</i> $a = b = 13.7593(2) \text{ \AA}$ $c = 9.1869(2) \text{ \AA}$	3D inorganic-organic hybrid network based on a combination of two types of grid-building sub-units of (6,3) topology: an anionic metal-organic coordination honeycomb layer and a cationic hydronium-ion-mediated organic grid	²
(NBu ₄) ₂ [M ^{II} ₂ (L1) ₃] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd)	all compounds crystallize in a cubic unit cell ($a = 22.1 - 22.8 \text{ \AA}$) except for (NBu ₄) ₂ [Mn ₂ (L1) ₃] which crystallizes in a tetragonal unit cell ($a = b = 23.4246(6)$, $c = 21.3264(12) \text{ \AA}$)	two interpenetrating [M ^{II} ₂ (L1) ₃] ₂ coordination networks, each with the chiral (10,3)- <i>a</i> topology	³
<i>based on trivalent metals</i>			
(PBu ₃ Me) ₂ [NaCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]	<i>P2₁</i>	hexagonal 2D honeycomb layers with (PBu ₃ Me) ⁺ ions in	⁴

	$a = 9.8809(4) \text{ \AA}$ $b = 23.8659(8) \text{ \AA}$ $c = 12.4131(4) \text{ \AA}$ $\beta = 104.868(4)^\circ$	between	
(PPh ₃ Et) ₂ [KFe(L2) ₃]·2DMF	$P2_1$ $a = 9.7327(3) \text{ \AA}$ $b = 24.9615(7) \text{ \AA}$ $c = 13.3675(4) \text{ \AA}$ $\beta = 108.147(4)^\circ$	hexagonal 2D honeycomb layers with (PPh ₃ Et) ⁺ ions in between	4
(NEt ₃ Me)Na[NaFe(L2) ₃]·DMF	$P2_1/c$ $a = 12.7905(3) \text{ \AA}$ $b = 25.9152(6) \text{ \AA}$ $c = 10.6329(2) \text{ \AA}$ $\beta = 92.472(2)^\circ$	3D lattice, honeycomb layers interconnected by Na ⁺ ions	4
(NBu ₃ Me) ₂ [NaCr(C ₆ O ₄ Br ₂) ₃]	$\bar{I}43d$ $a = b = c = 22.4250(9) \text{ \AA}$	3D framework containing two interpenetrated chiral lattices	4
[A] ₃ [M ^{III} (C ₆ O ₄ ClCN) ₃] (A = (<i>n</i> -Bu) ₄ N ⁺ or Ph ₄ P ⁺ ; M ^{III} = Cr, Fe, (Al))	M = Cr: $P2_1/a$ $a = 20.219(2) \text{ \AA}$ $b = 13.162(3) \text{ \AA}$ $c = 29.914(5) \text{ \AA}$ $\beta = 108.729(10)^\circ$ M = Fe: $P2_1/a$ $a = 20.167(1) \text{ \AA}$ $b = 13.190(3) \text{ \AA}$ $c = 29.964(7) \text{ \AA}$ $\beta = 108.603(11)^\circ$ M = Al: isostructural	mononuclear tris-chelated metal complexes: MO ₆ polyhedra	5
[Pr ₂ (L2) ₃ (EtOH) ₈]	$P-1$ $a = 8.990(1) \text{ \AA}$ $b = 10.503(2) \text{ \AA}$ $c = 13.598(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.02(1)^\circ$	3D network of alternating L2 ²⁻ dianions and Pr ³⁺ ions; six O atoms from (L2) ₃ ²⁻ and three O atoms from ethanol are coordinating to Pr ³⁺ ; a fourth ethanol per Pr ³⁺ occupies an interstitial vacancy in the	6

	$\beta = 91.50(1)^\circ$ $\gamma = 94.44(1)^\circ$	network	
<i>based on tetravalent metals</i>			
$K_4[Zr(L2)_4]$	<i>P2/c</i> $a = 10.884 \text{ \AA}$ $b = 15.726 \text{ \AA}$ $c = 14.071 \text{ \AA}$ $\beta = 124.0^\circ$	molecular complexes; K^+ ions bridge the complexes to a 2D coordination polymer	⁷

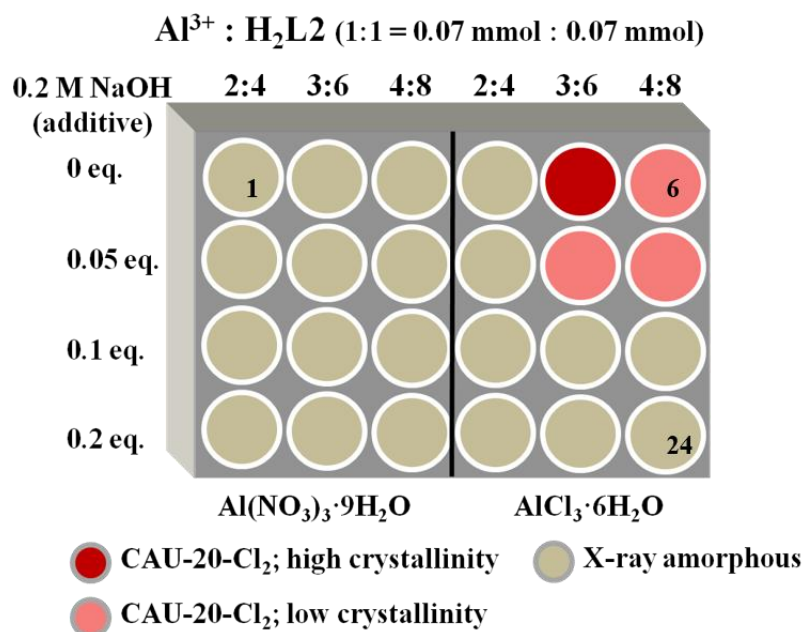
High-Throughput Investigation (HT) and scale up of CAU-20-Cl₂

Figure S1. Results of the HT investigation of CAU-20-Cl₂ (eq. = equivalent). A high-throughput (HT) reactor block with 24 Teflon vials ($V_{\text{max}} = 2 \text{ mL}$ each) was used. The synthesis can be scaled-up to the fivefold amount in a 20 mL Pyrex glass vial.

SEM image of CAU-20

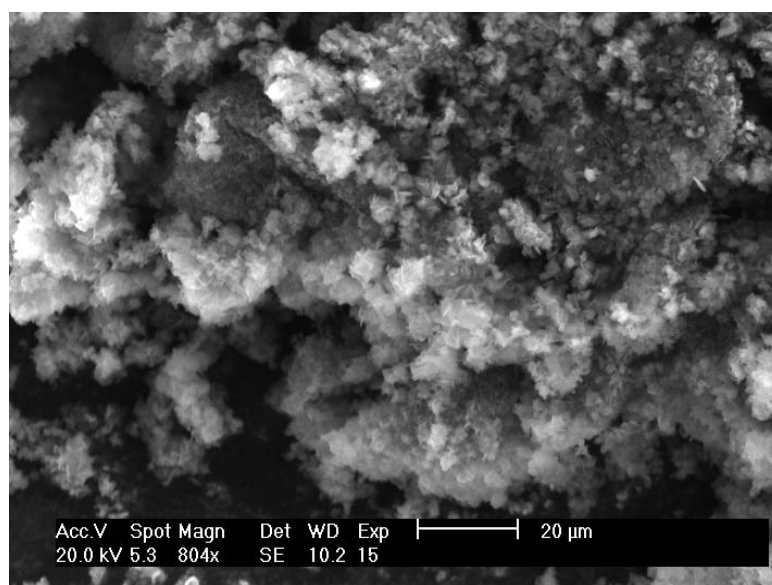


Figure S2. SEM micrograph of CAU-20.

Table S2. Molar ratios of the starting materials for the HT investigation of CAU-20. The reaction was performed at 120 °C for 12 h with a heating and cooling ramp of 1 h, respectively.

	Ratio of Al ³⁺ : Linker		Additive	Salt		Linker		Solvent	
	Salt	Linker	NaOH in H ₂ O (0.2M)	Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O in H ₂ O (1M)		H ₂ L1		DMF	
Nr	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	H ₂ L1	equivalent	mmol	μL	mmol	mg	μL	results
1	1	1	0	0.07	70.0	0.07	9.8	1430	CAU-20 + unidentified phase
2	1	2	0	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	X-ray amorphous
3	2	1	0	0.14	140.0	0.07	9.8	1360	X-ray amorphous
4	1	2	0	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	CAU-20 + unidentified phase
5	2	4	0	0.14	140.0	0.28	39.2	1360	CAU-20 + unidentified phase
6	3	6	0	0.21	210.0	0.42	58.8	1290	CAU-20 + unidentified phase
7	1	1	0.05	0.07	70.0	0.07	9.8	1430	X-ray amorphous
8	1	2	0.05	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	X-ray amorphous
9	2	1	0.05	0.07	70.0	0.07	9.8	1430	X-ray amorphous
10	1	2	0.05	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	CAU-20 low crystallinity
11	2	4	0.05	0.14	140.0	0.28	39.2	1360	CAU-20 + unidentified phase
12	3	6	0.05	0.21	210.0	0.42	58.8	1290	CAU-20 + unidentified phase

Anhang 1

13	1	1	0.1	0.07	70.0	0.07	9.8	1430	CAU-20 + unidentified phase
14	1	2	0.1	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	X-ray amorphous
15	2	1	0.1	0.14	140.0	0.07	9.8	1360	X-ray amorphous
16	1	2	0.1	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	CAU-20 + unidentified phase
17	2	4	0.1	0.14	140.0	0.28	39.2	1360	CAU-20 high crystallinity
18	3	6	0.1	0.21	210.0	0.42	58.8	1290	CAU-20 + unidentified phase
19	1	1	0.2	0.07	70.0	0.07	9.8	1430	X-ray amorphous
20	1	2	0.2	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	X-ray amorphous
21	2	1	0.2	0.14	140.0	0.07	9.8	1360	X-ray amorphous
22	1	2	0.2	0.07	70.0	0.14	19.6	1430	X-ray amorphous
23	2	4	0.2	0.14	140.0	0.28	39.2	1360	CAU-20 + unidentified phase
24	3	6	0.2	0.21	210.0	0.42	58.8	1290	CAU-20 low crystallinity

Table S3. Molar ratios of the starting materials for the HT investigation of CAU-20-Cl₂. The reaction was performed at 120 °C for 12 h with a heating and cooling ramp of 1 h, respectively.

Nr	Ratio of Al ³⁺ : Linker		Additive	Salt		Linker		Solvent	results
	Salt	Linker	NaOH in H ₂ O (0.2M)	Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O in H ₂ O (1M)		H ₂ L2		DMF	
	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	H ₂ L2	equivalent	mmol	μL	mmol	mg	μL	
1	2	4	0	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
2	3	6	0	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	X-ray amorphous
3	4	8	0	0.28	280.0	0.56	115.9	1220	X-ray amorphous
4	2	4	0.05	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
5	3	6	0.05	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	CAU-20-Cl₂ high crystallinity
6	4	8	0.05	0.28	280.0	0.56	115.9	1220	CAU-20-Cl₂ low crystallinity
7	2	4	0.1	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
8	3	6	0.1	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	X-ray amorphous
9	4	8	0.1	0,07	70,0	0.56	115.9	1430	X-ray amorphous
10	2	4	0.2	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
11	3	6	0.2	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	CAU-20-Cl₂ low crystallinity
12	4	8	0.2	0.28	280.0	0.56	115.9	1220	CAU-20-Cl₂ low crystallinity

	Salt	Linker	NaOH in H ₂ O (0.2M)	AlCl ₃ ·6H ₂ O in H ₂ O (1M)		H ₂ L2		DMF	results
	AlCl ₃ ·6H ₂ O	H ₂ L2	equivalent	mmol	μL	mmol	mg	μL	
13	2	4	0	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
14	3	6	0	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	X-ray amorphous
15	4	8	0	0.28	280.0	0.56	115.9	1220	X-ray amorphous
16	2	4	0.05	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
17	3	6	0.05	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	X-ray amorphous
18	4	8	0.05	0.28	280.0	0.56	115.9	1220	X-ray amorphous
19	2	4	0.1	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
20	3	6	0.1	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	X-ray amorphous
21	4	8	0.1	0,07	70,0	0.56	115.9	1430	X-ray amorphous
22	2	4	0.2	0.14	140.0	0.28	58.0	1360	X-ray amorphous
23	3	6	0.2	0.21	210.0	0.42	86.9	1290	X-ray amorphous
24	4	8	0.2	0.28	280.0	0.56	115.9	1220	X-ray amorphous

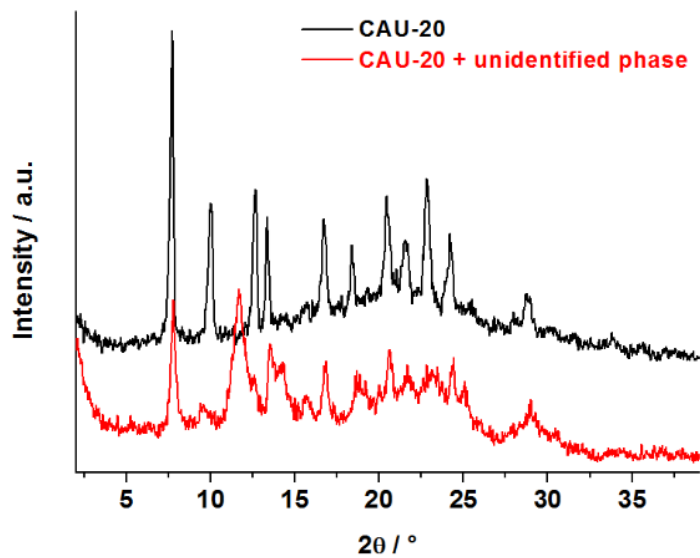


Figure S3. Powder X-ray diffraction pattern of CAU-20 (top) and CAU-20 containing the unidentified phase (Table S2) (bottom).

Structural information**Table S4.** Crystallographic information file (CIF) of the refinement of CAU-20.

```

_chemical_name_mineral CAU-20
_cell_length_a 13.10659(25)
_cell_length_b 13.10659(25)
_cell_length_c 8.77013(24)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 120
_cell_volume 1304.717(61)
_symmetry_space_group_name_H-M P-31m
_cell_formula_units_Z 2
_chemical_formula_sum
'C13.49 Al N1.50 O7.50'
_chemical_formula_weight 329.93
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, -x+y, z'
'-x, -y, -z'
'-x+y, -x, z'
'-x+y, y, -z'
'-y, -x, -z'
'-y, x-y, z'
'y, -x+y, -z'
'y, x, z'
'x-y, -y, z'
'x-y, x, -z'
'x, y, z'
'x, x-y, -z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Al1 Al 0 0.6666667 0.3333333 0 1 2.00(22)
O1 O 0 0.65371(56) 0.20482(36) 0.11264(98) 1 5.00(25)
C1 C 0 0.52391(28) 0.10912(21) -0.06533(46) 1 5.00(31)
C2 C 0 0.54563(93) 0 0.13808(72) 1 5.00(31)
N1 N 0 0.712259 0.780176 0.289386 0.2495(31) 5.00(64)
C3 C 0 0.753425 0.914785 0.251884 0.2495(31) 5.00(64)
C4 C 0 0.605065 0.707172 0.404254 0.2495(31) 5.00(64)
C5 C 0 0.778289 0.718573 0.212020 0.2495(31) 5.00(64)
O2 O 0 0.858685 0.773326 0.125869 0.2495(31) 5.00(64)

```

Table S5. Crystallographic information file (CIF) of the refinement of CAU-20-Cl₂.

```

_chemical_name_mineral CAU-20-Cl2
_cell_length_a 13.13487(84)
_cell_length_b 13.13487(84)
_cell_length_c 17.4947(11)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 120
_cell_volume 2613.89(37)
_symmetry_space_group_name_H-M P63/mcm
_cell_formula_units_Z 2
_chemical_formula_sum
'C34.78 Al2 Cl6 N5.59 O17.59'
_chemical_formula_weight 1044.21

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, -x+y, -z+1/2'
'-x, -x+y, z'
'-x, -y, -z'
'-x, -y, z+1/2'
'-x+y, -x, -z+1/2'
'-x+y, -x, z'
'-x+y, y, -z'
'-x+y, y, z+1/2'
'-y, -x, -z'
'-y, -x, z+1/2'
'-y, x-y, -z+1/2'
'-y, x-y, z'
'y, -x+y, -z'
'y, -x+y, z+1/2'
'y, x, -z+1/2'
'y, x, z'
'x-y, -y, -z+1/2'
'x-y, -y, z'
'x-y, x, -z'
'x-y, x, z+1/2'
'x, y, -z+1/2'
'x, y, z'
'x, x-y, -z'
'x, x-y, z+1/2'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
C1 C 0 0.52204(27) 0.10587(23) 0.96847(25) 1 3.00(27)
C2 C 0 0.55028(38) 0 1.07186(30) 1 3.00(27)
O1 O 0 0.64847(33) 0.19532(31) 1.06595(32) 1 4.31(21)
Cl1 Cl 0 0.62765(21) 0 1.15109(18) 1 5.00(14)

```

Al1	Al	0	0.6666667	0.3333333	1	1	2.00(23)
N1	N	0	-0.579043	-0.87354	-0.755763	0.2151(23)	5.00(53)
C3	C	0	-0.635879	-0.948078	-0.679608	0.2151(23)	5.00(53)
C4	C	0	-0.445236	-0.769084	-0.755641	0.2151(23)	5.00(53)
C5	C	0	-0.656013	-0.903458	-0.832041	0.2151(23)	5.00(53)
O2	O	0	-0.756368	-0.9818	-0.832133	0.2151(23)	5.00(53)
N2	N	0	0.08250567	0.232484	0.413509	0.2510(33)	5.00(53)
C6	C	0	0.08385955	0.1674	0.33653	0.2510(33)	5.00(53)
C7	C	0	0.1821917	0.26534	0.476759	0.2510(33)	5.00(53)
C8	C	0	-0.01853425	0.264712	0.42724	0.2510(33)	5.00(53)
O3	O	0	-0.09329878	0.24007	0.379803	0.2510(33)	5.00(53)

Table S6. Bond lengths (Å) in CAU-20 and CAU-20-Cl₂.

CAU-20		CAU-20-Cl ₂	
Al(1)-O(1)	1.886(7)	Al(1)-O(2)	1.901(5)
O(1)-C(1)	1.194(6)	Al(1)-O(1)	1.901(5)
C(1)-C(2)	1.407(5)	O(2)-C(1)	1.215(5)
C(1)-C(1)	1.400(8)	O(1)-C(2)	1.215(5)
		C(1)-C(3)	1.394(8)
		C(1)-C(2)	1.575(4)
		C(2)-C(4)	1.393(8)
		C(3)-Cl(1)	1.646(6)
		C(4)-Cl(2)	1.646(6)

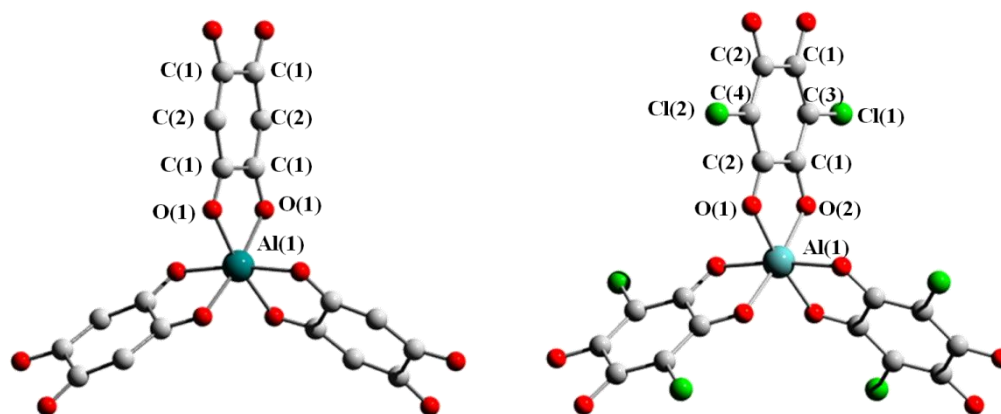


Figure S4. Structure of CAU-20 (left) and CAU-20-Cl₂ (right). AlO₆-polyhedron coordinated by L1²⁻/L1³⁻ and L2²⁻/L2³⁻, respectively.

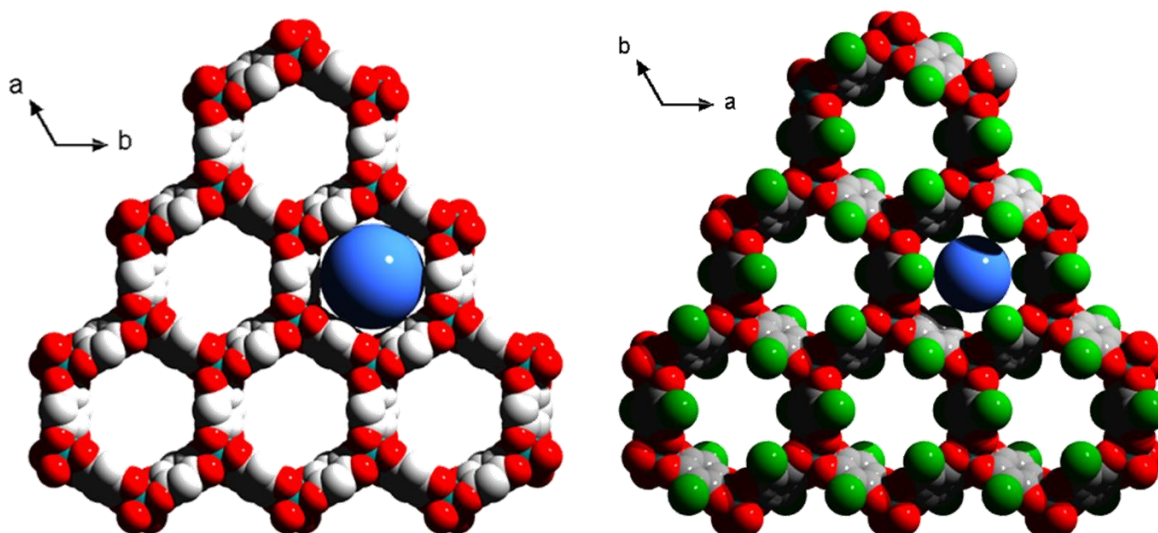


Figure S5. The space filling model of the compounds **1** (left) and **2** (right). The blue ball within the pores demonstrates the pore diameter which is ca. 9 Å for **1** and ca. 6 Å for **2**.

EPR-spectroscopy

EPR spectra of **1** and **2** (Figure S6) were collected at room temperature on a Bruker EMX*plus* spectrometer with a PremiumX microwave bridge equipped with a dual mode cavity (Bruker ER-4116DM) with a modulation amplitude of 4 G and a microwave power of 2.0 mW.

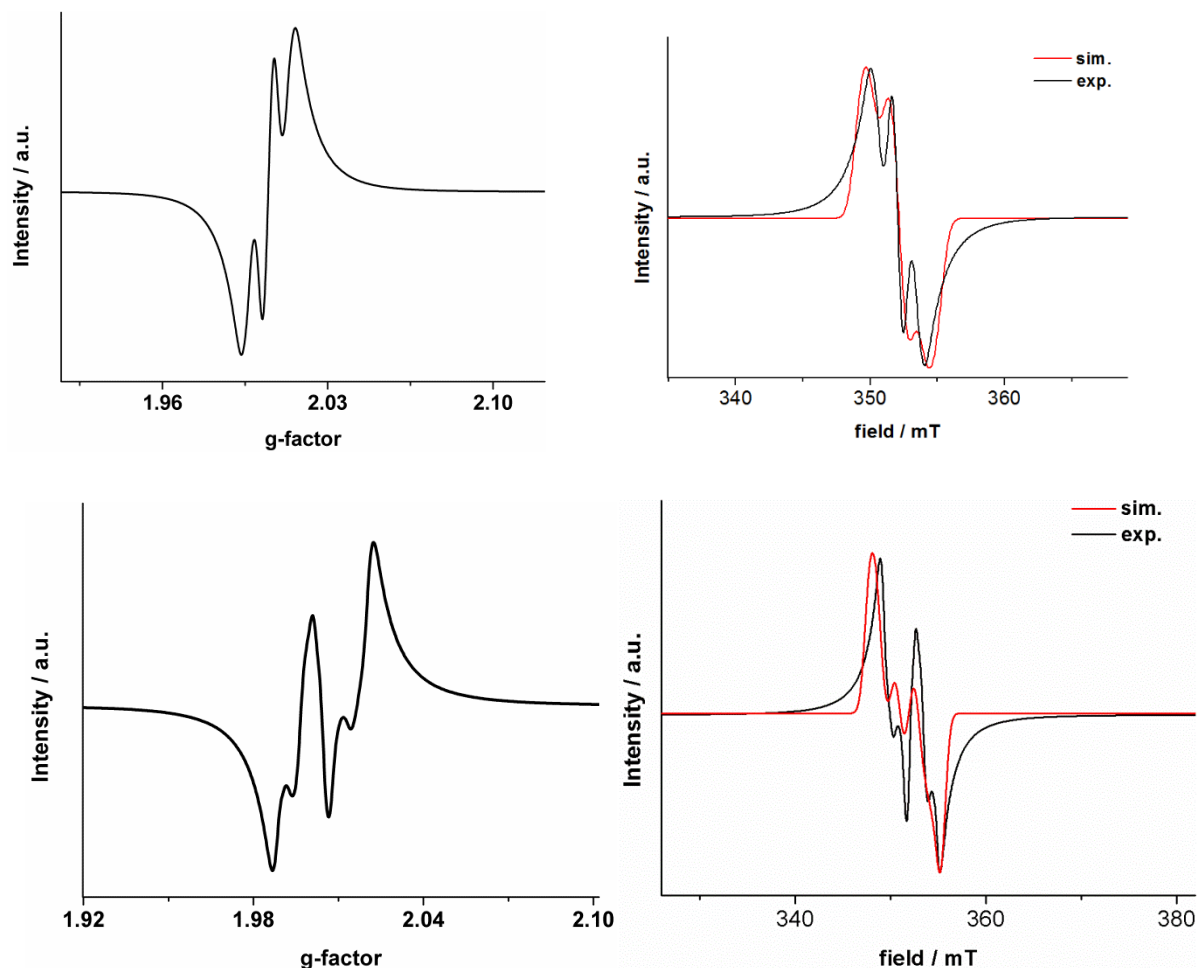
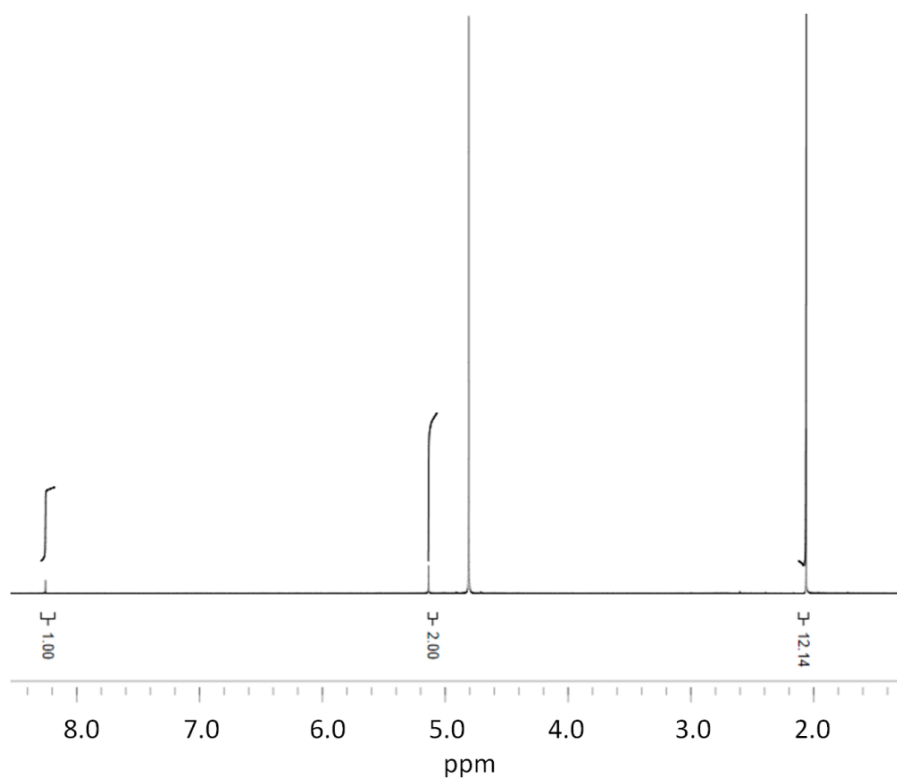


Figure S6. Top, left: g transformation of the EPR spectrum of CAU-20; right: measured and simulated EPR spectrum of CAU-20. Bottom, left: g transformation of the EPR spectrum of CAU-20-Cl₂, right: measured and simulated EPR spectrum of CAU-20-Cl₂.

The spectra unequivocally demonstrate the presence of unpaired electrons, but full evaluation of the data is very difficult. The complexity of the signal could be due to hyperfine interactions of the unpaired electron with atoms containing an uneven nuclear spin. Simulations were carried out using the L1^{*3-} ion and hyperfine coupling to the H-atoms. Final values of the fitting process resulted in a g-factor $g(\text{xyz}) = [2.0041 \ 2.0189 \ 1.9902]$. Simulations of L2^{*3-} ion taking into account the hyperfine coupling to the Cl-atoms led to the g-factor $g(\text{xyz}) = [2.0246 \ 1.9918 \ 2.0048]$. A satisfying fit was observed for CAU-20 while for CAU-20-Cl₂ some discrepancy is observed.

NMR-spectroscopy

To determine the composition of the title compounds ^1H -NMR spectra were measured on samples digested in NaOD / D_2O (CAU-20) and D_2O (CAU-20- Cl_2). The spectra are shown in Figure S7 and Figure S8.



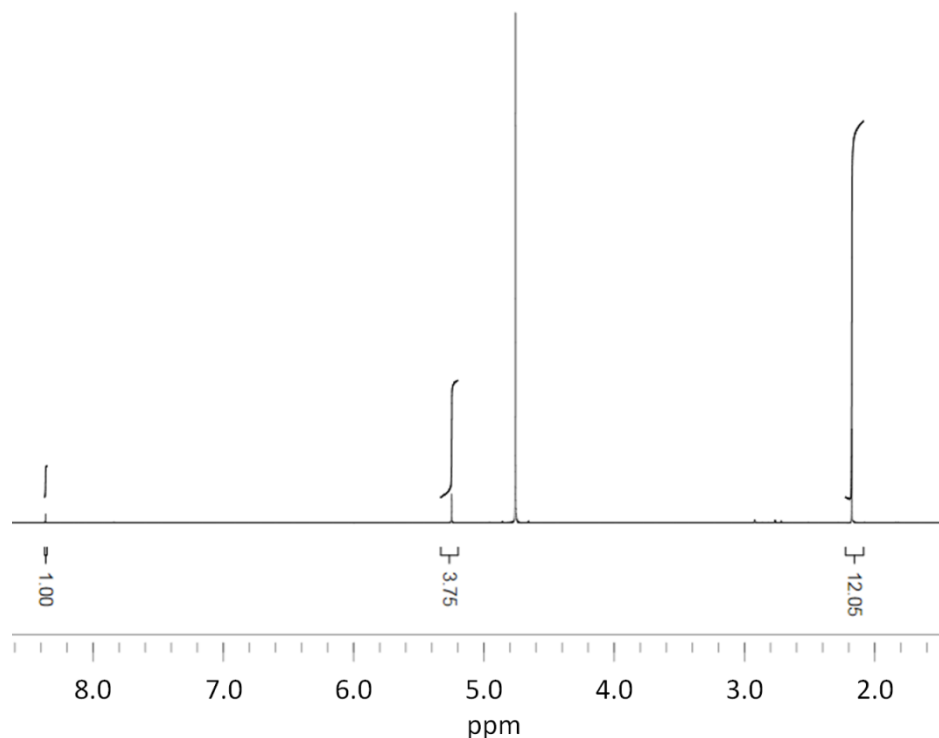


Figure S7. Top: ¹H-NMR spectrum of CAU-20 (1) dissolved in 5% NaOD in D₂O; bottom: ¹H-NMR spectrum of CAU-20 (1) dissolved in 5% NaOD in D₂O after treatment with O₂.

In the ¹H-NMR spectrum of dissolved CAU-20 (Figure S7, top) the signal at 8.3 ppm (singlet) corresponds to the H-atom of the formate ion which is formed by hydrolysis of DMF in NaOD. The signal at 5.1 ppm (singlet) corresponds to the H-atoms of the L1²⁻ molecule and the signal at 2.1 ppm can be assigned to the H-atoms of the CH₃-groups of (CH₃)₂NH₂⁺ which is present in the MOF or formed by hydrolysis of DMF molecules. The ratio of integrals, which is approximately 1 : 2 : 12 or rather 3 H : 6 H : 36 H for -CHO (3 DMF) : -CH (3 L1²⁻) : -CH₃ (3 DMF and 3 (CH₃)₂NH₂⁺, respectively) indicates a ratio of 3 DMF : 3 L1²⁻ : 3 (CH₃)₂NH₂⁺. The broad signals of the paramagnetic radical ion L1^{•3-} are not visible. On the basis of the calculated molar ratios of DMF : L1²⁻ linker molecule : (CH₃)₂NH₂⁺ counter ions, the following molecular formula sum can be predicted ((CH₃)₂NH₂)₃[Al₄(L1)₃(L1^{•3-})₃]·3DMF, which is confirmed by TG and elemental analysis. The solvent peak D₂O appears at 4.8 ppm.

The ¹H-NMR spectrum in Figure S7 (bottom) shows the signals of CAU-20 (dissolved in 5% NaOD in D₂O) after oxidation with oxygen. After treatment with oxygen the semiquinone radical form of the linker undergoes oxidation into the diamagnetic form so the integration of the signals yields the ratio of total linker molecule to DMF and dimethylammonium cation. The absence of the semiquinone radicals in CAU-20, which was dissolved in H₂O and NaOH and treated with oxygen, was confirmed by UV/Vis measurement. As expected, the ratio of integrals, which is approximately 1 : 4 : 12 or

rather 3 H : 12 H : 36 H for -CHO (3 DMF) : -CH (6 L1²⁻) : -CH₃ (3 DMF and 3 (CH₃)₂NH₂⁺, respectively) indicates a ratio of 3 DMF : 6 L1²⁻ : 3 (CH₃)₂NH₂⁺. Comparing the ratio of integrals of the linker molecules in CAU-20 and CAU20 treated with oxygen, the molar ratio of L1²⁻ to L1³⁻ of 1 : 1 in the formula sum is confirmed.

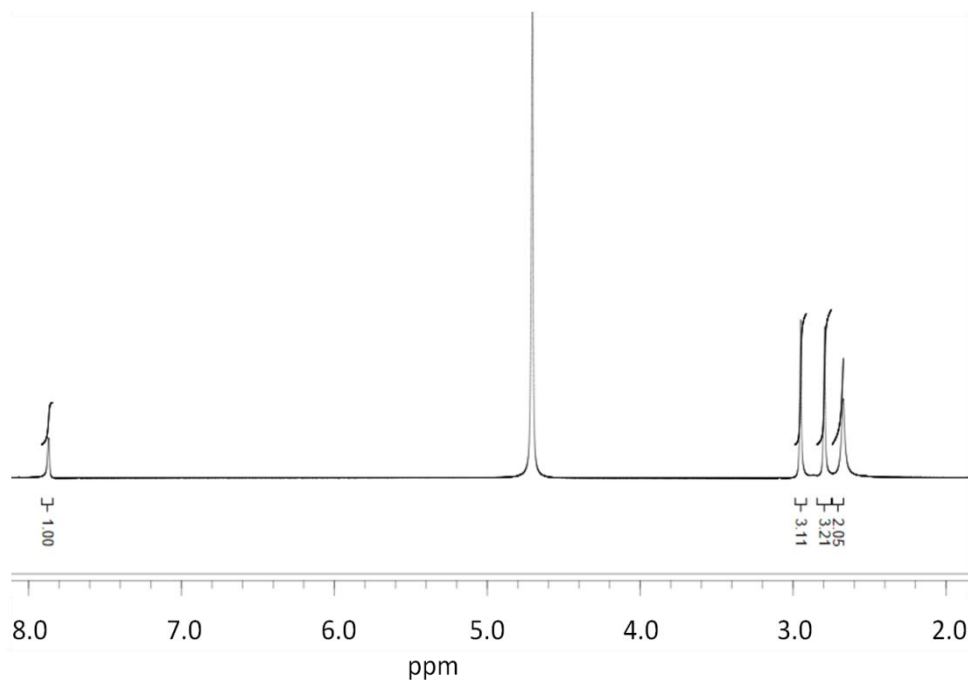


Figure S8. ¹H-NMR spectrum of CAU-20-Cl₂ (**2**) dissolved in D₂O.

The ¹H-NMR spectrum of dissolved CAU-20-Cl₂ (Figure S8), measured in D₂O, shows a signal at 7.87 ppm, which corresponds to the H-atom in -CHO of DMF. The signals at 3.0, 2.8 and 2.7 ppm (singlets) are the signals of the H-atoms of the CH₃-groups of DMF and (CH₃)₂NH₂⁺, respectively. In D₂O as a solvent, DMF exhibits two signals (at 2.95 and 2.80 ppm) for the two CH₃-groups.⁸ The ratio of integrals of 1 : 3 : 3 : 2 or rather 9 H : 27 H : 27 H : 18 H for -CHO (9 DMF) : -CH₃ (9 DMF) : -CH₃ (3 (CH₃)₂NH₂⁺) lead to a molar ratio of nine DMF molecule to three (CH₃)₂NH₂⁺ ion. Hence, following molecular formula sum can be predicted ((CH₃)₂NH₂)₃[Al₄(L2)₃(L2^{*})₃]·9DMF, which is confirmed by TG and elemental analysis. The solvent peak D₂O appears at 4.7 ppm.

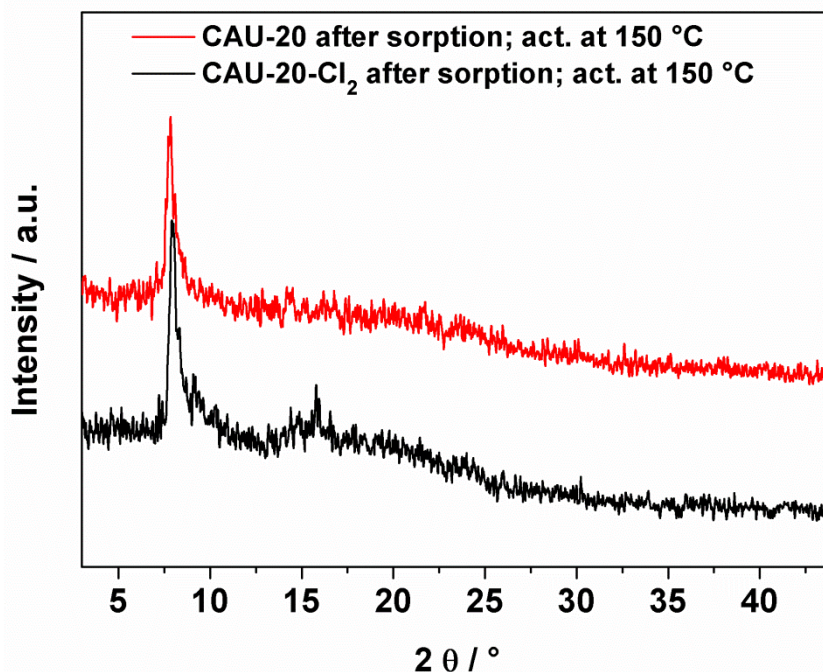
N₂-sorption measurements

Figure S9. Powder X-ray diffraction patterns of compound **1** (top, red pattern) and **2** (bottom, black pattern), respectively, after N₂-sorption measurements.

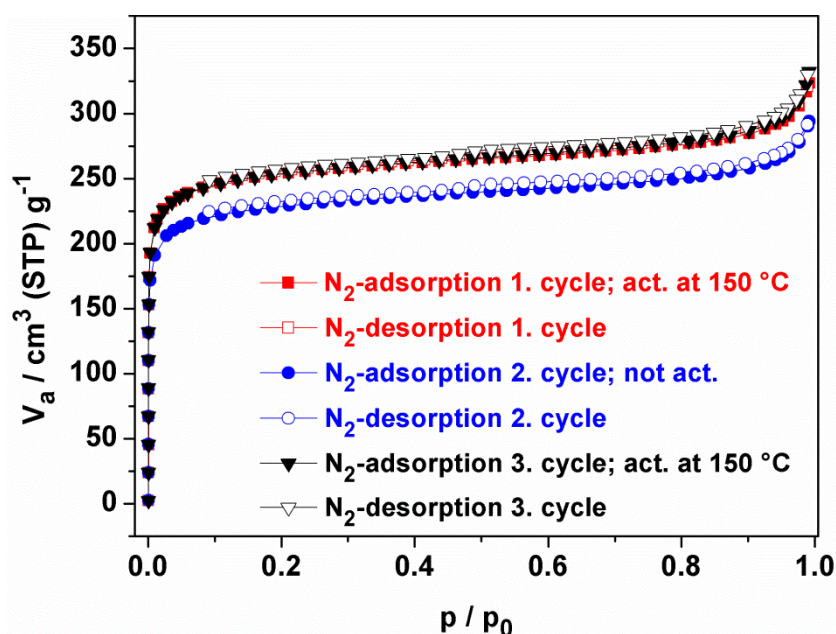


Figure S10. Consecutive N₂-sorptions isotherms (three cycles) of compound **1** (CAU-20). Prior to the first and the third measurement the sample was activated for 12 h at 150 °C. After the first measurement the sample was measured without thermal treatment (red squares: first cycle; blue circles: second cycles; black triangles: third cycle).

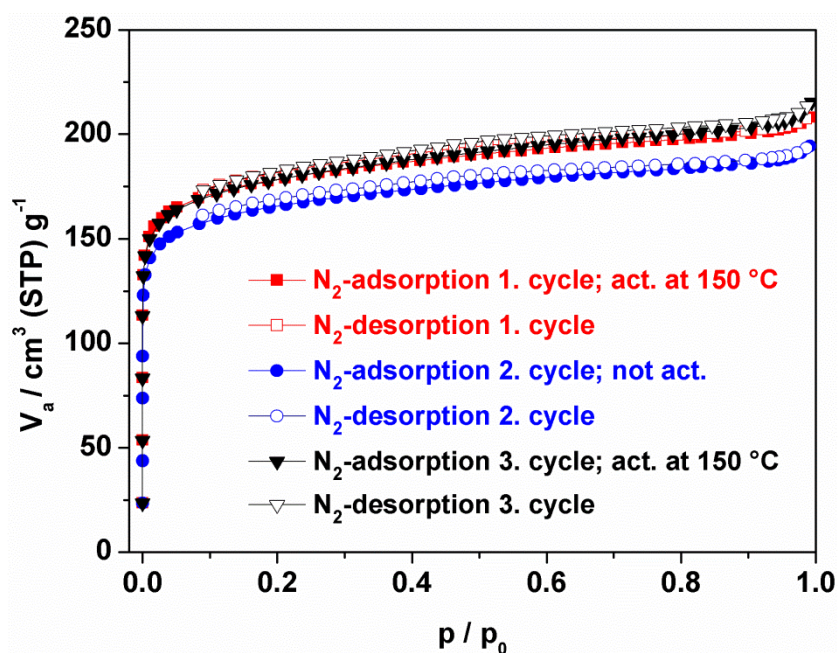


Figure S11. N_2 -sorption isotherms (three cycles) of compound 2 (CAU-20-Cl₂). The sample was measured consecutively. Prior to the first and the third measurement the sample was activated for 12 h at 150 °C. After the first measurement the sample was measured without thermal treatment (red squares: first cycle; blue circles: second cycles; black triangles: third cycle).

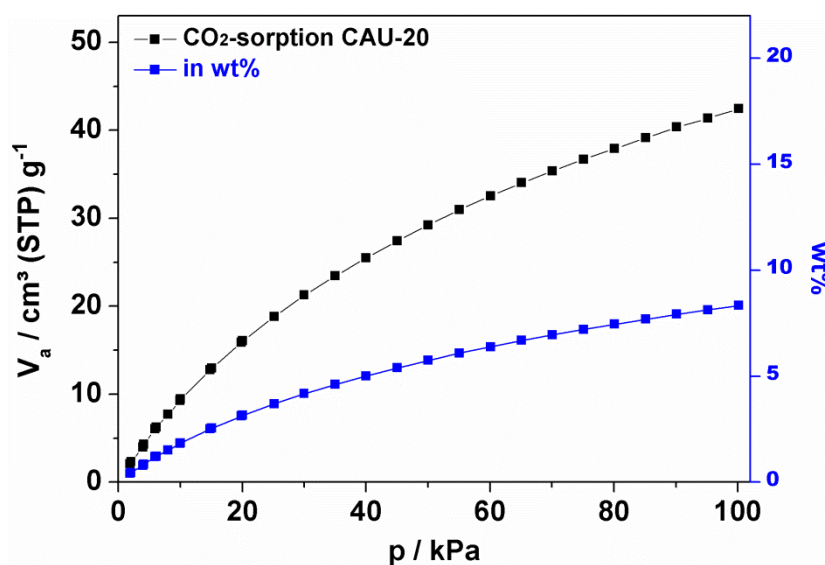
CO₂-sorption measurements

Figure S12. CO₂-sorptions isotherms (in cm³ g⁻¹ and wt%) of compound **1** (CAU-20). Sample was activated for 12 h at 150 °C.

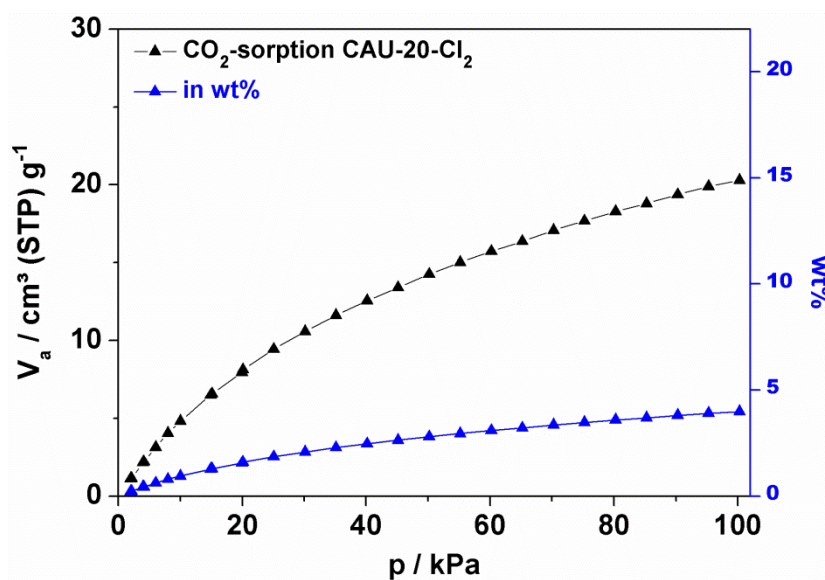


Figure S13. CO₂-sorptions isotherms (in cm³ g⁻¹ and wt%) of compound **2** (CAU-20-Cl₂). Sample was activated at 150 °C for 12 h.

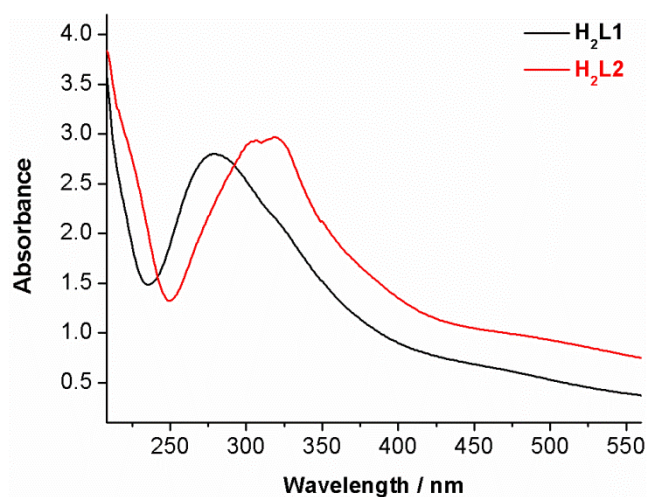
UV/Vis spectra of H₂L1, H₂L2, CAU-20 and CAU-20-Cl₂

Figure S14. UV/Vis spectra of the linker molecules H₂L1 (black line) and H₂L2 (red line); measured as KBr pellets at room temperature.

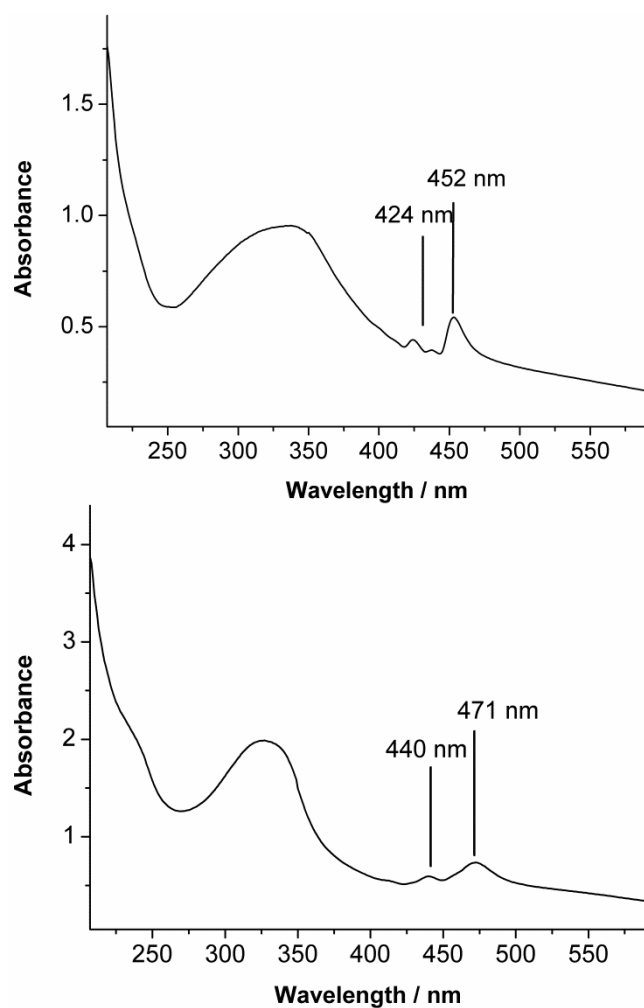


Figure S15. UV/Vis spectra of CAU-20 (top) and CAU-20-Cl₂ (bottom). Samples were measured as KBr pellets at room temperature.

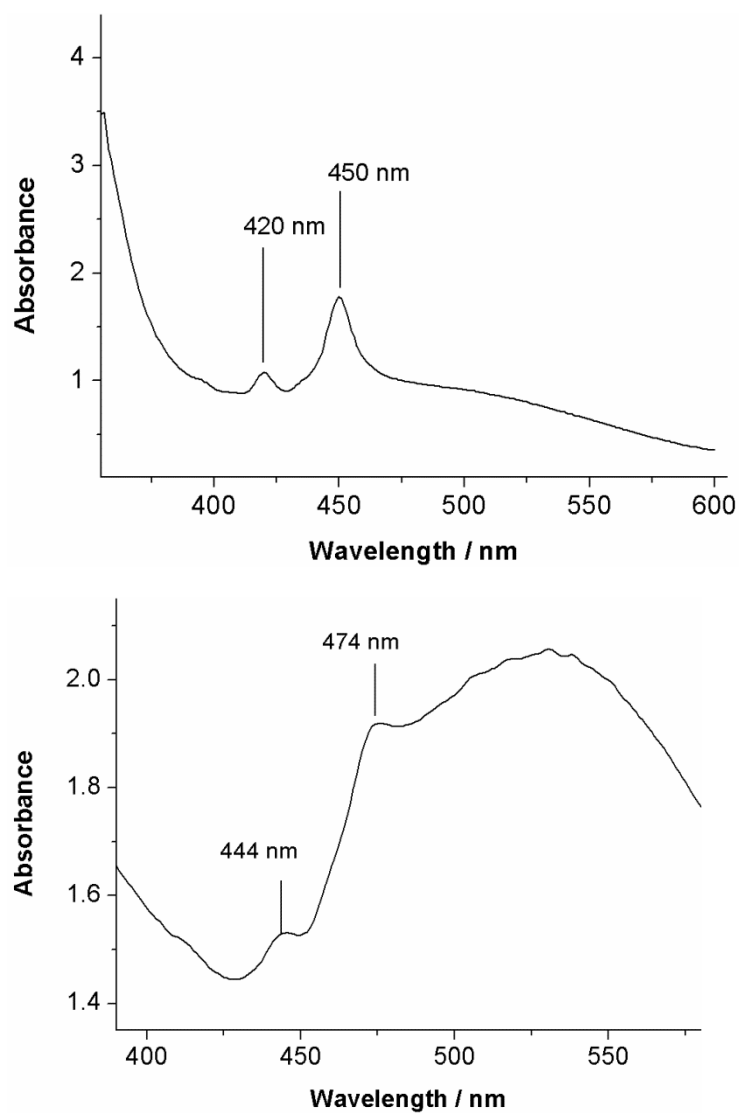


Figure S16. UV/Vis spectra of the dissolved samples: CAU-20 (top) dissolved in a mixture of H₂O and NaOH and CAU-20-Cl₂ (bottom) dissolved in H₂O. Samples were measured at room temperature.

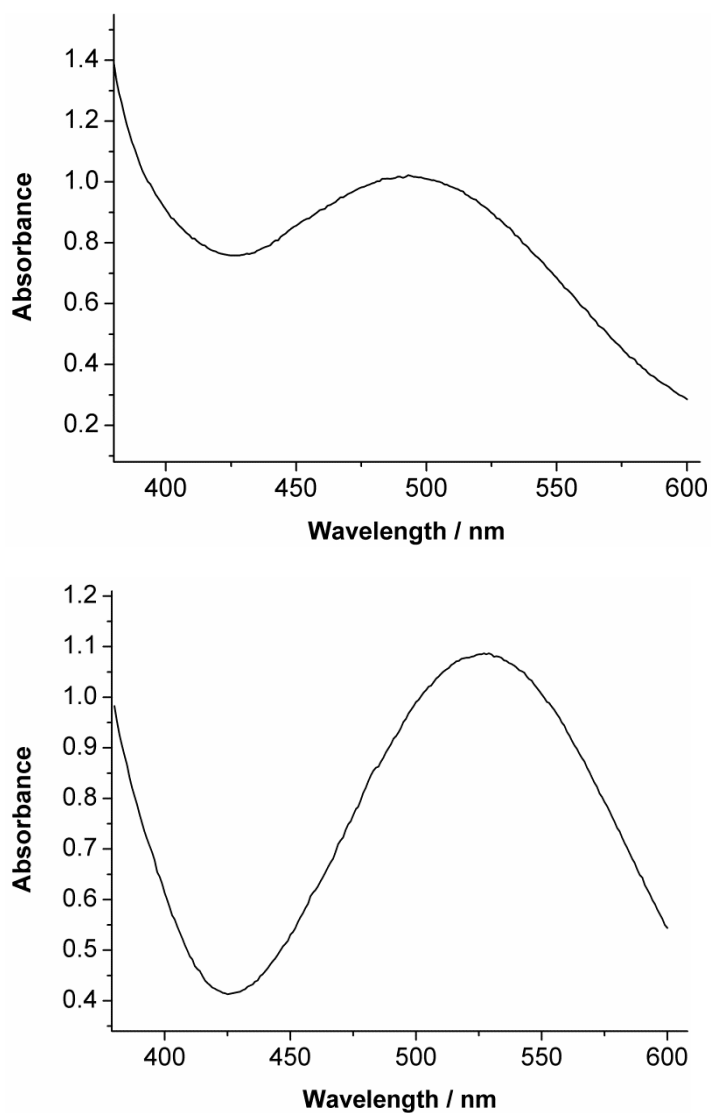


Figure S17. UV/Vis spectrum of the dissolved CAU-20 (top) and CAU-20-Cl₂ (bottom) which were treated with oxygen. Samples were measured at room temperature. After treatment with oxygen the semiquinone radical form of the linker molecules undergo oxidation into the diamagnetic form and the two absorption maxima of the semiquinone radical are absent.

Thermogravimetric and elemental analysis

CAU-20

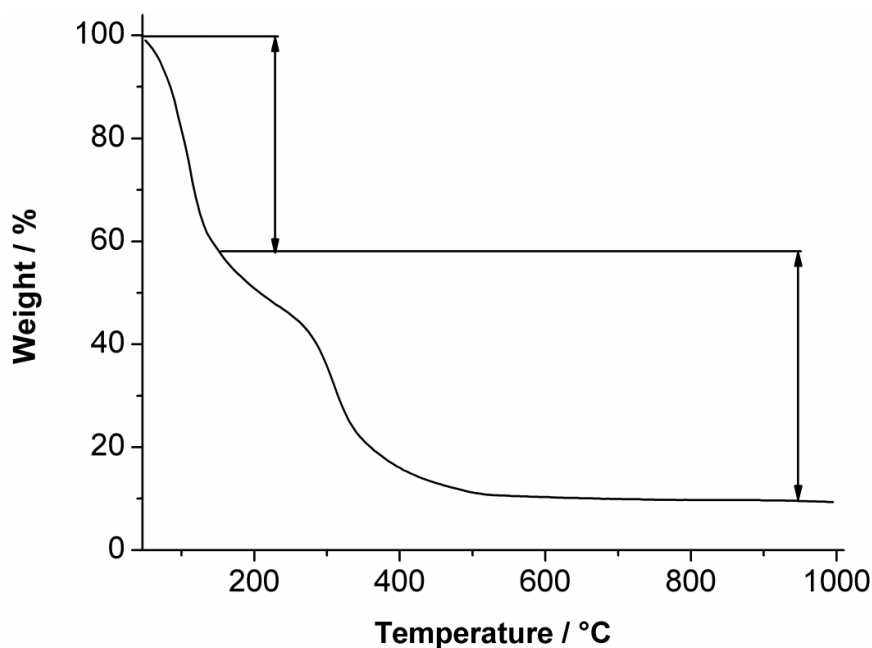


Figure S18. TG curve of CAU-20.

Table S7. Data of the thermogravimetric analysis of CAU-20,

$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L1})_3(\text{L1}^\bullet)_3] \cdot 3\text{DMF}$ ($\text{L1} = \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$).

weight loss	measured / %	calculated / %
1. step (3 DMF / 3 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$)	27.0	27.5
2. step (6 L1)	61.6	63.5
rest (Al_2O_3)	11.4	9.0

Table S8. Elemental analysis of CAU-20, $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L1})_3(\text{L1}^\bullet)_3] \cdot 3\text{DMF}$.

	N [%]	C [%]	H [%]
observed	6.5	48.1	4.6
calculated	6.4	47.2	4.4

In consideration of the elemental analysis, EPR and NMR studies the calculated molecular formula is $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_3[\text{Al}_4(\text{L1})_3(\text{L1}^\bullet)_3] \cdot 3\text{DMF}$.

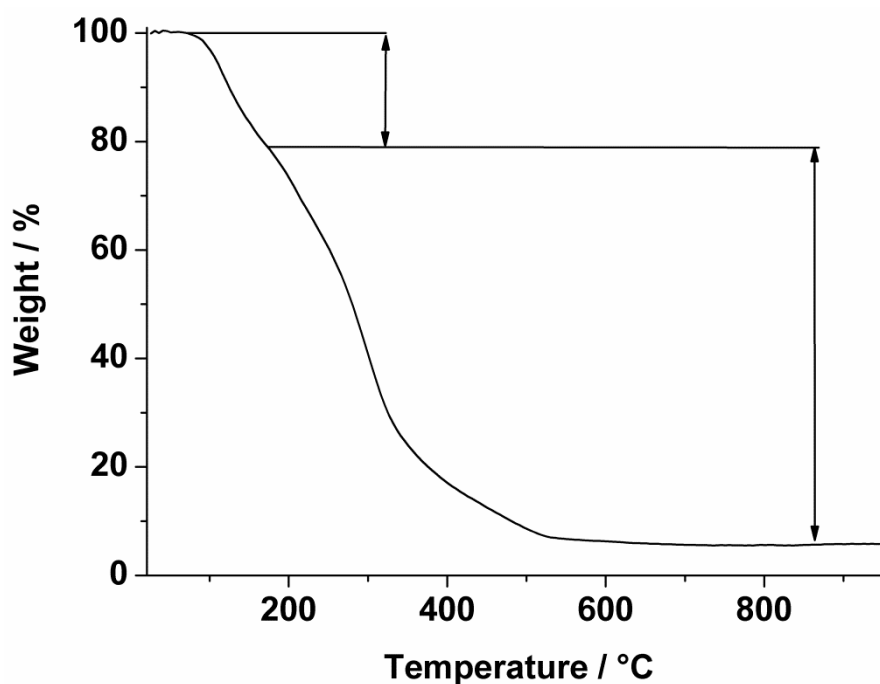
CAU-20-Cl₂

Figure S19. TG curve of CAU-20-Cl₂.

Table S9. Data of the thermogravimetric analysis of CAU-20-Cl₂,
((CH₃)₂NH₂)₃[Al₄(L2)₃(L2[•])₃]·9DMF (L2 = C₆O₄Cl₂).

weight loss	measured / %	calculated / %
1. step (9 DMF / 3 (CH ₃) ₂ NH)	37.4	37.1
2. step (6 L2)	57.6	57.9
rest (Al ₂ O ₃)	5.0	5.0

Table S10. Elemental analysis of CAU-20-Cl₂, ((CH₃)₂NH₂)₃[Al₄(L2)₃(L2[•])₃]·9DMF.

	N [%]	C [%]	H [%]
observed	7.9	37.0	4.2
calculated	7.8	38.6	4.1

In consideration of the elemental analysis, EPR and NMR studies the calculated molecular formula is ((CH₃)₂NH₂⁺)₃[Al₄(L2²⁻)₃(L2^{•3-})₃]·9DMF.

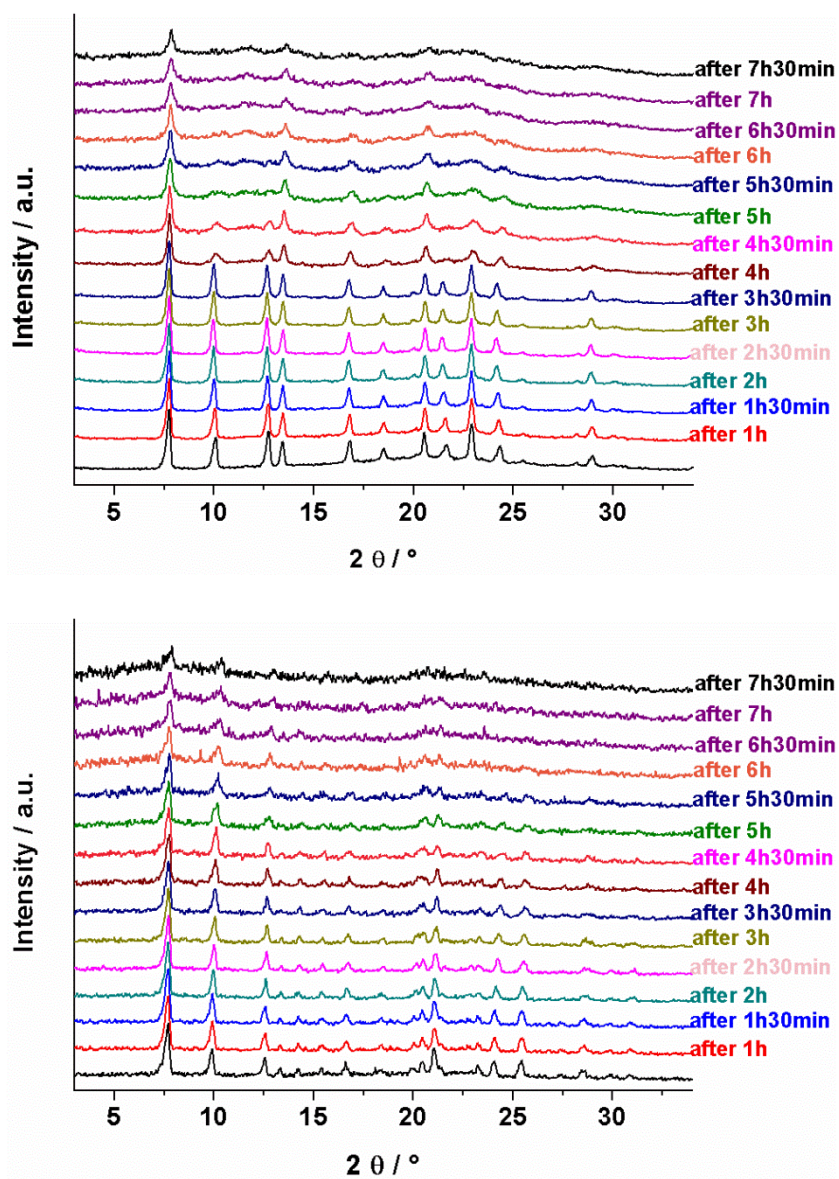
PXRD patterns of CAU-20 and CAU-20-Cl₂ (collected in air over a period of 7.30 hours)

Figure S20. Top: Stability of CAU-20 (1) in air. PXRD patterns after 30 minutes in air, respectively. Bottom: Powder X-ray patterns of CAU-20-Cl₂ (2) after 30 minutes in air, respectively.

References

1. Abrahams, B. F.; Dharma, A. D.; Dyett, B.; Hudson, T. A.; Maynard-Casely, H.; Kingsbury, C. J.; McCormick, L. J.; Robson, R.; Sutton, A. L.; White, K. F., *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1339-1344.
2. Luo, T.-T.; Liu, Y.-H.; Tsai, H.-L.; Su, C.-C.; Ueng, C.-H.; Lu, K.-L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4253-4258.
3. Abrahams, B. F.; Hudson, T. A.; McCormick, L. J.; Robson, R., *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2717-2720.
4. Benmansour, S.; Vallés-García, C.; Gómez-Claramunt, P.; Mínguez Espallargas, G.; Gómez-García, C. J., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5410-5418.
5. Atzori, M.; Artizzu, F.; Marchio, L.; Loche, D.; Caneschi, A.; Serpe, A.; Deplano, P.; Avarvari, N.; Mercuri, M. L., *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15786-15802.
6. Riley, P. E.; Haddad, S. F.; Raymond, K. N., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3090-3096.
7. Imaz, I.; Mouchaham, G.; Roques, N.; Brandès, S.; Sutter, J.-P., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11237-11243.
8. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.

Anhang 2

Aluminium- und galliumhaltige Gerüstverbindungen basierend auf H₆-HHTP Linkermolekülen

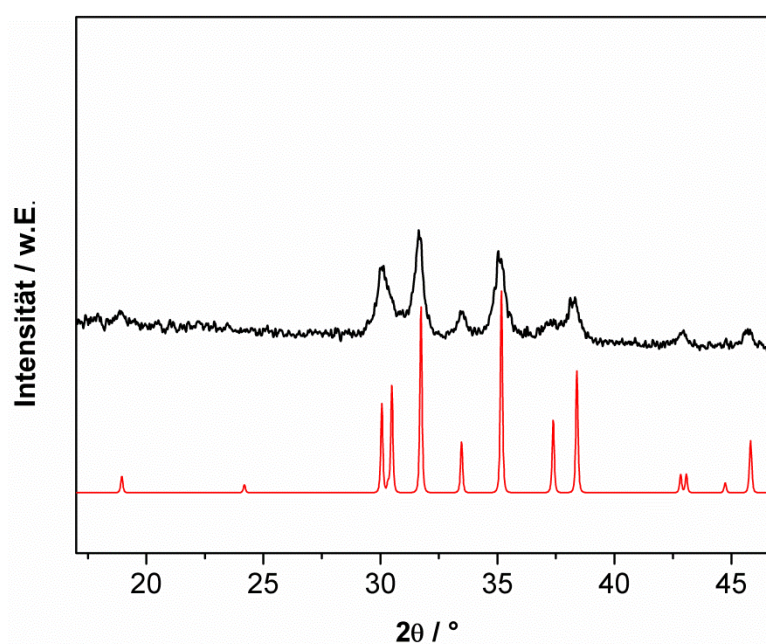


Abbildung S1. Pulverdiffraktogramm (schwarz) von $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (**2**) nach der thermogravimetrischen Messung. Als Rückstand entsteht kristallines Ga_2O_3 . Das theoretische Difraktogramm ist in Rot dargestellt.¹³⁰

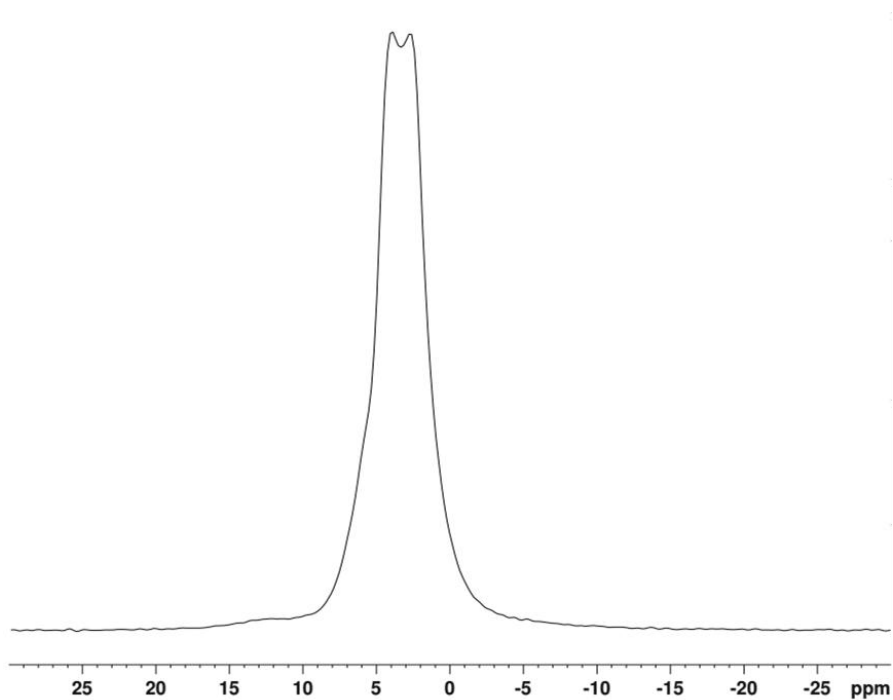


Abbildung S2. ^{27}Al MAS (magic angle spinning) Festkörper-NMR-Spektrum von der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ aufgenommen bei 20 kHz. Die chemische Verschiebung des Signals im Spektrum bestätigt die oktaedrische Umgebung der Aluminium-Spezies in der Verbindung. Die Tatsache, dass die Probe paramagnetisch ist, führt dazu, dass es sowohl zur chemischen Verschiebung als auch zur Überlagerung des Signals kommt.^{131,136}

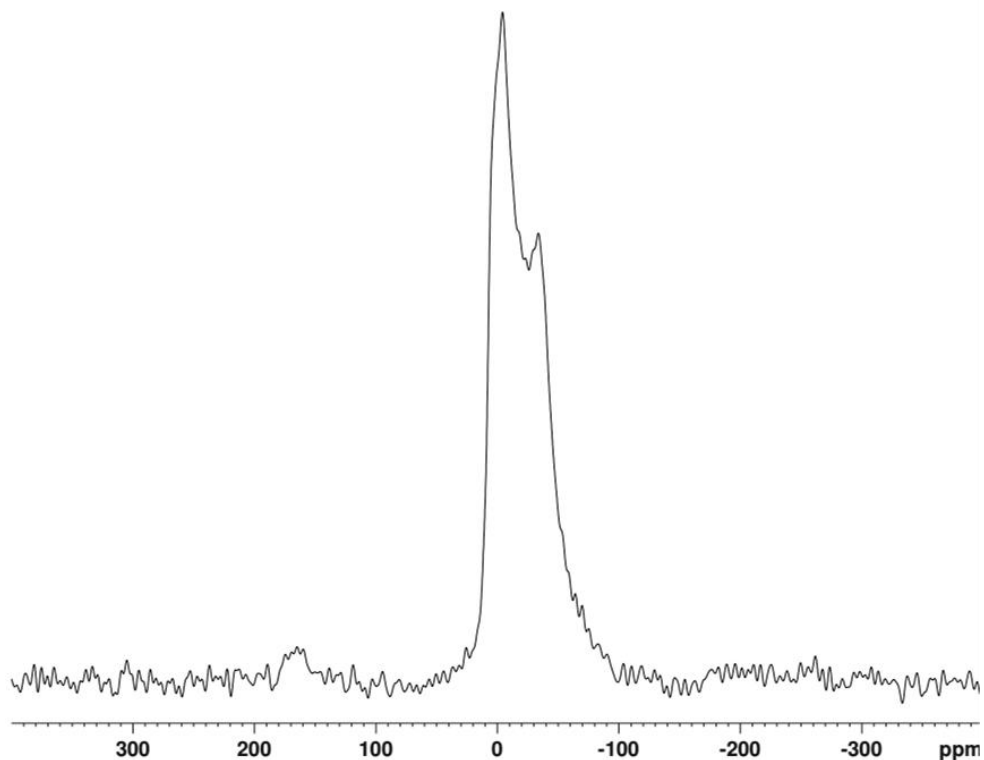


Abbildung S3. ^{71}Ga MAS (magic angle spinning) Festkörper-NMR-Spektrum von der Verbindung $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ aufgenommen bei 20 kHz. Das Signal bestätigt die oktaedrische Umgebung der Gallium-Spezies in der Verbindung. Die Schulter an dem Signal ist eine „spinning“-Seitenbande, die trotz hoher Rotationsfrequenz durch die Rotation hervorgerufen wurde, da die Probe paramagnetisch ist.¹³¹ Die Tatsache, dass die Probe paramagnetisch ist, führt dazu, dass das sowohl die Lage des Signals als auch die Seitenbande, welche in der Regel symmetrisch ist, beeinflusst wird.^{131,136}

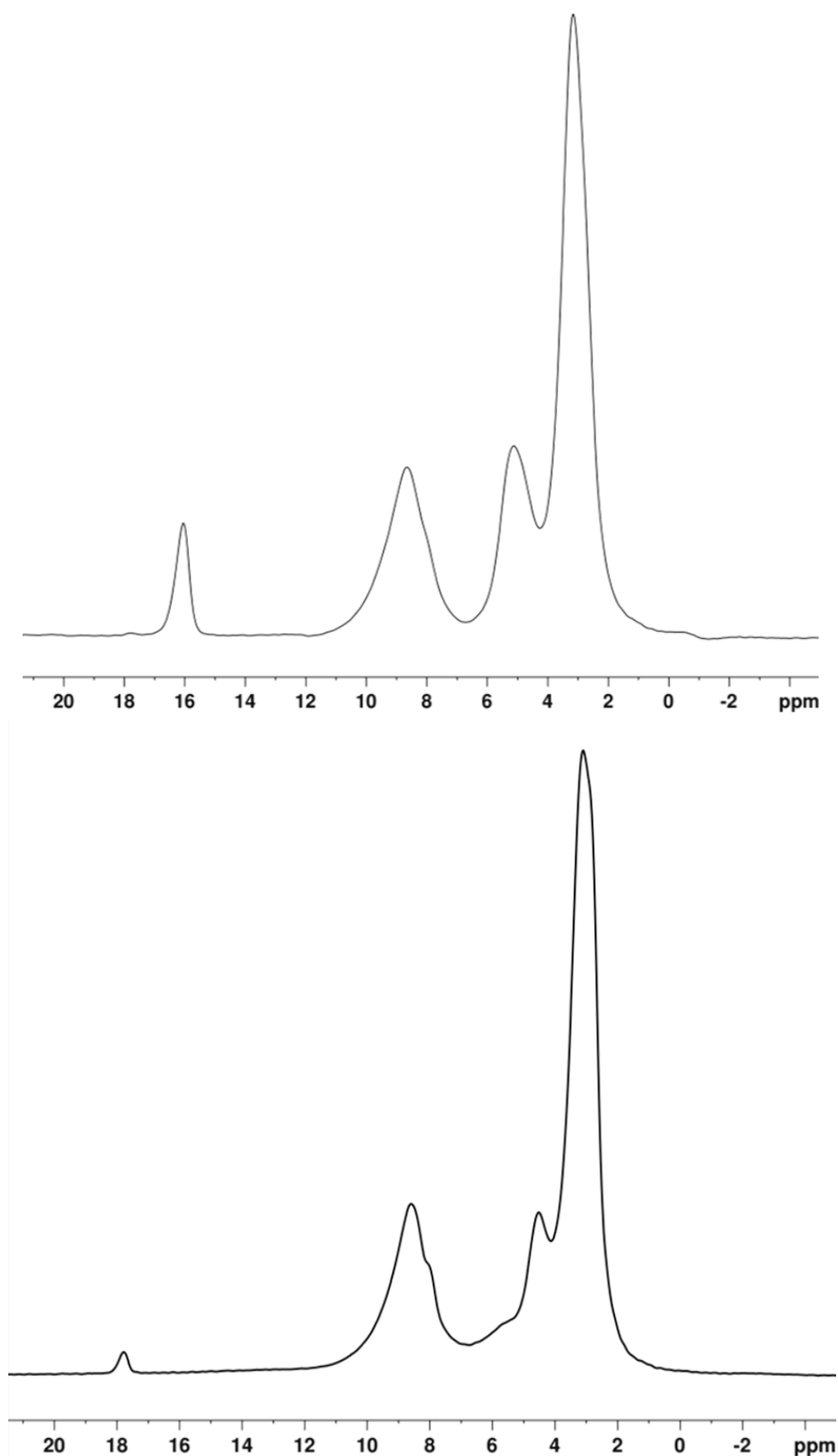


Abbildung S4. ^1H MAS (magic angle spinning) Festkörper-NMR-Spektren von der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (oben) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (unten) aufgenommen bei 20 kHz. Da es sich hierbei um paramagnetische Verbindungen handelt, kommt es zu chemischen Verschiebungen und Überlagerungen der Signale.^{131,136}

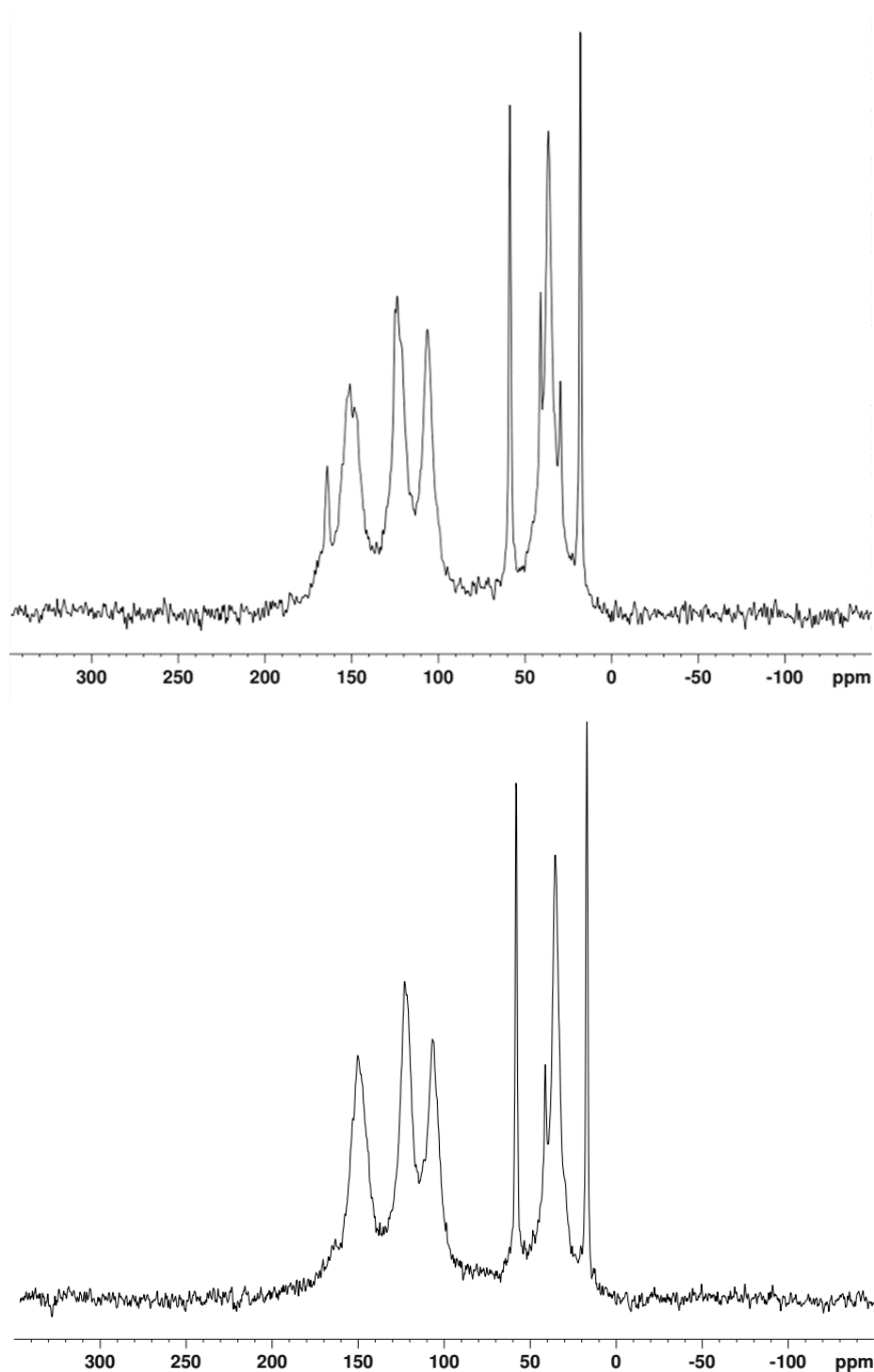


Abbildung S5. ^{13}C MAS (magic angle spinning) Festkörper-NMR-Spektren von der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (oben) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}\cdot)(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}\cdot x\text{DMF}$ (unten) aufgenommen bei 10 kHz. Da es sich hierbei um paramagnetische Verbindungen handelt, kommt es zu chemischen Verschiebungen und Überlagerungen der Signale.^{131,136}

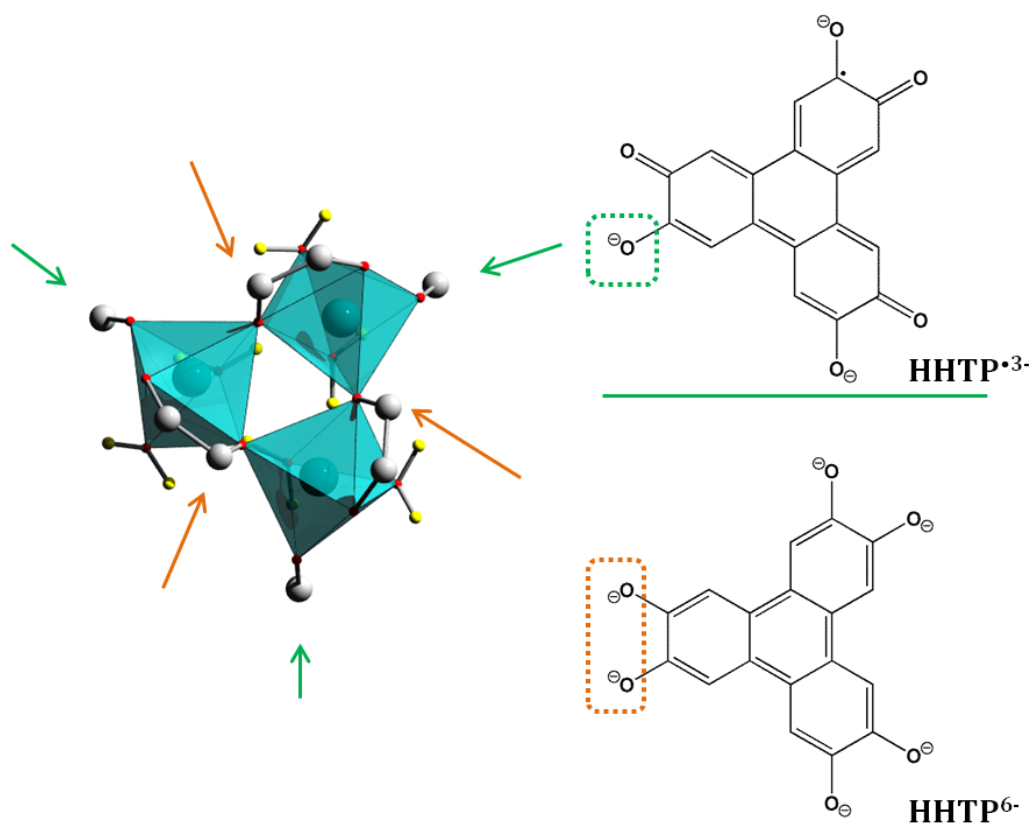


Abbildung S6. Darstellung der anorganischen Baueinheit aus dem Strukturmodell von der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (links). Zur Veranschaulichung der Strukturbeschreibung sind rechts die Linkermoleküle (HHTP^{6-} mit orange und HHTP^{3-} mit grün gekennzeichnet) dargestellt. Die Pfeile zeigen auf die Positionen der koordinierenden Sauerstoffatome der jeweiligen Linkermoleküle.

Die anorganische Baueinheit der Verbindung $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_6]$ besteht aus jeweils drei *cis*-eckenverknüpften AlO_6 -Polyedern, die eine trimere Baueinheit bilden. In der Struktur sind alle anorganischen trimeren Baueinheiten gleich. Jeweils drei HHTP^{6-} -Linkermoleküle koordinieren mit den vicinalen Sauerstoffatomen an je zwei AlO_6 -Polyeder der trimeren Einheit. Die HHTP^{3-} -Linkermoleküle koordinieren mit nur jeweils einem Sauerstoffatom an jeweils einem AlO_6 -Polyeder. Die Koordinationssphäre der AlO_6 -Polyeder wird mit jeweils zwei koordinierenden Wassermolekülen komplettiert.

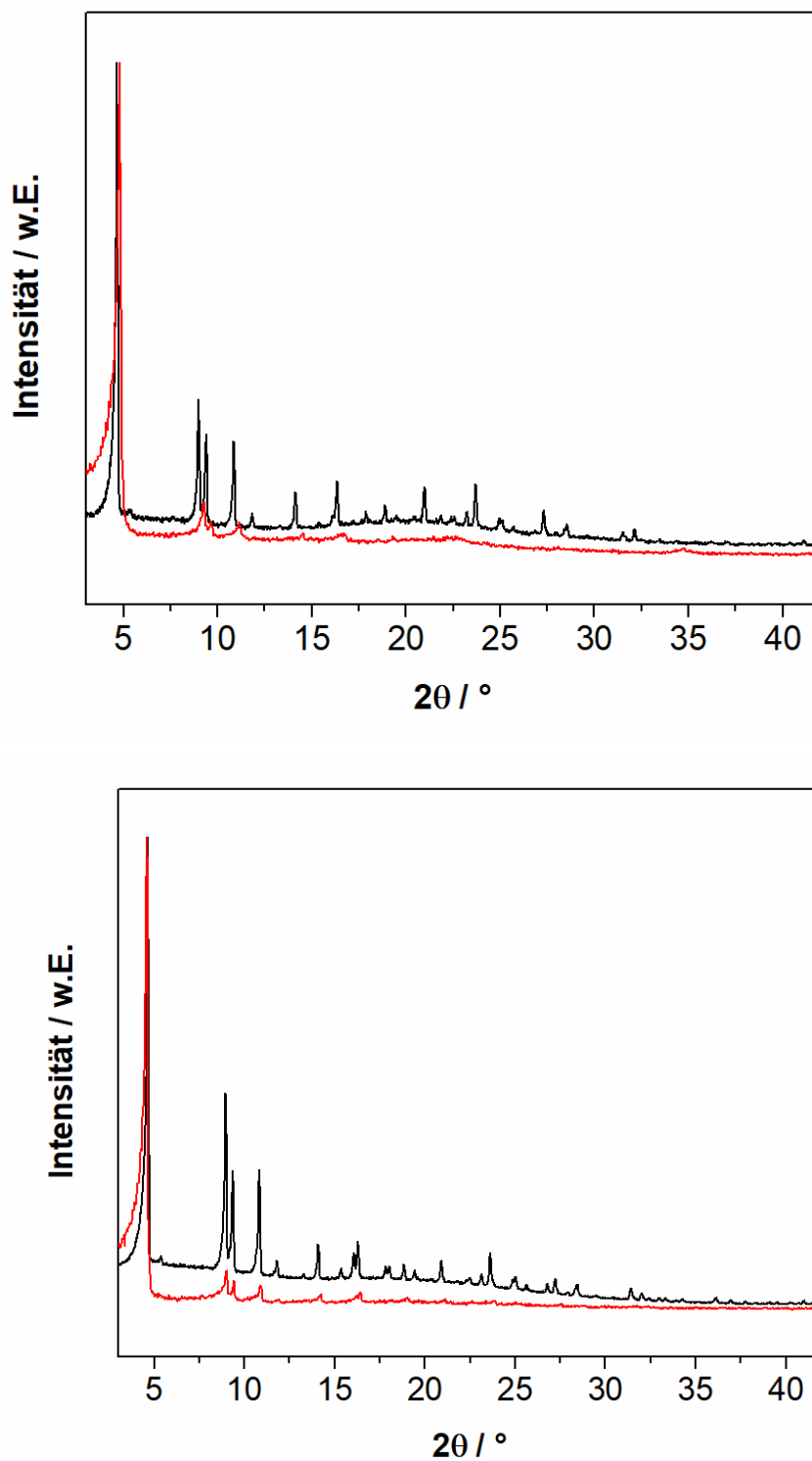


Abbildung S7. Pulverdiffraktogramme von $[\text{Al}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1): vor (schwarz) und nach (rot) einer Sorptionsmessung (oben) und $[\text{Ga}_3(\text{HHTP})(\text{HHTP}^*)(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1): vor (schwarz) und nach (rot) einer Sorptionsmessung (unten).

Anhang 3

Supporting Information

Four new Al-based microporous metal-organic framework compounds with MIL-53-type structure using functionalized extended linker molecules

Selda Halis^a, Nele Reimer^a, Arne Klinkebiel^b, Ulrich Lüning^b and Norbert Stock^a

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany

^bOtto Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel, Germany

1. Synthesis of functionalized linker molecules
2. IR spectroscopy
3. Powder X-Ray diffraction patterns of compounds 1, 2, 3 and 4 after N₂-sorption measurements
4. CO₂-, H₂- and CH₄-sorption measurements of 1, 2, 3 and 4
5. CO₂-adsorption isotherms (at 298 K, 303 K, 308 K) of compounds 1 and 4
6. Structural model of compounds 2, 3 and 4
7. PXRD pattern of the activated compounds 1 and 4
8. Pawley-Fit of [Al(OH)(NDC-NO₂)₂] after activation and the lattice parameters
9. Structural model of the activated compound 1

1. Synthesis of functionalized linker molecules

General

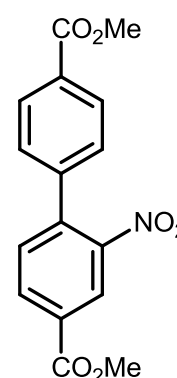
Dimethyl biphenyl-4,4'-dicarboxylate was purchased from Sigma-Aldrich Chemicals Co., palladium on activated charcoal was bought from Alfa Aesar GmbH & Co. KG.

NMR spectra were recorded on Bruker DRX 500 or AV 600 instruments. Assignments are supported by COSY, HSQC, and HMBC. Even when obtained by DEPT, the type of ^{13}C signal is always listed as singlet, doublet, etc. All chemical shifts are referenced to the residual proton or carbon signal of the solvent.

EI/CI mass spectra were recorded with a Finnigan MAT 8200 or MAT 8230.

Dimethyl 2-nitro-biphenyl-4,4'-dicarboxylate ((CH₃)₂BPDC-NO₂, 5)^[1]

A solution of 5.00 g (18.5 mmol) of dimethyl biphenyl-4,4'-dicarboxylate in 50 mL of conc. sulfuric acid was cooled to 5 °C and carefully treated with a cold mixture of 3 mL of 55 % nitric acid and 4 mL of conc. sulfuric acid, so that the temperature did not exceed 10 °C. After complete addition, the mixture was stirred at room temp. for 24 h. The yellow solution was diluted with 150 mL of ice water and additional 50 mL of a sat. solution of sodium chloride, followed by extraction with 3 x 100 mL of chloroform. The extract was washed with 100 mL of a sat. solution of sodium hydrogen carbonate, dried over anhydrous magnesium sulfate, and the solvent was removed in vacuo.



The crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethyl acetate, 2:1, $R_f = 0.50$) to separate the desired product from the dinitrated compound ($R_f = 0.32$). A colourless solid (4.67 g, 80 %) was obtained.

Melting point: 99 – 100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.56$ (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-*H*-3), 8.23 (dd, $J = 1.7$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-*H*-5), 8.12 (m_c (d), $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar'-*H*-2,6), 7.55 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-*H*-6), 7.41 (m_c (d), $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar'-*H*-3,5), 4.00 (s, 3H, Ar-CO₂CH₃), 3.95 (s, 3H, Ar'-CO₂CH₃) ppm.

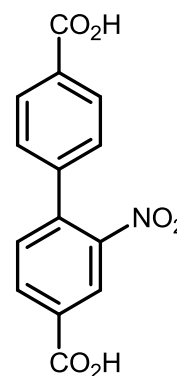
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.45$ (s, Ar'-CO₂Me), 164.71 (s, Ar-CO₂Me), 148.98 (s, Ar-C-NO₂), 141.07 (s, Ar'-C-1), 139.49 (s, Ar-C-1), 133.10 (d, Ar-C-5), 132.09 (d, Ar-C-6), 131.06 (Ar'-C-2,6), 130.52 (s, Ar-C-4), 130.05 (s, Ar'-C-4), 127.88 (d, Ar'-C-3,5), 125.49 (d, Ar-C-3), 52.86 (q, Ar'-CO₂CH₃), 52.32 (q, Ar-CO₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (27) $[\text{M}]^+$, 287 (100) $[\text{M} - 2\text{CH}_3 + 2\text{H}]^+$, 284 (74) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{O}]^+$, 228 (59) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]^+$.

MS (CI, pos., isobutane): m/z (%) = 316 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

2-Nitrobiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H₂BPDC-NO₂, 6)^[2]

A suspension of 8.86 g (8.50 mmol) of dimethyl 2-nitrobiphenyl-4,4'-dicarboxylate (**5**) in 55 mL of dry THF and 55 mL of an aqueous solution of potassium hydroxide (1 M) was stirred at room temp. for 24 h. The THF was distilled off under reduced pressure and the aqueous residue was acidified with hydrochloric acid (6 M). The precipitate was filtered off and dried in high vacuum to give 2.34 g (8.15 mmol, 96 %) of a colourless solid.



Melting point: > 300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.41 (s, 2H, CO₂H), 8.47 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz, Ar-*H*-3), 8.28 (dd, 1H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.0 Hz, Ar-*H*-5), 8.03 (m_c (d), 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar'-*H*-2,6), 7.72 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-*H*-6), 7.52 (m_c (d), 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar'-*H*-3,5) ppm.

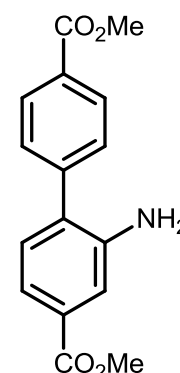
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 167.30 (s, Ar'-CO₂H), 165.73 (s, Ar-CO₂H), 148.94 (s, Ar-C-NO₂), 141.13 (s, Ar'-C-1), 138.74 (s, Ar-C-1), 133.75 (d, Ar-C-5), 132.99 (d, Ar-C-6), 132.27 (s, Ar-C-4), 131.38 (s, Ar'-C-4), 130.13 (d, Ar'-C-2,6), 128.56 (d, Ar'-C-3,5), 125.49 (d, Ar-C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 287 (24) [M]⁺, 259 (100) [M - CO]⁺, 214 (56) [M - CO - CO₂H]⁺, 151 (56) [M - 2CO₂H - NO₂]⁺.

MS (CI, pos., isobutane): *m/z* (%) = 288 (100) [M + H]⁺.

Dimethyl 2-aminobiphenyl-4,4'-dicarboxylate ((CH₃)₂BPDC-NH₂, 7)^[1]

A solution of 500 mg (1.59 mmol) of dimethyl 2-nitrobiphenyl-4,4'-dicarboxylate (**5**) in 10 mL of dry THF was treated with 160 mg of palladium on activated charcoal (10 %) and stirred for 24 h at room temp. under a hydrogen atmosphere (1 bar, TLC-control, silica gel, cyclohexane/ethyl acetate, 1:1, R_f = 0.67). The catalyst was filtered off using celite and the solvent was removed in vacuo to give 446 mg (1.58 mmol, 99 %) of a colourless solid.



Melting point: 172 – 173 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (m_c (d), *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar'-*H*-3,5), 7.55 (m_c (d), *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar'-*H*-2,6), 7.48 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 7.9 Hz, 1H, Ar-*H*-5), 7.45 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 7.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, Ar-*H*-6), 3.95 (s, 3H, Ar'-CO₂CH₃), 3.91 (s, 3H, Ar-CO₂CH₃), 3.88 (s, 2H, NH₂) ppm.

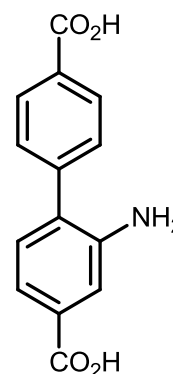
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.99 (s, Ar-CO₂Me), 166.72 (s, Ar'-CO₂Me), 143.52 (s, Ar-C-NH₂), 143.36 (s, Ar'-C-1), 130.72 (s, Ar-C-4), 130.47 (s, Ar'-C-4), 130.32 (d, Ar-C-6), 130.21 (d, Ar'-C-2,6), 129.49 (s, Ar-C-1), 128.85 (d, Ar'-C-3,5), 119.69 (d, Ar-C-5), 116.66 (d, Ar-C-3), 52.20 (q, CH₃), 52.11 (q, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 285 (100) [M]⁺.

MS (CI, pos., isobutan): *m/z* (%) = 286 (100) [M + H]⁺.

2-Aminobiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (H₂BPDC-NH₂, 8)^[3]

A suspension of 296 mg (1.04 mmol) of dimethyl 2-aminobiphenyl-4,4'-dicarboxylate (**7**) in 6.5 mL of dry THF and 5.6 mL of an aqueous solution of potassium hydroxide (1 M) was stirred at room temp. for 24 h. THF was distilled off under reduced pressure and the residue was acidified with hydrochloric acid (6 M). The precipitate was filtered off and dried in high vacuum to give 247 mg (1.02 mmol, 98 %) of a colourless solid.



Melting point: > 300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.04 (m_c (d), 2H, J = 8.4 Hz, Ar'-H-3,5), 7.66 (s, 1H, Ar-H-3), 7.63 (m_c (d), 2H, J = 8.4 Hz, Ar'-H-2,6), 7.48 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H-5), 7.28 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H-6) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 167.51 (s, Ar'-CO₂H), 167.48 (s, Ar-CO₂H), 142.74 (s, Ar-C-NH₂), 140.65 (s, Ar'-C-1), 132.40 (s, Ar-C-1), 131.67 (s, Ar-C-4), 131.20 (d, Ar-C-6), 130.41 (s, Ar'-C-4), 130.24 (d, Ar'-C-3,5), 129.41 (d, Ar'-C-2,6), 121.60 (d, Ar-C-5), 119.36 (d, Ar-C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 257 (100) [M]⁺.

MS (CI, pos., isobutane): m/z (%) = 258 (100) [M + H]⁺.

2. IR spectroscopy^[4]

In the IR spectrum of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-(\text{NO}_2)_2)]\cdot\text{DMF}$ **1** (black), the asymmetric and symmetric vibrations and of the coordinating carboxylate groups are observed at 1602 and 1439 cm^{-1} (**Fig. S1**, top). The asymmetric and symmetric N-O stretching vibrations of the NO_2 groups are located at 1530 and 1347 cm^{-1} ; the C-N stretching vibration is of weak intensity and occurs at 896 cm^{-1} . The IR spectrum of the as-synthesized compound **1** (black) reveals a band at 1674 cm^{-1} which is assigned to the CO stretching vibration of the residual DMF molecules within the pores. After activation at $180\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuo, the bands that are due to the presence of DMF disappear (blue).

In the IR spectrum of the as-synthesized compound **2** (black), the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the coordinating carboxylate groups are observed at 1605 and 1431 cm^{-1} (**Fig. S1**, bottom). The DMF containing compound **2** reveals a band at 1665 cm^{-1} , which can be attributed to the stretching vibration of the carbonyl groups of residual DMF molecules in the pores. The characteristic N-O stretching vibrations of the nitro groups are observed at 1535 and 1358 cm^{-1} ; the weak C-N stretching vibration results in a band at 835 cm^{-1} . Furthermore, the as-synthesized compound **2** shows a small broad band at 3379 cm^{-1} , which indicates the presence of water molecules within the pores. After activation at $180\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuo, the activated compound (blue spectrum) exhibits no bands that can be assigned to DMF or water molecules. This proves the full removal of the guest molecules from the pores.

In the IR spectrum of the as-synthesized compound **3**, the bands at 1599 and 1496 cm^{-1} indicate the presence of coordinating carboxylate groups (**Fig. S2**, top). In addition, the as-synthesized compound **3** reveals a band at 1662 cm^{-1} , which can be attributed to the stretching vibration of the carbonyl groups of DMF molecules in the pores. Due to the presence of the NH_2 group and water molecules, broad bands are observed between 3671 and 3064 cm^{-1} . The weak signals at 1280 cm^{-1} and 1192 cm^{-1} can be attributed to the C-N stretching vibration. In the spectrum of the activated compound (blue), the characteristic bands of DMF disappear after removal of guest molecules by activation at $180\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuo.

The IR spectrum of the as-synthesized sample **4** shows the two characteristic bands at 1607 and 1478 cm^{-1} for the asymmetric and symmetric C-O stretching vibrations of the coordinating carboxylate groups (**Fig. S2**, bottom). The C=O stretching vibration of DMF is observed at 1667 cm^{-1} . The preservation of the sulfone groups is demonstrated by the bands at 1300 and 1137 cm^{-1} , which are due to the asymmetric and symmetric stretching vibrations. The band at 586 cm^{-1} can be assigned to the scissor vibration of the SO_2 -group. The bands of the sulfone groups are still present in the spectrum of the activated compound and the band of the DMF is absent indicating a total removal of all DMF molecules during the activation process.

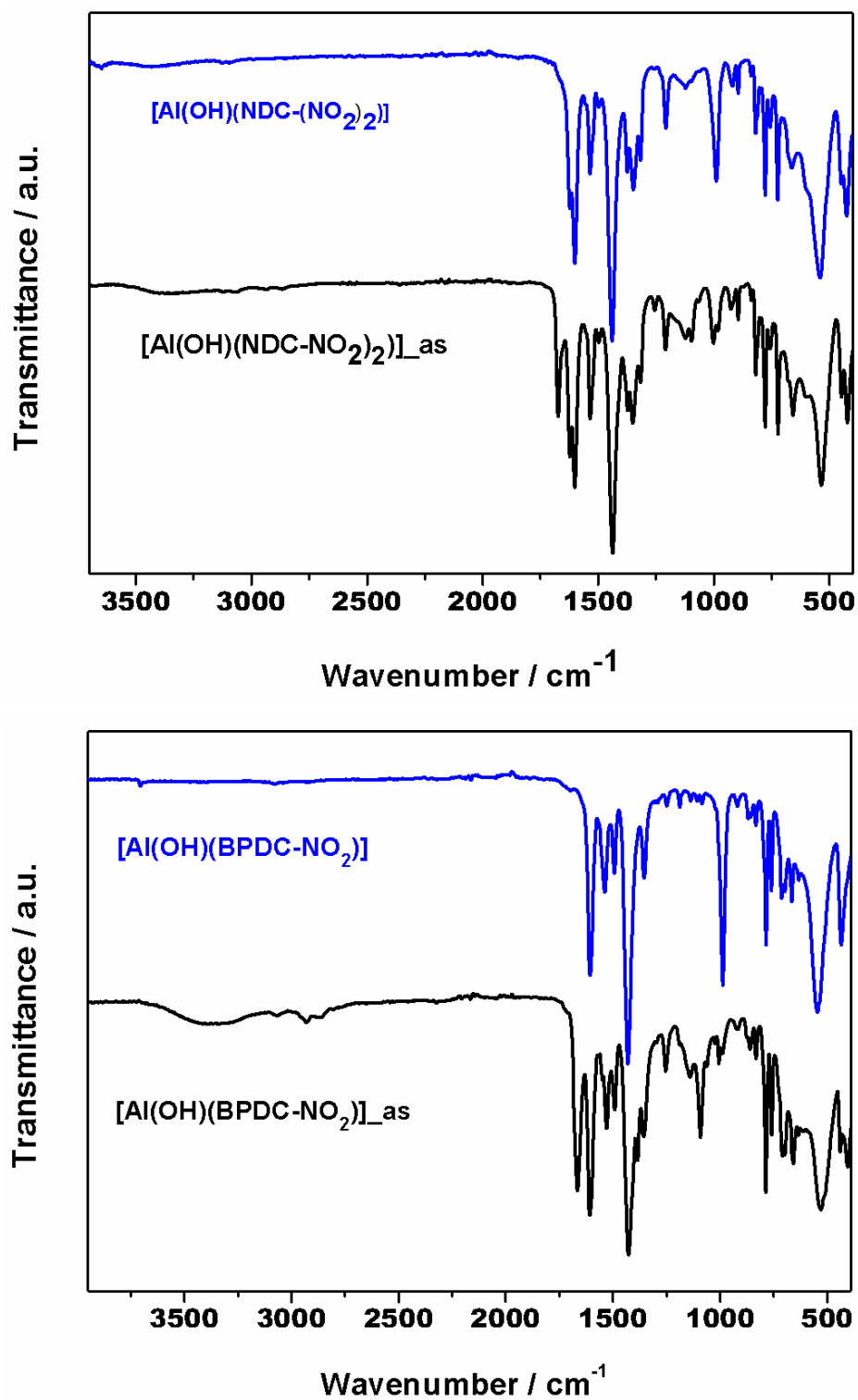


Fig. S1. Top: IR spectra of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)]·DMF (1) (black) and activated [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (blue). Bottom: IR spectra of [Al(OH)(BPDC-NO₂)]·1.7DMF·0.8H₂O (2) (black) and activated [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (blue).

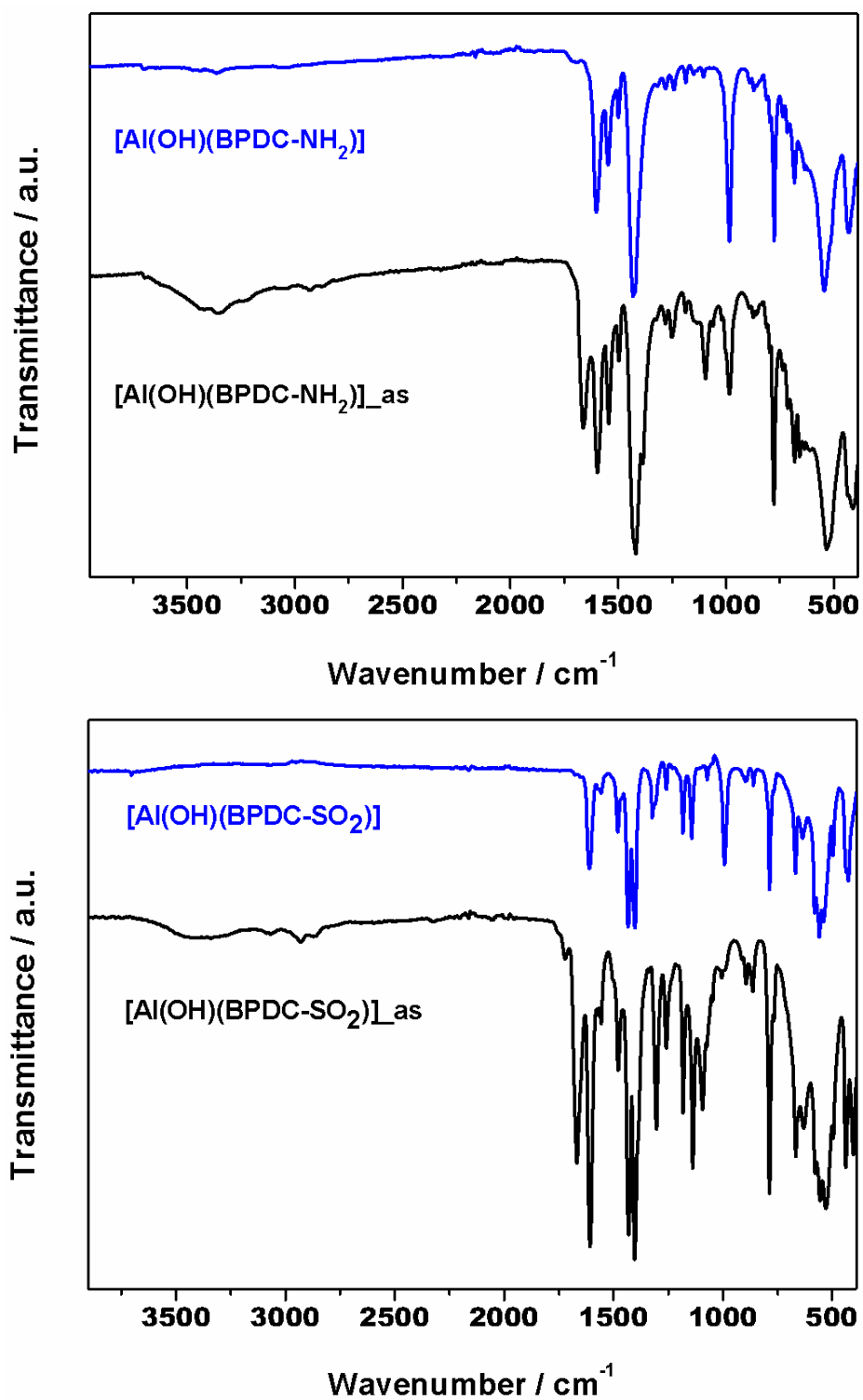


Fig. S2. Top: IR spectra of [Al(OH)(BPDC-NH₂)]·1.7DMF·H₂O (**3**) (red) and activated [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (blue); Bottom: IR spectra of [Al(OH)(BPDC-SO₂)]·2.5DMF (**4**) (black) and activated [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (blue).

3. Powder X-Ray diffraction patterns of compounds 1, 2, 3 and 4 after N₂-sorption measurements

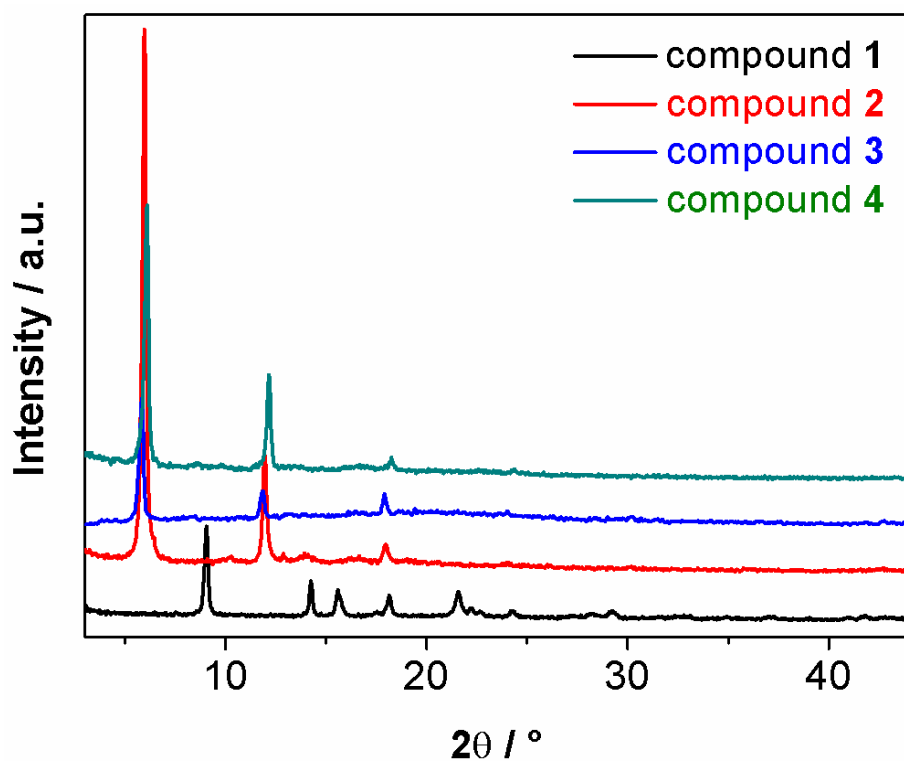


Fig. S3. PXRD patterns of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) (black), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (2) (red), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (3) (blue) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4) (green) after N₂-sorption measurements.

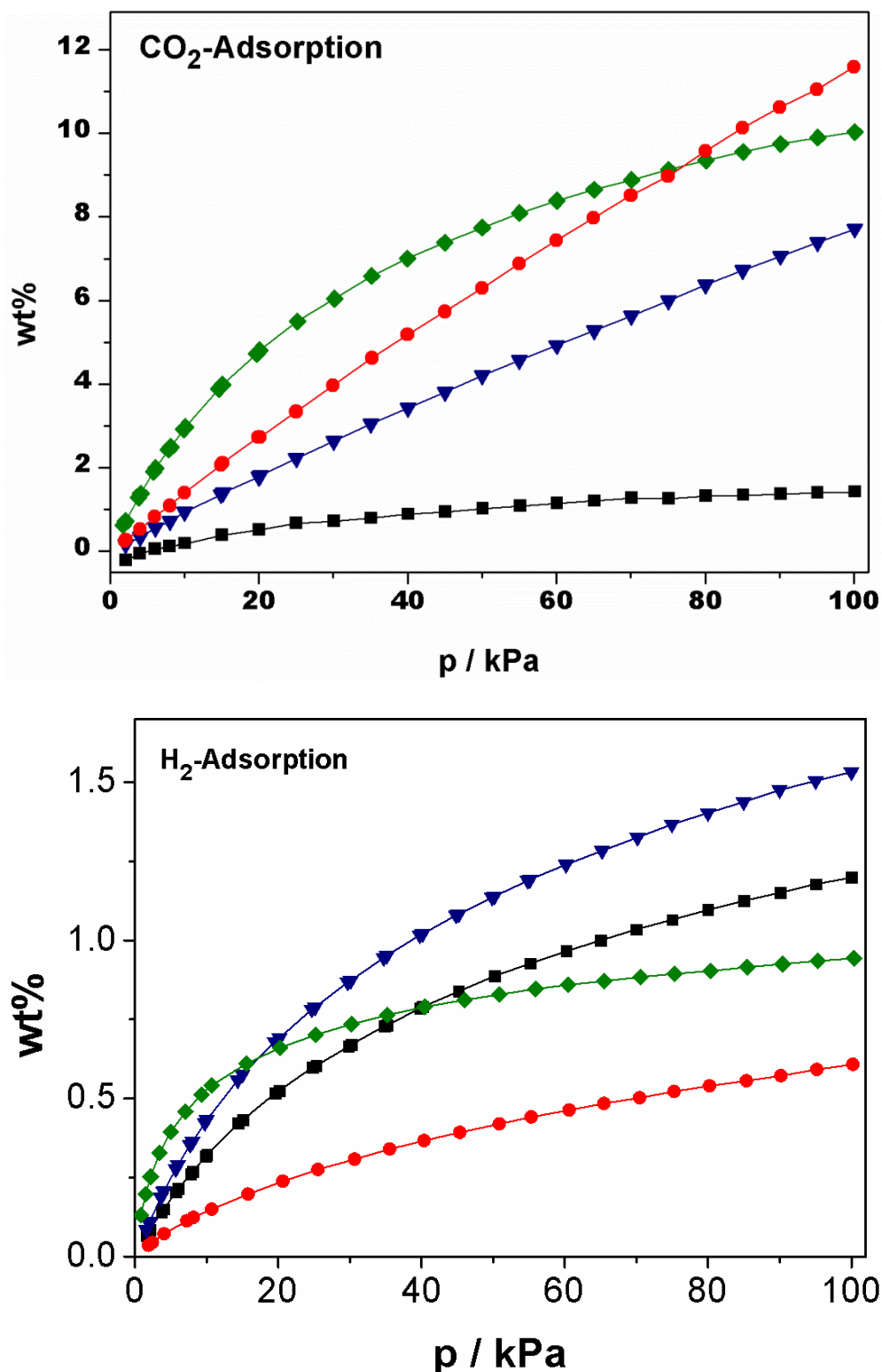
4. CO₂-, H₂- and CH₄-sorption measurements of 1, 2, 3 and 4

Fig. S4. Sorption isotherms of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) (olive, diamonds), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (2) (blue, triangles), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (3) (black, squares) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4) (red, circles) towards CO₂ (top) and H₂ (bottom); compounds 2 (blue) and 3 (black) were activated at 180 °C for 16 h and 1 (olive) and 4 (red) at 250 °C for 16 h. The CO₂- and H₂-adsorption measurements were performed at 298 K and 77 K, respectively.

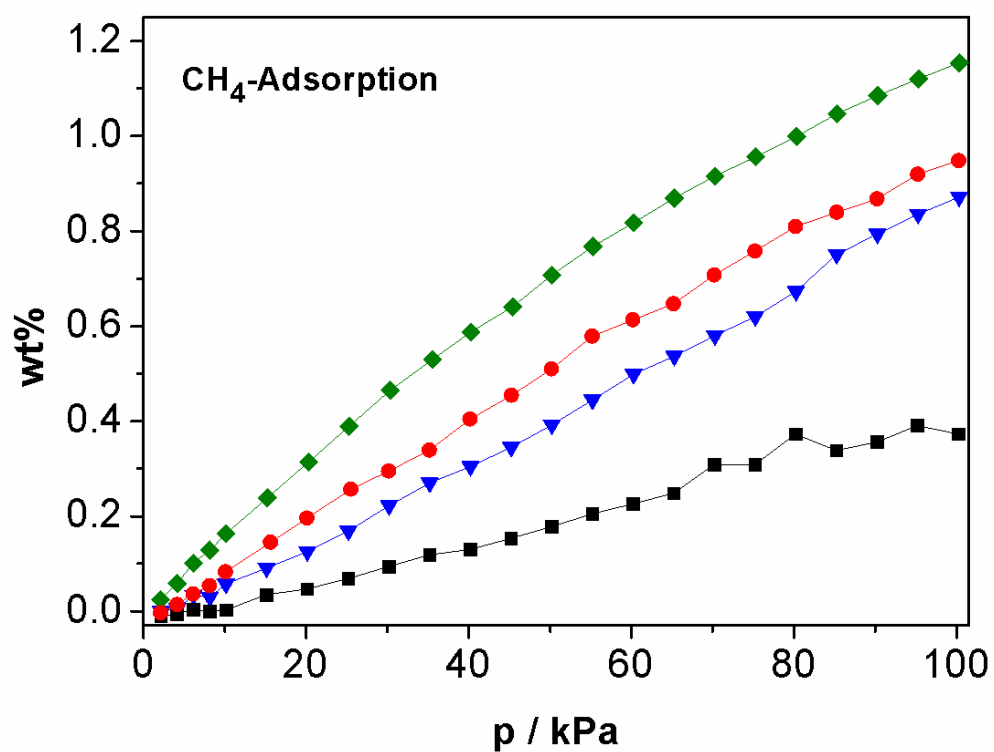


Fig. S5. CH₄-Sorption isotherms of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (**1**) (olive, diamonds), [Al(OH)(BPDC-NO₂)] (**2**) (blue, triangles), [Al(OH)(BPDC-NH₂)] (**3**) (black, squares) and [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (**4**) (red, circles); compounds **2** (blue), **3** (black) were activated at 180 °C for 16 h and **1** (olive), **4** (red) at 250 °C for 16 h. The CH₄-adsorption measurements were performed at 298 K.

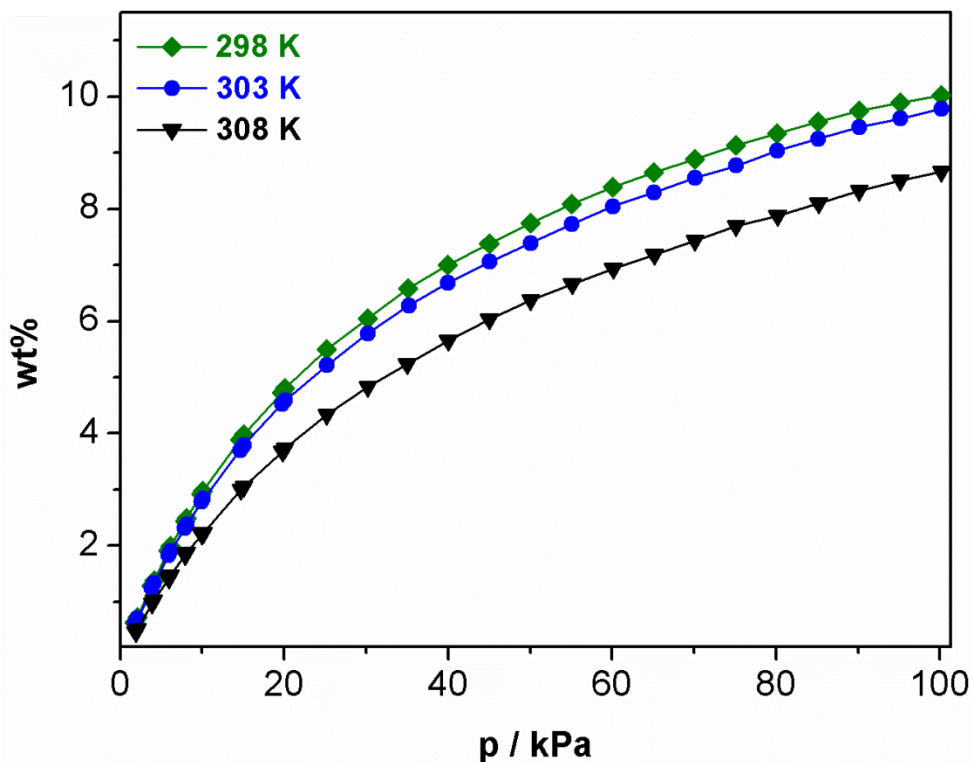
5. CO₂-adsorption isotherms (at 298 K, 303 K, 308 K) of compounds 1 and 4

Fig. S6. CO₂-adsorption isotherms of [Al(OH)(NDC-(NO₂)₂)] (1) performed at 298 K (olive, diamonds), 303 K (blue, circles) and 308 K (black, triangles), respectively. The compound was activated at 250 °C for 16h.

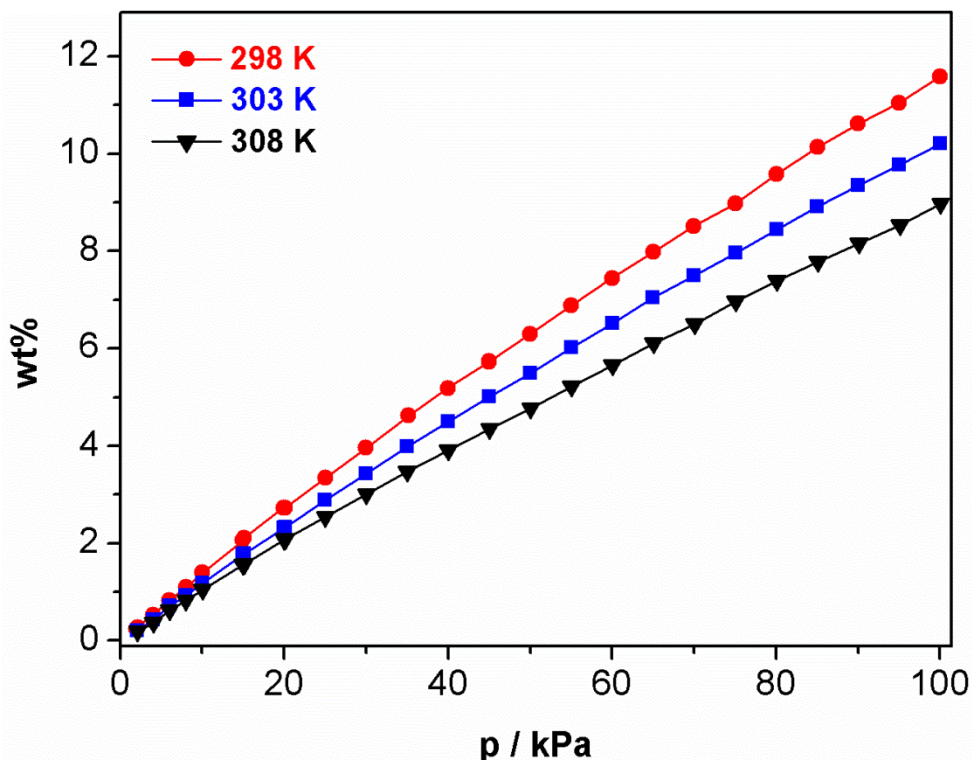


Fig. S7. CO₂-adsorption isotherms of [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4) measured at 298 K (red, circles), 303 K (blue, squares) and 308 K (black, triangles), respectively. The compound was activated at 250 °C for 16h.

6. Structural model of compounds 2, 3 and 4

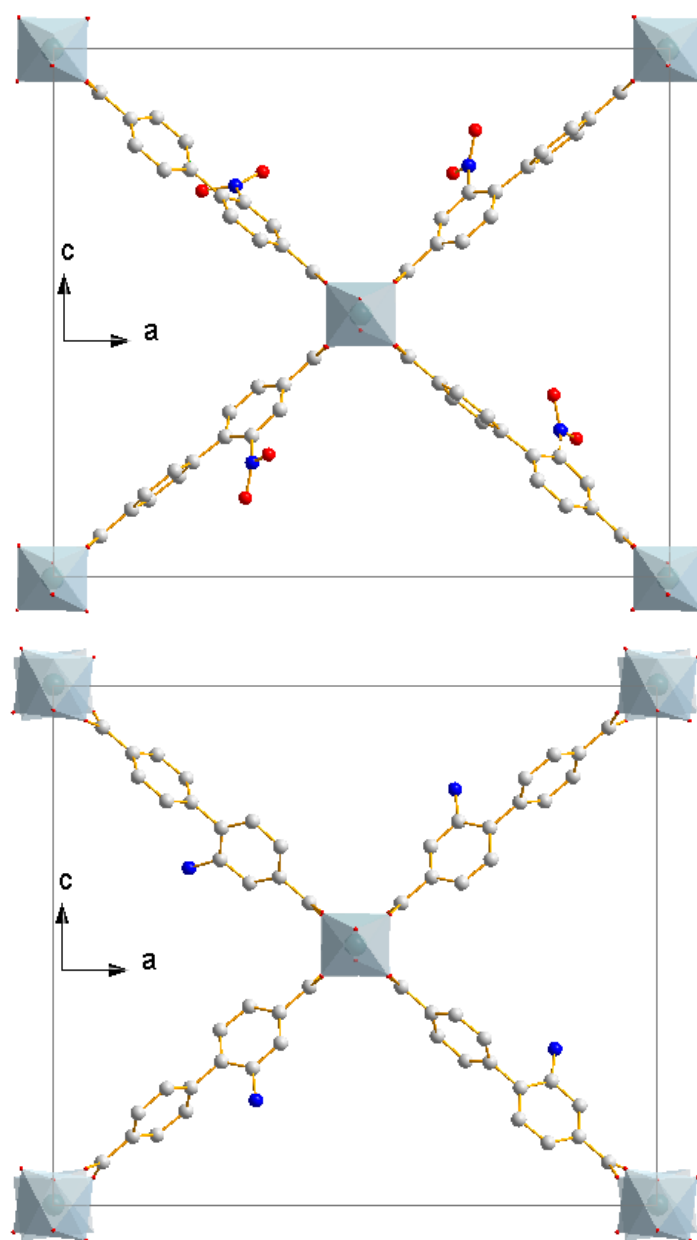


Fig. S8. Structural model of $[Al(OH)(BPDC-NO_2)]$ (2) (top) and $[Al(OH)(BPDC-NH_2)]$ (3) (bottom).

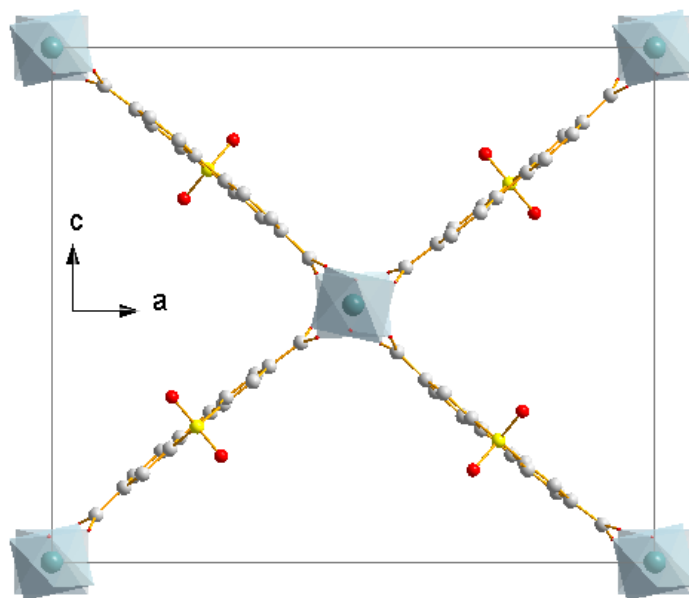


Fig. S9. Structural model of [Al(OH)(BPDC-SO₂)] (4).

7. PXRD pattern of the activated compound 4

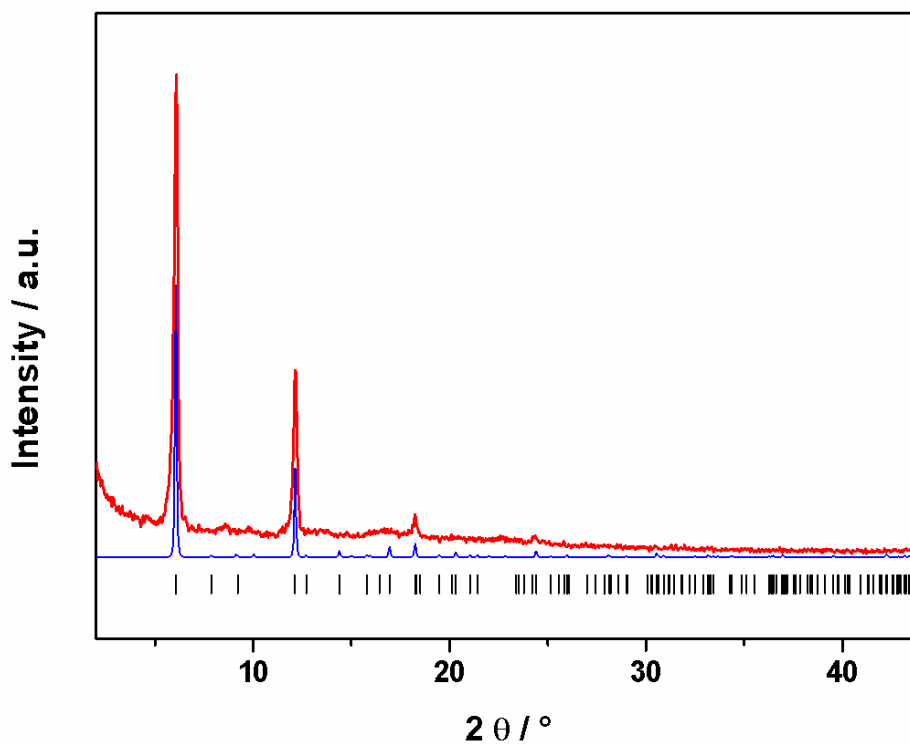


Fig. S10. PXRD pattern of the activated compound 4 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC}-\text{SO}_2)]$) (red); calculated PXRD pattern of 4 (blue); with the ticks marking the allowed Bragg positions (black).

8. Pawley-Fit of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-\text{NO}_2)_2]$ after activation and the lattice parameters

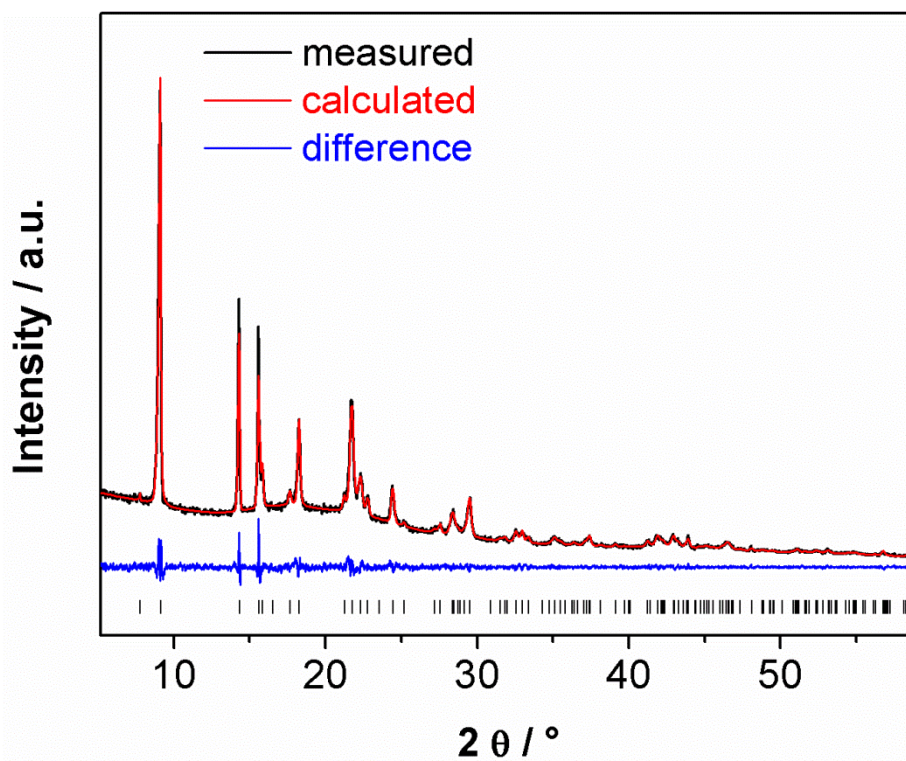
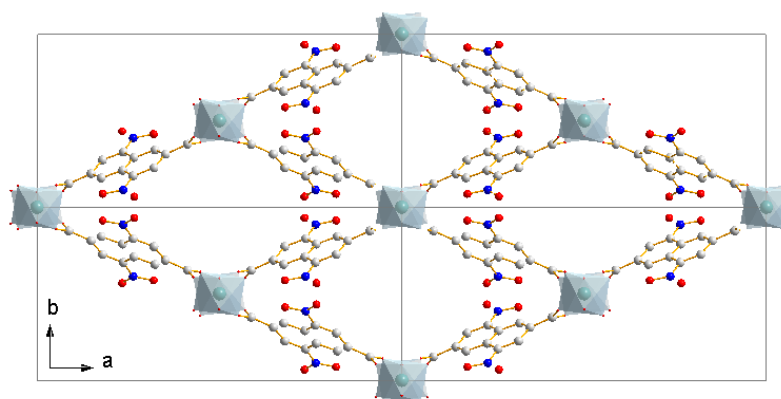
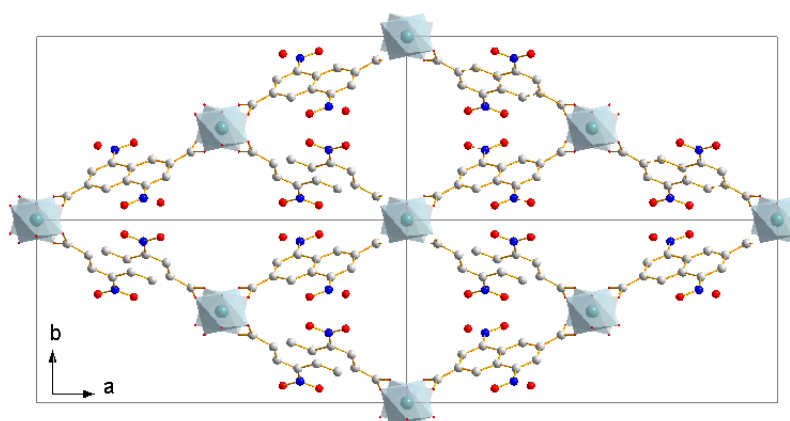


Fig. S11 Pawley-Fit of $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-\text{NO}_2)_2]$ (1) after activation.

Table S11

Lattice parameters of the activated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-\text{NO}_2)_2]$ and the as synthesized compound 1 as obtained from the Pawley fit.

	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-\text{NO}_2)_2]$	activ. $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC}-\text{NO}_2)_2]$
$a/\text{\AA}$	23.654(3)	22.678(1)
$b/\text{\AA}$	11.176(2)	10.727(1)
$c/\text{\AA}$	6.592(1)	6.5481(7)
$\beta/^\circ$	107.64(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	1660.8(5)	1593.0(2)
r_{wp}	4.0	4.2

9. Structural model of the activated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NDC-NO}_2)_2]$ **Fig. S12** Structural model of the activated compound 1.**Fig. S13** Structural model of the as synthesized compound 1 for comparison.**Literature**

- [1] V. K. Olkhovik, A. A. Pap, V. A. Vasilevskii, N. A. Galinovskii, S. N. Tereshko, *Russ. J. Org. Chem.* 2008, 44, 1172–1179.
- [2] B. Vercelli, G. Zotti, A. Berlin, M. Pasini, M. Natali, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 8645.
- [3] R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, *Angew. Chem.* 2010, 122, 4702–4706; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 4598–4602.
- [4] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Ed.; Wiley & Sons: West Sussex, U.K., 2004.

Curriculum Vitae

Selda Halis

Persönliche Daten

Geburtsdatum 13. Januar 1985
Geburtsort Itzehoe, Schleswig-Holstein
Staatsangehörigkeit deutsch

Wissenschaftlicher Werdegang

Sept. 2011 – Juni 2017 Promotion im Institut für Anorganische Chemie bei Prof. Dr. Norbert Stock an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Thema der Dissertation: *„Neue aluminium- und galliumhaltige Komplexe und Metallorganische Gerüstverbindungen: Synthese - Struktur – Eigenschaften“*

Okt. 2005 – Juni 2011 Diplomstudiengang Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit Abschluss als Diplom-Chemikerin, Diplomarbeit bei Prof. Dr. Norbert Stock
Thema der Diplomarbeit: *„Synthese funktionalisierter Naphthalindicarbonsäuren und deren Umsetzung zu metallorganischen Gerüstverbindungen“*

Aug. 1995 - Mai 2005 Gymnasium Kaiser-Karl-Schule, Itzehoe

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig- mit Ausnahme der wissenschaftlichen Beratung durch meinen Doktorvater Herrn Prof. Stock – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Teile dieser Arbeit wurden in den genannten Journalen als wissenschaftliche Beiträge veröffentlicht. Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist.

Kiel, Juni 2017

Selda Halis