

Poröse anorganisch-organische Hybridmaterialien mit Schaltfunktion

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

vorgelegt von
Antje Modrow

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

Mai 2012

Referent/in: Prof. Dr. Norbert Stock

Koreferent: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Juni 2012

Zum Druck genehmigt: Kiel, 7.06.12 Prof. Dr. Lutz Kipp

Der Dekan

Meiner Familie

„Ausdauer wird früher oder später belohnt, meistens aber später“

Wilhelm Busch

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Personen bedanken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinen Doktorvater Prof. Dr. Norbert Stock für die Bereitstellung des interessanten Themas, die vielen Diskussionen, Ideen und Denkanstöße sowie das immer offene Ohr bei Problemen und Fragen.

Herrn Prof. Dr. Christian Näther und Inke Jess danke ich für die Durchführung der Datensammlung an Einkristallen.

Frau Dr. Angela Puls danke ich für die vielen Antworten auf meine Fragen, erst bezüglich des Dr-Themas und schließlich bezüglich der Sorptionsanlage.

Für die vielen gemeinsamen Stunden in unserem Labor danke ich Frau Dr. Corinna Schmidt!
Du warst eine tolle Laborpartnerin!

Bei Herrn Mark Feyand möchte ich mich für die Unterstützung beim Lösen und Verfeinern meiner Einkristallstrukturdaten bedanken.

Ein großer Dank gilt natürlich auch meinen Kollegen. Danke für die viele Unterstützung, die Diskussionsbereitschaft und den täglichen Spaß bei der Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei

dem Korreferenten.

Frau Uschi Cornelissen und Frau Stephanie Pehlke für die Durchführung der IR- und Raman-Messungen sowie den Elementaranalysen. Außerdem für die herzliche Aufnahme während meiner diversen UV/Vis-Messsessions bei denen ich oft mit Tee und Kuchen versorgt wurde – danke!

Frau Britta Bahn für die Seele des Arbeitskreises. Danke, dass wir immer zu Dir kommen dürfen und Du ein offenes Ohr für alles hast!

den Mitarbeitern der Werkstatt für jegliche Unterstützung.

bei der NMR-Abteilung für die Durchführung sämtlicher Messungen.

den Sekretärinnen Frau Möller und Frau Sobotta.

Frau Dr. Alexandra Lieb für die gute Kooperation zwischen unseren Universitäten.

den Laboranten Christina Mletzeck, Jacqueline Pick und Cecile Benz, den F-Praktikanten Evelyn Wachholz, Christina Rutz, Junjuda Unruangsri, Tanja Simon, Julia Werner und Mirja Dunker sowie meinem Bachelorstudenten Achim Fölster.

Lars-Hendrik Schilling für die Hilfe bei diversen Abbildungen für meine Vorträge und Poster.

meiner „neuen“ Familie, den Modrows inklusive Feldmann. Ich möchte mich für die vielen schönen Stunden am Kirchplatz bedanken und dafür, dass man dort immer willkommen ist!

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Großmutter und meinem Bruder bedanken, dass sie sich alle meine Sorgen, aber auch Freuden während des Studiums und der Dr-Arbeit angehört haben. Danke, dass ihr mich ermutigt habt, immer einen Schritt nach dem nächsten zu gehen und euch mit mir über alle noch so kleinen Erfolge gefreut habt.

Natürlich darf ich meinen Mann Jan-Hendrik nicht vergessen. Was wäre ich ohne Dich? Das ganze Studium über, die Diplomarbeit, die Dr-Arbeit, immer hast mir eine starke Schulter zum Anlehnen gegeben! Wir haben alle schwierigen, traurigen und fröhlichen Zeiten durchlebt und ich hoffe, dass das auch in Zukunft so abwechslungsreich weiter geht, denn ich bin überzeugt, wir meistern auch das!

Weiterhin möchte ich mich bei allen bedanken, die hier namentlich nicht erwähnt wurden, mir aber während der ganzen Zeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

Poröse anorganisch-organische Hybridmaterialien mit Schaltfunktion

In der vorliegenden Arbeit wurde auf drei unterschiedlichen Synthesewegen die Einbringung photoschaltbarer Azobenzolderivate in anorganisch-organische Hybridverbindungen durchgeführt. Neben der Synthese und Charakterisierung der azofunktionalisierten Hybridverbindungen stand die Untersuchung der reversiblen *cis/trans* Isomerisierung mit Hinblick auf die Änderungen der Sorptionseigenschaften („Funktion durch Schalten“) im Mittelpunkt des Interesses. Im ersten Syntheseweg wurde die Adsorption von Azobenzolderivaten in HKUST-1 und Al-MIL-100 aus Lösung oder über die Gasphase verfolgt. Die *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppe konnte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie für eingelagertes Azobenzol und 3-Phenylazopyridin nachgewiesen werden. Eingelagertes 4-Phenylazopyridin zeigte keine *cis/trans* Isomerisierung in den UV/Vis-Spektren. Aufgrund der geringen Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit dem MOF-Gerüst konnten keine, über längere Zeit, stabile Wirt-Gast-Systeme erhalten werden. Durch den direkten Einbau des photoschaltbaren Linkermoleküls 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin (AzBIPY) im zweiten Syntheseweg wurden insgesamt sechs neue kristalline anorganisch-organische Hybridverbindungen synthetisiert und charakterisiert. Die interessanteste Verbindung ist sicherlich $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (Zn-CAU-5). Trotz interpenetrierender Gitter in dieser Struktur konnte unter Verwendung der UV/Vis-Spektroskopie reversible *cis/trans* Isomerisierung der in die Poren ragenden Azogruppen gezeigt werden. Diese Ergebnisse wurden mit Belichtungsexperimenten während Röntgenpulverbeugungsmessungen bestätigt. Der Einfluss der *cis/trans* Isomerisierung auf die Sorptionseigenschaften konnte allerdings nicht beobachtet werden. Um diesen Vorgang beobachten zu können, werden große Porenräume und nicht interpenetrierende Strukturen benötigt. Daher wurde im dritten Syntheseweg, zur Einbringung photoschaltbarer Azobenzolderivate, die post-synthetische Modifizierung von Cr-MIL-101-NH₂ untersucht. Cr-MIL-101-NH₂ wurde mit zwei verschiedenen Azobenzolderivaten umgesetzt: *p*-Phenylazobenzoylchlorid und 4-(Phenylazo)phenylisocyanat. In beiden Fällen konnte die erfolgreiche Modifizierung mittels IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die partiell reversible *cis/trans* Isomerisierung wurde in aufgenommenen UV/Vis-Spektren eindeutig beobachtet. Eine „Funktion durch Schalten“ der Verbindungen wurde durch Sorptionsmessungen mit CH₄ als Adsorptiv beobachtet.

Switchable, Porous Inorganic-Organic Hybrid Compounds

In the present study, three different synthesis routes were investigated for the introduction of photo switchable azobenzene derivatives in inorganic-organic hybrid compounds. In addition to the synthesis and characterization of the azo-functionalized hybrid compounds the focus was set on the reversible *cis/trans* isomerization and its influence on the sorption properties ("Function by Switching"). In the first synthetic route, the adsorption of azobenzene derivatives in HKUST-1 and Al-MIL-100 was followed from solution or via the gas phase. The *cis/trans* isomerization of the azo-group was detected by UV/Vis-spectroscopy of intercalated azobenzene and 3-phenylazopyridine. Intercalated 4-phenylazopyridine showed no *cis/trans* isomerization. Due to the weak interactions of the dye molecules with the MOF host no stable host-guest systems could be obtained. In the second synthetic route six new crystalline inorganic-organic hybrid compounds were synthesized and characterized by direct incorporation of the photo switchable linker molecule 3-azophenyl-4,4'-bipyridine (AzBIPY). Thus $[Zn_2(NDC)_2(AzBIPY)]$ (Zn-CAU-5) was identified as the most interesting compound. Despite the presence of interpenetrating networks reversible *cis/trans* isomerization of the azo-groups could be detected by UV/Vis-spectroscopy. These results were also confirmed by X-ray powder diffraction measurements. No influence of the *cis/trans* isomerization on the sorption properties could be observed. Large pores and non interpenetrating networks should improve the switching properties. Therefore, in the third synthesis route for introducing photo switchable azobenzene derivatives in MOFs the post-synthetic modification was investigated. The compound Cr-MIL-101-NH₂ was modified with two different functionalized azobenzene compounds: p-phenylazobenzoylchloride and 4-(phenylazo)phenylisocyanate and the Cr-MIL-101 derivatives Cr-MIL-101_{amide} and Cr-MIL-101_{urea} were obtained. In both cases, the successful modification was confirmed by IR- and NMR-spectroscopy. The partially reversible *cis/trans* isomerization was demonstrated by UV/Vis-spectroscopy. A "Function by Switching" of the compounds was observed by sorption measurements with CH₄ as an adsorbate.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Charakterisierungsmethoden..... | 4 |
| 2.1. | Röntgenographische Methoden..... | 6 |
| 2.1.1. | Röntgenbeugung an Einkristallen..... | 8 |
| 2.1.2. | Röntgenpulverbeugung | 12 |
| 2.2. | UV/Vis-Spektroskopie..... | 15 |
| 2.2.1. | Kubelka Munk Transformation..... | 17 |
| 2.3. | Gasadsorptionsmessung an porösen Materialien..... | 19 |
| 2.3.1. | Das BET-Modell..... | 20 |
| 2.3.2. | Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Theorie..... | 22 |
| 2.3.3. | Auswertung der Sorptionsmessung für mikroporöse Substanzen | 23 |
| 3 | Experimenteller Teil..... | 25 |
| 3.1. | Solvothermalsynthese | 25 |
| 3.2. | Synthese der Wirt-Gast Systeme | 27 |
| 3.2.1. | Adsorption aus Lösung M1 | 27 |
| 3.2.2. | Adsorption aus der Gasphase M2 | 28 |
| 3.3. | Post-synthetische Modifizierung | 29 |
| 4 | Hauptteil | 31 |
| 4.1 | Hintergrund..... | 31 |
| 4.1.1 | Azobenzol – das Standardbeispiel für Azo-Verbindungen..... | 32 |
| 4.1.2 | Anorganisch-organische Hybridverbindungen mit Azofunktionalität . | 37 |
| 4.1.3 | Beeinflussung von Sorptionseigenschaften poröser Verbindungen.. | 40 |
| 4.2 | Zielsetzung | 51 |
| 4.3 | Adsorption von Farbstoffen in poröser Wirtsmaterialien | 53 |
| 4.3.1 | Anorganisch-organische Hybridverbindungen | 53 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3.2 | Charakterisierung der Wirtverbindungen..... | 58 |
| 4.3.3 | Charakterisierung der Farbstoffmoleküle | 62 |
| 4.3.4 | Charakterisierung der Wirt-Gast Systeme..... | 65 |
| 4.3.5 | Funktion durch Schalten? | 78 |
| 4.4 | Direkter Einbau eines schaltbaren Linkermoleküls in MOFs..... | 90 |
| 4.4.1 | The first porous MOF with photo switchable linker molecules..... | 90 |
| 4.4.2 | Systematic investigation of porous inorganic-organic hybrid compounds with photo switchable properties | 97 |
| 4.4.3 | Verwendung eines Tetracarbonsäurelinkermoleküls und eines photo-schaltbaren Linkermoleküls zum Aufbau nicht interpenetrierender MOF Netzwerke. | 104 |
| 4.4.3.1 | [Zn ₂ (TCPB)(BIPY)] | 106 |
| 4.4.3.2 | Partieller und vollständiger Austausch von 4,4'-Bipyridin gegen 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin in [Zn ₂ (TCPB)(BIPY)]..... | 113 |
| 4.4.3.3 | [Zn ₂ (TCPB)(AzBIPY)(OCH ₃)] | 117 |
| 4.5 | Post-synthetische Modifizierung von MOFs mit funktionellen Gruppen | 120 |
| 4.5.1 | Introducing a photo switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH ₂ by covalent post-synthetic modification | 120 |
| 5 | Zusammenfassung | 128 |
| 6 | Ausblick..... | 139 |
| 7 | Anhang | 152 |
| 7.1 | Verwendete Chemikalien | 152 |
| 7.2 | Adsorption von Farbstoffen in porösen Wirtmaterialien..... | 153 |
| 7.2.1 | Synthese der Wirtmaterialien | 153 |
| 7.2.2 | Synthese der Farbstoffe..... | 154 |
| 7.2.3 | Synthese der Wirt-Gast Systeme..... | 155 |
| 7.2.4 | Berechnung der Beladung | 156 |
| 7.2.5 | UV/Vis-Spektren nach der Soxhletextraktion | 159 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7.3 | Supplementary Material : The First Porous MOF with Photoswitchable Linker Molecules..... | 160 |
| 7.4 | Supplementary Material: Systematic investigation of porous inorganic-organic hybrid compounds with photo switchable properties..... | 171 |
| 7.5 | Verwendung eines Tetracarbonsäurelinkermoleküls und eines photo-schaltbaren Linkermoleküls zum Aufbau nicht interpenetrierender MOFs..... | 190 |
| 7.5.1 | Synthese von $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$ | 190 |
| 7.5.2 | Partieller und vollständiger Austausch von 4,4'-Bipyridin gegen 3- Azo-phenyl-4,4'-bipyridin in $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$ | 190 |
| 7.5.2.1 | Synthese..... | 190 |
| 7.5.2.2 | Pawley Fit..... | 191 |
| 7.5.2.3 | UV/Vis-Spektrum | 192 |
| 7.5.3 | $[Zn_2(TCPB)(AzBIPY)(OCH_3)]$ | 192 |
| 7.5.3.1 | Synthese..... | 192 |
| 7.6 | Supplementary Material: Introducing a photo switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH ₂ by covalent post-synthetic modification | 193 |
| 8 | Tagungsbeiträge/Publikationen | 220 |

Abkürzungen

| | |
|---------------------|---|
| 3,3'-ADB | 3,3'-Azodibenzoat |
| 3,3'-AODB | 3,3'-Azoxydibenzoat |
| 3-PAP | 3-Phenylazopyridin |
| 4,4'-ADB | 4,4'-Azodibenzoat |
| 4-PAP | 4-Phenylazopyridin |
| Å | Ångström |
| Abb. | Abbildung |
| ABTC | 3,4',5-Azobenzoetricarboxylat |
| ABTCA | 3,3',5,5'-Azobenzoetretracarboxylat |
| AP-BIM | 1,1-bis[(2-Phenylazo)imidazol-1-yl]methan |
| AZB | Azobenzol |
| AzBIPY | 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin |
| AZPY | 4,4'-Azo(bis)pyridin |
| BET | B runauer, E mmett und T eller |
| BPDC | 4,4'-Biphenyldicarboxylat |
| Bpe | <i>trans</i> -Bis(4-pyridyl)ethylen |
| BTC | 1,3,5-Benzoltricarboxylat |
| CAU | Christian-Albrechts-Universität |
| CIF | Crystallographic Information File |
| D | Debye |
| DMA | N,N-Dimethylacetamid |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DTA | Differenz-Thermoanalyse |
| EtOH | Ethanol |
| etz | 3,5-Diethyl-1,2,4-triazol |
| Exp | Experiment |
| FT-IR | Fourier-Transform-Infrarot |
| GoF | Goodness of Fit |
| H ₂ CCA | 4-Carboxyzimtsäure |
| H ₄ TCPB | 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol |
| HKUST | Hong Kong University of Science and Technology |

| | |
|-------------------|--|
| HNMe ₂ | Dimehtylamin |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography |
| IR | Infrarot |
| LED | light-emitting diode |
| Lit. | Literatur |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular <i>Orbital</i> |
| M1 | Adsorption aus Lösung |
| M2 | Adsorption aus der Gasphase |
| MC | Merocyanin |
| MeOH | Methanol |
| MIL | Matériaux de l'Institut Lavoisier |
| MOF | Metal Organic Framework |
| MTN | Mobil thirty nine |
| NDC | 2,6-Naphthalindicarboxylat |
| NIR | nahes Infrarot |
| NMR | nuclear magnetic resonance |
| phen | Phenanthrolin |
| PPh ₃ | Triphenylphosphin |
| ppz | Piperazin |
| PSA | pressure swing adsorption |
| Py | Pyridin |
| pzdc | Pyrazine-2,3-dicarboxylat |
| SAM | self – assembly monolayer |
| SAW | surface accoustic wave |
| SHG | second-harmonic generation |
| SP | Spiropyran |
| STAM | St Andrews MOF |
| STP | Standardtemperatur und –druck |
| Tab. | Tabelle |
| TG | Thermogravimetrie |
| UV | Ultraviolett |

VIS

Visible

XRPD

X-ray powder diffraction

YAG-Laser

Yttrium-Aluminium-Granat-Laser

1 Einleitung

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), auch bekannt als anorganisch-organische Hybridverbindungen, sind in den letzten Jahren immer mehr in das Interesse der Forschung gerückt.^[1] Dies ist zum Teil auf ihre potentiellen Anwendungen als Ionenaustauscher,^[2] in der chemischen Katalyse^[3,4,5] oder Sensorik,^[6,7] zur Gasspeicherung^[8,9,10] oder –trennung^[11,12,13] oder zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung^[14,15,16] zurückzuführen. Dieses Potential beruht vor allem auf ihrer strukturellen Variabilität und der Möglichkeit, den Porenraum zu funktionalisieren.^[17] Anorganische Baueinheiten, die aus Metalloxoclustern oder Metallionen bestehen, dienen als Knotenpunkte, die durch Polycarbonsäuren oder Amine zu dreidimensionalen Gerüsten verknüpft werden. Durch diese Anordnung sind der Variabilität des strukturellen Aufbaus fast keine Grenzen gesetzt. Die aromatischen Linkermoleküle sorgen für die nötige Stabilität des Netzwerks und gleichzeitig kann die Porengröße und -funktionalität sowie der Porenzugang leicht variiert werden.^[17,18] Eines der meist untersuchtesten Systeme ist MOF-5, eine Verbindung, die aus ZnO_4 -Clustern ist, welche über Terephthalatanionen miteinander zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind.^[19] Werden die Terephthalationen durch Biphenylterephthalationen ersetzt, vergrößert sich der Porenradius von 12 auf 24 Å.^[17] Außerdem konnten isoretikuläre Verbindungen mit funktionalisierten Linkermolekülen synthetisiert werden: MOF-5^[17,20] bzw. MIL-53^[21] (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier) oder MIL-88^[22] analoge Verbindungen. Da MOFs meistens unter solvothermalen Reaktion synthetisiert werden, sind der Einbringung funktioneller Linkermoleküle jedoch Grenzen gesetzt. Die organischen Linkermoleküle können sich bei den gegebenen Reaktionstemperaturen zersetzen oder die funktionellen Gruppen können selbst mit den anorganischen Baueinheiten reagieren und zu unerwünschten Nebenverbindungen führen. Eine weitere Form der Funktionalisierung bereits synthetisierter MOFs stellt die nachträgliche Funktionalisierungsreaktion (post-synthetische Modifizierung) dar.^[23,24] Dieser milde Reaktionsweg wird überwiegend verwendet, um MOFs für Untersuchungen in der Katalyse und der Gastrennung bzw. –speicherung maßzuschneidern. Die post-synthetische Modifizierung kann auf drei unterschiedli-

chen Wegen erfolgen: 1. Modifizierung funktioneller Gruppen,^[25,26,27,28] 2. Koordination an ungesättigten Metallzentren,^[29] 3. nucleophile Substitution am aromatischen Ring.^[30,31] Voraussetzung, der zur Modifizierung verwendeten MOFs, sind eine große chemische Stabilität, große sowie zugängliche Porenräume und in den meisten Fällen eine funktionelle Gruppe.^[24] Die post-synthetische Modifizierung wird überwiegend thermisch initiiert. In wenigen Fällen wurden MOFs in photochemischen Reaktionen post-synthetisch modifiziert.^[32,33,34] Mittels Cycloaddition konnte eine zweidimensionale in eine dreidimensionale Struktur überführt werden.^[35] Weiterhin ist es möglich, Schutzgruppen im MOF durch die Bestrahlung mit Licht zu entfernen, sodass MOFs mit komplexeren funktionellen Gruppen entstehen.^[36] Die durch Licht induzierte Isomerisierung von eingelagerten Stilben-Derivaten führte zu verbesserten Sorptionseigenschaften.^[37]

Werden photoschaltbare Moleküle, z.B. Azobenzolderivate, in poröse Verbindungen eingebracht, könnten durch Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge reversible, strukturelle Änderungen hervorgerufen werden („Funktion durch Schalten“). Azobenzolderivate eignen sich hierfür besonders gut, da ihre photoschaltbaren Eigenschaften bereits ausgiebig untersucht wurden.^[38,39,40,41] Die durch UV-Licht induzierte *trans/cis* Isomerisierung ist meist reversibel und ändert nicht nur die Geometrie des Moleküls,^[42] sondern auch die Polarität,^[43] das Dipolmoment^[44] und den die räumliche Ausdehnung.^[45] Bisher wurden photoschaltbare Moleküle in Zeolithe^[46] und Silica-Materialien eingebracht.^[47,48,49] Die Einlagerung erfolgte durch Adsorption geeigneter Farbstoffe,^[50] kovalente Modifikation der Porenoberfläche^[51] bzw. durch die Herstellung von Filmen^[47] oder Membranen.^[52,53] In HPLC Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die aufgrund der *cis/trans* Isomerisierung der eingebrachten Azobenzolderivate veränderte Polarität der stationären Phase zu besseren Retentionszeiten führt.^[54,43] Die Sorptionseigenschaften der Wirt-Gast Systeme, auf Basis von Silica-Materialien und Azobenzolderivaten, konnten bisher nicht beeinflusst werden. Aufgrund ihrer strukturellen Variabilität würden sich MOFs besonders als potentielle Wirtsmaterialien für photoschaltbare Linkermoleküle eignen. Zu Beginn dieser Arbeit existierten noch keine azofunktionalisierten MOFs, in denen reversible *trans/cis* Isomerisierung der eingelagerten oder kovalent gebundenen Azobenzolderivate beobachtet wurde. Erst kürzlich erschienen zwei Arbeiten, in denen dies gezeigt

wurde.^[55,56] Sobald die Azogruppe Teil des kristallinen Netzwerks einer Metallorganischen Gerüstverbindung ist oder mit diesem wechselwirkt, wirkt sich die durch die *trans/cis* Isomerisierung hervorgerufenen Änderungen auch auf die Sorptionseigenschaften des MOFs aus. Und somit sind kristalline, poröse Verbindung erhältlich, deren Sorptionseigenschaften reversibel durch die Einwirkung von Licht geändert werden können.

Ziel dieser Arbeit war die Einbringung einer Azofunktionalität in Metallorganische Gerüstverbindungen. Zur Einbringung sollten folgende Wege verfolgt werden:

1. Adsorption von Farbstoffen in porösen Wirtmaterialien
2. Direkter Einbau eines schaltbaren Linkermoleküls in einen MOF
3. Post-synthetische Modifizierung von MOFs mit funktionellen Gruppen

Das Hauptaugenmerk der Arbeit sollte dabei auf der Synthese und der vollständigen Charakterisierung aller Wirt-Gast Systeme liegen. Die reversible *trans/cis* Isomerisierung der Azogruppe sollte mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Um die „Funktion durch Schalten“ nachzuweisen, sollten alle Wirt-Gast Systeme auf ihre Sorptionseigenschaften untersucht werden.

2 Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen wurden die nachfolgenden Charakterisierungsmethoden verwendet:

- Röntgenbeugung an Einkristallen und mikrokristallinen Pulvern
- IR- und Raman Spektroskopie
- Elementaranalyse
- UV/Vis-Spektroskopie
- Gas- und Dampfsorption
- NMR Spektroskopie
- Thermogravimetrie

In dieser Arbeit wurden die Röntgenbeugung, die Gassorption und die UV/Vis-Spektroskopie als Hauptcharakterisierungsmethoden verwendet, daher werden diese im folgenden Abschnitt ausführlicher dargestellt. Alle anderen Charakterisierungsmethoden sowie die verwendeten Geräte sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.1 Zusammenfassung der verwendeten Geräte.

| Charakterisierungsmethode | Gerätetyp / Hersteller | Anmerkungen |
|------------------------------------|---|--|
| Einkristallstruktur-analyse | STOE IPDS II | Mo-K _α Strahlung (λ = 71.073 pm) |
| Pulverdiffraktometrie | HT-STOE Stadi-P Kombi | Transmissionsgeometrie, Cu-K _{α1} -Strahlung (λ = 154.056 pm), Image Plate Detektor, xy-Proben Tisch |
| | STOE Stadi-P | Transmissionsgeometrie, Cu-K _{α1} -Strahlung (λ = 154.056 pm), linear PSD Detektor, Öffnungswinkel 6° |
| | PANalytical, X'Pert Pro MRD | Reflektionsgeometrie, Cu-K _{α1} – Strahlung (λ = 154.056 pm), PixCell Halbleiter Detektor |
| Elementaranalyse | Eurovektor Euro EA Elemental Analyzer | C-,H-,N-,S-Analyse, He-Trägergas, Verbrennung in O ₂ bei 1010 °C, Detektion über Wärmeleitzelle |
| FT-Raman Spektroskopie | Bruker IFS 66 FRAU 106 | 0-3300 cm ⁻¹ , Nd/YAG Laser (1064 nm) |
| FT-IR Spektroskopie | Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 | Platinum ATR QuickSnap™ sampling module |
| UV/Vis-Spektroskopie | Varian Cary 5000 | UV/Vis-NIR Spektrophotometer (175-3300 nm) mit PbSmart Detektor |
| NMR Spektroskopie | Bruker Avance 200 Bruker ARX300 Bruker DRX500 | 200 und 500 mit Probenwechsler |
| DTA/TG | Netzsch STA-409CD | Luft-Atmosphäre, 75 mL/min |
| Gasadsorption | BEL JAPAN INC. Belsorp _{max} und Belsorp _{mini} | Standard N ₂ bei 77 K CO ₂ bei 298 K, Ar bei 77 K, H ₂ O bei 298 K, H ₂ bei 77 K, CH ₄ bei 298 K |

2.1. Röntgenographische Methoden

Ein Kristall besteht aus periodisch angeordneten Atomen bzw. Molekülen, die eine Fernordnung in alle drei Raumrichtungen aufweisen. Zur Beschreibung der Kristallstruktur genügt es, die kleinste, sich wiederholende Einheit sowie die Länge und Richtung der drei Raumvektoren zu kennen. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und die Atomabstände von der gleichen Größenordnung sind, können Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome im Kristallgitter gebeugt werden. Die sich ausbreitenden kugelförmigen Wellenfronten überlagern sich und bilden Interferenzmuster. Jeder Beugungsvorgang kann durch eine Reflexion an einer definierten Ebene beschrieben werden. Die Ebenen, an denen diese Reflexionen stattfinden, werden als Netzebenen bezeichnet. Ihre Orientierung im Translationsgitter wird durch die Miller-Indices, hkl-Werte gekennzeichnet. Damit bei der Beugung der Röntgenstrahlung am Gitter Interferenzen auftreten, müssen bestimmte geometrische Bedingungen erfüllt werden. Die Beugung von Röntgenstrahlung kann mit Hilfe der *Braggschen* Gleichung beschrieben werden (F1).^[57]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{F1})$$

n = ganze, positive Zahl (Beugungsordnung)

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

d = Netzebenenabstand

θ = *Bragg*-Winkel, Beugungswinkel

Gleichung F1 enthält drei Variablen: Die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung ist durch die verwendete Röntgenröhre vorgegeben, der Einfallswinkels θ wird variiert und die beobachteten Intensitäten dabei detektiert. Anschließend kann mit Hilfe der *Bragg* Gleichung (F1) auf die Netzebenenabstände d zurückgeschlossen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Programme zur Strukturlösung, -verfeinerung und -darstellung sind in Tab. 2.2 dargestellt.

Tab. 2.2 Zusammenfassung der verwendeten Programme zur Strukturlösung, -verfeinerung und -darstellung.

| Methode | Programme | Anmerkungen |
|--|---|---|
| Bearbeitung von Pulverdiffraktogrammen | STOE WinXPOW ^[58] | Darstellung und Bearbeitung von Pulverdiffraktogrammen |
| Datenreduktion | XPREP ^[59] | Bestimmung der Raumgruppe und Datenreduktion für Absorptionskorrektur |
| Strukturlösung | SHELXS ^[59] mit STOE XStep32 ^[60] | Strukturlösung von Einkristalldatensätzen |
| Strukturverfeinerung | SHELXL ^[59] mit STOE XStep32 ^[60] | Strukturverfeinerung von Einkristalldatensätzen |
| Raumgruppencheck | PLATON ^[61] | Überprüfung von Einkristallstrukturen Kostenloser Download: http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/ |
| Absorptionskorrektur | STOE X-RED V1.11, ^[62] STOE- X-SHAPE ^[63] , X-Area ^[64] | Numerische Absorptionskorrektur |
| CIF Überprüfung | checkCIF online | Überprüfung von kristallographischen Strukturdaten http://checkcif.iucr.org |
| Visualisierungen von Kristallstrukturen | Diamond V 3.2f ^[65] | Graphische Darstellung von Kristallstrukturen |
| Indizierung | STOE WinXPOW ^[58] EXPO 2009 V 1.19.10 ^[66] | Indizierung von Pulverdiffraktogrammen |
| Rietveld-Verfeinerung | TOPAS- Academic V4.1 ^[67] | Rietveldverfeinerung von Strukturdaten aus Röntgenpulverdaten |
| Pawley-Fit | TOPAS- Academic V4.1 ^[67] | Überprüfung auf Phasenreinheit und Zellparameterverfeinerung |

2.1.1. Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Röntgenbeugung an Einkristallen ist die wichtigste Methode zur Aufklärung von Kristallstrukturen. Hierbei gilt es, die genaue Anordnung der Atome sowie die Bindungslängen und -winkel in der Elementarzelle zu bestimmen. Die symmetrische und räumliche Anordnung der Atome in der Elementarzelle kann aus den Informationen über die Reflexintensitäten gewonnen werden. Die Reflexintensität wird von verschiedenen Parametern beeinflusst: der thermischen Auslenkung, dem Flächenhäufigkeits-, dem Atomform- und dem Strukturfaktor.^[68]

Durch den Atomformfaktor wird das Streuverhalten eines Atoms beschrieben. Er hängt nicht nur von der Ordnungszahl des Atoms, sondern auch vom *Bragg* Winkel und der verwendeten Wellenlänge ab. Mit steigendem Beugungswinkel nimmt das Streuvermögen, das durch die endliche Ausdehnung der Elektronenhülle bedingt ist, ab.^[57]

Für die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristall gilt, laut der *Bragg* Gleichung (F1), dass alle Netzebenen mit identischem Netzebenenabstand d Röntgenstrahlung unter demselben Winkel reflektieren. Dadurch kommt es zur konstruktiven Interferenz. Die Summe aller an einer Netzebenenschar gebeugten Wellen ist der Strukturfaktor F_{hkl} . Er ist abhängig von der Position und dem Atomformfaktor der Atome in der Elementarzelle (F2):^[57]

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{F2})$$

F_{hkl} = Strukturfaktor

f_j = Atomformfaktor des j -ten Atoms

x_j, y_j, z_j = Koordinaten des Atoms in Bruchteilen der Gitterparameter a, b und c

Die gemessenen Intensitäten eines Reflexes sind proportional dem Quadrat des Strukturfaktors (F3):

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \quad (\text{F3})$$

Aus der Gleichung F3 folgt, dass der Absolutwert des Strukturfaktors (Strukturamplitude) gleich der Wurzel der Intensität ist (F4):

$$|F_{hkl}| \propto \sqrt{I_{hkl}} \quad (\text{F4})$$

Das Vorzeichen der Strukturamplitude kann nicht eindeutig bestimmt werden, da das Ergebnis einen positiven oder negativen Zahlenwert annehmen kann. Dieses Phänomen wird als Phasenproblem bezeichnet. Aufgrund dieses Problems können Kristallstrukturen nicht direkt aus den Beugungsintensitäten berechnet werden. Zur Strukturlösung müssen daher Verfahren verwendet werden, die unter den Begriffen der Direkten Methoden bzw. der Patterson Methode bekannt sind.^[69]

Datenreduktion und Strukturlösung: Nachdem ein vollständiger Datensatz aus der Einkristallmessung erhalten wurde, müssen die Rohdaten (Zählraten, Intensitäten, Untergrundbereiche, etc.) unter Berücksichtigung des Polarisations- und Lorentzfaktors aufbereitet und korrigiert werden. Dadurch entstehen beobachtete Strukturfaktoren F , die mit den berechneten Werten verglichen werden können. Die Datenreduktion erfolgt mit dem Programm XPREP.^[59]

Aus den Reflexlagen und -intensitäten sowie den Auslöschungsbedingungen, kann die Raumgruppe ermittelt werden. In einem weiteren Schritt kann die asymmetrische Einheit bestimmt werden. Unter Verwendung Direkter Methoden oder der Patterson Methode kann mit dem Programm SHELXS^[59] die Strukturlösung erfolgen. Mittels Differenz-Fourier-Analysen können die weiteren Elektronendichten bestimmt und Atomen zugeordnet werden.

Strukturverfeinerung: Das erstellte Strukturmodell muss anschließend verfeinert werden. Unter Variation der Gitterparameter, Temperaturfaktoren etc. muss eine möglichst große Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren erhalten werden. Mit Hilfe des *least square Verfahrens* (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) kann dies mathematisch gelöst werden. Die Summe aller quadrierten Fehler muss dabei ein Minimum ergeben (F5):

$$\sum_{hkl} w(|F_0| - |F_c|)^2 = \text{Min.} \quad (\text{F5})$$

$$\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2 = \text{Min.}$$

Die einzelnen Fehler werden durch den Wichtungsfaktor w gewichtet, sodass Fehler von weniger gut bestimmten Reflexen schwächer berücksichtigt werden.

In der Praxis werden den Elektronendichten zunächst unter chemisch-physikalisch sinnvollen Gesichtspunkten Atome zugeordnet. Diese werden am Anfang mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Sobald alle Atome der asymmetrischen Einheit zugeordnet worden sind, werden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, um das reale Schwingungsverhalten der Atome im Kristall zu berücksichtigen. Mit Hilfe verschiedener Gütekriterien – hier im Anschluss kurz erläutert – können Aussagen über die Qualität der Strukturverfeinerung getroffen werden.

Gütekriterien: Aussagen über die Qualität der Messung bzw. der Strukturverfeinerung liefern verschiedene Zuverlässigkeitsfaktoren („residuals“) oder auch R-Werte genannt (F6, F7).

R_{int} : Gütekriterium für die Qualität des Datensatzes:

$$R_{int} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_0^2 - \bar{F}_0^2|}{\sum_{i=1}^n F_0^2} \quad (\text{F6})$$

n = Reflexzahl

\bar{F}_0^2 = aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelttes Quadrat

Mit R_{int} kann eine Aussage über die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe, bzw. über die Qualität des Datensatzes, getroffen werden.

R: Gütekriterium für die Qualität der Strukturverfeinerung:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_0| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (\text{F7})$$

Der aus Gleichung F7 ermittelte „konventionelle“ R -Wert ergibt, multipliziert mit 100, eine prozentuelle Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden. Der R -Wert muss stets angegeben werden, auch wenn die Verfeinerung nicht mit F_0 -Daten vorgenommen wurde. Es ist aber von Vorteil immer mit anzugeben, mit welchen Reflexen er berechnet wurde. Es sollte allerdings immer zusätzlich noch ein gewichteter R -Wert (wR -Wert) angegeben werden, da Reflexe mit geringeren Intensitäten weniger stark berücksichtigt werden als intensive Reflexe. In den wR -Wert gehen die minimalisierten Fehlerquadratsummen direkt mit ein (F8, F9):^[69]

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} wF_0^2}} \quad (\text{F8})$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} \quad (\text{F9})$$

Der wR - und der wR_2 -Wert unterscheiden sich je nachdem, ob gegen F_0 - oder F_0^2 -Daten verfeinert wird. Der wR_2 -Wert sollte möglichst kleine (< 0.15) Werte, der wR - und R -Wert sollten Werte unter 0.05 bei einer korrekten Struktur annehmen.

Zusätzlich wird bei der Strukturverfeinerung ein „*Goodness of Fit*“ (GoF, F10) angegeben.

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_0^2 - F_c^2)^2}{m-n}} \quad (\text{F10})$$

m = Zahl der Reflexe

n = Zahl der Parameter

In F10 geht in der Differenz ($m - n$) auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. Bei der richtigen Struktur und korrekter Gewichtung sollte der GoF Werte um 1 annehmen.

2.1.2. Röntgenpulverbeugung

Die Röntgenpulverbeugung ist eine sehr nützliche Messmethode zur Phasenanalyse kristalliner Verbindungen, da jede kristalline Verbindung ihr eigenes charakteristisches Pulverdiffraktogramm besitzt. In der Röntgenpulverdiffraktometrie wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet und an mikrokristallinen Proben gebeugt. Im Idealfall liegen in der Probe viele kleine Kristallite in einer statistischen Verteilung vor. Somit enthält die Probe immer Kristallite, die gegenüber dem Primärstrahl so angeordnet sind, dass sie die Bragg'schen Bedingungen erfüllen (F1). Im Unterschied zur Einkristallstrukturanalyse werden bei der Beugung an vielen Kristalliten keine punktförmigen, sondern kreisförmige Maxima beobachtet. Zur Auftragung im Pulverdiffraktogramm wird jeweils ein Segment dieser kreisförmigen Maxima detektiert und gegen den doppelten Einfallswinkel (2θ) aufgetragen. Aus dem Pulverdiffraktogramm können erste Rückschlüsse auf die Substanz gezogen werden (Tab. 2.3).

Tab. 2.3 Informationen aus dem Pulverdiffraktogramm.

| | |
|----------------------------------|---|
| Reflexlage | d-Wert aus der Bragg-Gleichung (F1) für Indizierung und Bestimmung der Gitterparameter |
| Reflexfläche / Intensität | beeinflusst durch: Atomformfaktor, Temperaturfaktor, Strukturfaktor, Flächenhäufigkeitsfaktor |
| Reflexbreite | Halbwertsbreite FWHM, Kristallitgröße, Defekte |
| Untergrund | Amorphe Anteile in der Probe Thermische, diffuse Streuung |

Bestimmung der Elementarzelle und der Symmetrie: Pulverdiffraktogramme können mit Hilfe rechnergestützter Computerprogramme indiziert werden, um die Gitterparameter zu bestimmen. Hierzu können unterschiedliche Programme verwendet werden (Tab. 2.2). Das Programm ermittelt den Untergrund des Pulverdiffraktogramms und mit Hilfe verschiedener Profilanpassungen (lineare, nichtlineare Anpassungen) werden die einzelnen Reflexpositionen genauer bestimmt. Durch die Verwendung verschiedener Algorithmen (Werner-^[70] Visser-^[71] Louer-Algorithmus^[72,73,74]) werden die Zellparameter ermittelt. Im nächsten Schritt werden die Gitterparameter unter Verwendung aller auftretenden Reflexe verfeinert.

Strukturlösung: Die Strukturlösung aus Pulverdaten wird durch viele Dinge erschwert, da das Pulverdiffraktogramm durch folgende Einflüsse verfälscht werden kann: das Trägermaterial und die Atmosphäre, es treten Winkel- und Intensitätsfehler auf, die Instrumentenprofile, Kristallgrößen und -verteilungen, Reflexlagenbestimmungen und falsche Untergrundkorrektur beeinflussen die Strukturlösung erheblich.

Die Strukturlösung kann mit Hilfe der Programme EXPO^[66] oder TOPAS Academic^[67] durchgeführt werden. In einem LeBail- oder Pawley-Fit werden die Intensitäten extrahiert. Anschließend kann mit dem Programm EXPO^[66] die Struktur mittels direkter Methoden gelöst werden. Das Strukturmodell wird durch Differenz-Fourier-Analysen und Verfeinerung der Strukturparameter vervollständigt.

Strukturverfeinerung und Rietveld Methode: Die Rietveld Methode ist ein Profilanpassungsverfahren zur Beschreibung aller Messpunkte eines Pulverdiffraktogramms mit analytischen Funktionen. Dabei erfolgt eine Optimierung der Strukturdaten bei gleichzeitiger Intensitätszuteilung auf partiell oder ganz überlappende Reflexe. Das Ziel der Rietveld Methode ist die Verfeinerung der Struktur auf Basis eines sinnvollen Strukturmodells.

Zunächst wird eine Profilanpassung durchgeführt, in der die Gitterkonstanten, der Untergrund und die Reflexform verfeinert werden. Anschließend werden die Atom- und Auslenkungsparameter verfeinert. Es werden *least square* Verfeinerungen (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) durchgeführt, um die beste Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem anhand des Strukturmo-

dells berechneten Pulverdiffraktogramms zu erreichen. Hierbei kann die Übereinstimmung wieder an verschiedenen Gütekriterien (R_p , R_{wp} und R_F) überprüft werden:^[75]

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (\text{F11})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (\text{F12})$$

$$R_F = R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{n(o)} - I_{n(c)}|}{\sum I_{n(o)}} \quad (\text{F13})$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (\text{F14})$$

y_{io} = beobachteter Messpunkt

y_{ic} = berechneter Messpunkt

w_i = Wichtungsfaktor

$I_{n(o)}$ = beobachtete Intensität

$I_{n(c)}$ = berechnete Intensität

n = Anzahl der Reflexe

N = Zahl der Datenpunkte

P = Zahl der Parameter

Die R -Werte der Rietveld Verfeinerung entsprechen nicht den R -Werten aus der Einkristallstrukturanalyse. Die Qualität einer Anpassung erkennt man daher am besten, wenn ein Differenzplot aus dem gemessenen und dem Pulverdiffraktogramm des Strukturmodells erstellt wird.^[69]

Mathematisch betrachtet, ist der R_{wp} -Wert das aussagekräftigste Gütekriterium.^[69] Allerdings können Verunreinigungen der Probe oder zusätzliche Reflexe einen großen Einfluss auf den R_{wp} -Wert haben. Weiterhin kann ein „Goodness of Fit“ (GoF, F15) angegeben werden:

$$GoF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N-P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{F15})$$

2.2. UV/Vis-Spektroskopie

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie wird die Lichtabsorption der Valenzelektronenanregung gemessen. Die Absorption ultravioletter oder sichtbarer Strahlung liegt im Wellenlängenbereich von 770 – 400 nm (sichtbarer Bereich) und von 400 – 190 nm (Ultraviolettbereich). Bei Wellenlängen < 190 nm befindet sich der Vakuum-Ultraviolettbereich, d.h. durch Absorption dieser Strahlung werden Elektronen nahe des HOMO's angeregt.^[76] Anhand der Bandenlage ist es möglich, die Wellenlängen der Absorptionspeaks mit den Bindungstypen im Molekül zu korrelieren. Die Anregung der Bindungselektronen lässt sich schematisch in einem Molekülorbital-Energiediagramm darstellen (Abb. 2.1).^[77] Die Molekülorbitale haben verschiedene Bindungseigenschaften. Es werden σ - (Einfach-) Bindungen, π - (Doppel-) Bindungen und Dreifachbindungen zwischen den Atomen aufgebaut. Allerdings müssen im Energiediagramm auch die nichtbindenden- (n-) Orbitale berücksichtigt werden.

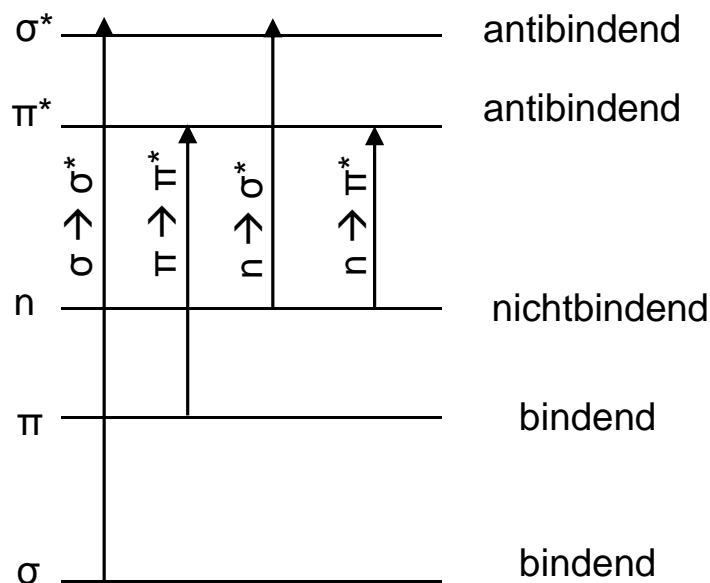


Abb. 2.1 Schematische Darstellung möglicher elektronischer Übergänge zwischen Molekülorbitalen.^[77]

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergänge^[77, 78] Durch die Strahlungsabsorption werden Elektronen aus einem bindenden σ -Orbital in ein entsprechendes antibindendes σ^* -Orbital angeregt. In Relation zu den anderen möglichen Übergängen in einem Molekül ist die aufzubringende Energie für einen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergang groß. Aus diesem Grund werden $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergänge selten im zugänglichen ultravioletten Bereich beobachtet.

$n \rightarrow \sigma^*$ Übergänge^[77, 78] Diese Übergänge treten in gesättigten Verbindungen mit freien Elektronenpaaren auf. Für die Anregung wird weniger Energie als für $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergänge benötigt. Daher können $n \rightarrow \sigma^*$ Übergänge durch Strahlung in der Wellenlängenregion zwischen 150 und 250 nm hervorgerufen werden. In Gegenwart polarer Lösungsmittel tritt eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen ein.

$n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge^[77, 78] Diese beiden Übergänge sind die häufigste Art der beobachteten Übergänge in Absorptionsspektren, da die Anregungsenergien relativ klein ($\lambda > 250$ nm) sind. Beide Übergänge erfordern die Anwesenheit ungesättigter funktioneller Gruppen, die π -Orbitale zur Verfügung stellen. Die $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge sind symmetrieverboten, daher sind die zugehörigen Extinktionskoeffizienten meist klein. Bei einer vorliegenden Mesomerie wird das Symmetrieverbot allerdings abgeschwächt, wodurch diese Übergänge beobachtet werden können. Sie unterliegen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels einer Blauverschiebung (Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen, hypsochromer Effekt). Bei $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen wird ein gegenläufiges Phänomen beobachtet. Bei Zunahme der Polarität des Lösungsmittels verschiebt sich die Energie der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlängen (Rotverschiebung, bathochromer Effekt). Durch die zunehmenden Polarisationskräfte zwischen Solvens und absorbierendem Molekül werden sowohl die Energien des nicht angeregten als auch des angeregten Zustandes herabgesetzt. Der Einfluss auf den angeregten Zustand ist größer, wodurch die Energiedifferenzen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels geringer werden und es zu kleineren Rotverschiebungen kommt.^[77]

2.2.1. Kubelka Munk Transformation

Bei UV/Vis-Messungen werden selten die absoluten Intensitäten gemessen. Vielmehr wird die gemessene Intensität I_{Probe} mit der Intensität der Referenz I_0 verrechnet. Die Transmission ergibt sich aus der Division der gemessenen Intensität der Probe I_{Probe} durch die Intensität der Referenzmessung I_0 (F16).

$$T = I_{\text{Probe}} / I_0 \quad (\text{F16})$$

- T = Transmission
 I_{Probe} = Intensität der Probe
 I_0 = Intensität der Referenz

Laut dem Lambert-Beerschen Gesetz (F17) können Transmissions/ Reflexionspektren in Absorptionsspektren umgewandelt werden:^[79]

$$A = -\log(T) = \log(1/T) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{F17})$$

- T = gemessene Transmission oder Reflexion bei einer bestimmten Wellenlänge
 A = Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge
 ε = molarer Extinktionskoeffizient
 c = Konzentration
 d = Schichtdicke

Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nur für transparente Flüssigkeiten. Reflexionsmessungen, die an Festkörpern durchgeführt werden, müssen mit Hilfe der Transformation nach Kubelka Munk in Absorptionsspektren umgewandelt werden. Der Zusammenhang zwischen der wahren Absorption K und der Streuung S zur gemessenen Intensität wird durch die Kubelka Munk Gleichung (F18) beschrieben.^[79]

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{F18})$$

$F(R)$ = Kubelka Munk Funktion

K = Absorptionskoeffizient

S = Streukoeffizient

R = I/I_0 mit I = reflektiertes Licht, I_0 = eingestrahktes Licht

2.3. Gasadsorptionsmessung an porösen Materialien

Die Gasadsorptionsmessung ist die wichtigste Methode zur Charakterisierung poröser Materialien. Dazu werden in den meisten Fällen sowohl die Adsorptionsisotherme als auch die Desorptionsisotherme aufgenommen. Die Auswertung der Isothermen ermöglicht Aussagen über die spezifische Oberfläche, die Porenvolumina und die Porenradienverteilung.

Bei der Gasadsorption wird ein Gas (Adsorptiv), häufig Stickstoff, in Kontakt mit dem zu untersuchenden Material (Adsorbens) gebracht. Die Wahl des richtigen Gases ist wichtig, da zu große Moleküle nicht in die Poren gelangen können, um sich adäquat auf der Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes anzulagern. Neben Stickstoff werden oft Argon, Kohlenstoffdioxid, Krypton und Methan als Messgase verwendet.^[80]

Die Adsorption kann als Physi- oder Chemisorption erfolgen, welche sich in der Stärke der Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen unterscheiden. Die Physisorption ist mit kleinen Adsorptionseenthalpien (zwischen 8 und 40 kJ/mol)^[81] verbunden und beruht auf schwachen, unspezifischen und reversiblen van der Waals Wechselwirkungen. Es kann Mehrschichtbildung und Kondensation des Gases eintreten. Bei der Chemisorption ist die Adsorption auf eine Moleküllschicht begrenzt. Hier erfolgt eine chemische Bindung zwischen der Oberfläche des Adsorbens und dem Adsorptiv. Die Adsorptionseenthalpien liegen bei über 80 kJ/mol.^[81]

Bei Sorptionsisothermen wird die bei konstanter Temperatur aufgenommene Gasstoffmenge n_{ad} , bzw. das aufgenommene Gasvolumen V_{ad} als Funktion des Relativdrucks p/p_0 (p = Atmosphärendruck, p_0 = Sättigungsdampfdruck des eingesetzten Gases) aufgetragen. Zur Messung der Adsorptionsisotherme wird eine definierte Menge Messgas auf die Probe gegeben und jeweils dann ein Messpunkt detektiert, nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv eingestellt hat und sich der Druck im Probengefäß über eine bestimmte Periode nicht mehr ändert. Nachdem der Relativdruck von $p/p_0 = 1$ erreicht wird, wird die Desorptionsisotherme aufgenommen. Hierzu werden schrittweise abgemessene Gasvolumina dem Probenraum entnommen und der sich eingestellte Gleichgewichtsdruck detektiert.^[82]

2.3.1. Das BET-Modell

Brunauer, Emmett und Teller entwickelten 1938 ein Modell, welches bei Auftreten von Mehrschichtadsorption die Bestimmung der Oberfläche in nichtporösen Festkörpern erstmals ermöglichte.^[83]

Als Voraussetzung des BET-Modells (**B**runauer, **E**mmett und **T**eller) wird eine homogene Oberfläche des Adsorbens angenommen. Es findet keine Adsorption auf spezifischen Plätzen statt. Zudem treten keine lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen auf und eine Mehrschichtadsorption ist möglich. In der BET-Theorie wird außerdem davon ausgegangen, dass bei der Anlagerung der ersten Schicht die Adsorptionswärme frei wird, bei den folgenden Schichten entspricht der Wärmeumsatz der Kondensationswärme bzw. dem Betrag der Verdampfungsenthalpie des Messgases. Die adsorbierten Schichten stehen untereinander und mit der Gasphase im Gleichgewicht. Beim Sättigungsdruck p_0 sind unendlich viele Schichten adsorbiert.^[82]

Bei der Messung der Isothermen wird für jede dazu dosierte Menge Messgas das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Adsorbens und Adsorptiv abgewartet und der resultierende Druck gemessen. Es hat sich das dynamische Gleichgewicht eingestellt, wenn für jede Schicht die Adsorptions- und Desorptionsrate gleich groß ist. Dabei hängt die Adsorptionsrate vom Druck, der Zahl der freien Plätze auf der betreffenden Schicht und der Wahrscheinlichkeit, dass das auftretende Molekül nicht wieder von der Porenwand abprallt, ab. Die Desorptionsrate hängt von der Schwingungsfrequenz der adsorbierten Teilchen ab und ist proportional zur Anzahl der besetzten Plätze, auf denen keine weiteren Teilchen adsorbiert wurden. Werden die Gleichgewichtszustände aller Schichten summiert, erhält man die BET-Gleichung (F19):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C_{BET} \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p_0} \right) + C_{BET} \left(\frac{p}{p_0} \right) \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{p}{p_0} \right) \right)} \quad (\text{F19})$$

Zur besseren graphischen Auswertung wird die linearisierte Gleichung verwendet (F20):

$$\frac{p}{n(p-p_0)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_m C_{BET}} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{F20})$$

n = adsorbierte Gasmenge

n_m = Monoschichtbelegung

p = Gleichgewichtsdruck

p_0 = Sättigungsdampfdruck

C_{BET} = BET-Konstante

Die BET-Konstante C_{BET} ist von der Stärke der Adsorptionenthalpie sowie der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs abhängig. Näherungsweise gilt:

$$C_{BET} \approx \exp\left(\frac{E_1 - \Delta H_v}{RT}\right) \quad (\text{F21})$$

E_1 bezeichnet die molare Adsorptionswärme für die erste Schicht, ΔH_v die molare Adsorptionswärme für alle weiteren Schichten. Aus Gleichung F21 folgt, dass C_{BET} umso größer wird, je größer der Wert für E_1 ist. Bei Werten von $C_{BET} < 2$ (aber positiven) werden Typ-III-Isothermen erhalten, für $C_{BET} > 2$ Typ-II-Isothermen.^[80]

2.3.2. Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Theorie

Aus der linearisierten Gleichung (F20) kann aus der Auftragung von $(p/n(p-p_0))$ gegen (p/p_0) die Oberfläche der untersuchten Verbindung bestimmt werden. Aus der Steigung $s = (C_{BET} - 1)/(n_m C_{BET})$ und dem Achsenabschnitt $i = 1/n_m C_{BET}$ können C_{BET} und n_m berechnet werden: $C_{BET} = \frac{s}{i} + 1$ und $n_m = \frac{1}{s+i}$. Die spezifische Oberfläche $a_{spez.}$ ergibt sich anschließend aus der Monoschichtbelegung n_m multipliziert mit dem Platzbedarf eines Moleküls a_m (F22):

$$a_{spez.} = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (F22)$$

$a_{spez.}$ = spezifische Oberfläche [m^2/g]

n_m = Monoschichtbelegung [mol/g]

a_m = Platzbedarf des Adsorptivs (für Stickstoff = 0.162 nm^2)

N_A = Avogadrozahl

2.3.3. Auswertung der Sorptionsmessung für mikroporöse Substanzen

Liegt eine mikroporöse Probe vor, werden mit der Auswertung anhand der BET-Methode eine spezifische Oberfläche und ein C_{BET} -Wert erhalten, die physikalisch nicht sinnvoll sind, da sie viel zu groß oder zum Teil negativ sind. Um trotzdem Aussagen über mikroporöse Materialien mit Hilfe der BET-Auswertung zu treffen, wurde eine Methode entwickelt, die physikalisch sinnvolle (positive) C_{BET} Werte und untereinander vergleichbare spezifische Oberflächen für mikroporöse Substanzen ermittelt.^[84,85] Die lineare BET-Gleichung kann hierbei nur in einem Druckbereich verwendet werden, in dem $n(p-p_0)$ oder $n(1-p/p_0)$ kontinuierlich über p/p_0 ansteigt. Daraus folgt, dass bei einer Auftragung von $(n(1-p/p_0))$ über p/p_0 alle Werte mit einer positiven Steigung ausgewählt werden. In der BET-Auswertung wird anschließend durch alle diese Werte eine lineare Ausgleichsgerade gelegt. Aus Steigung und Achsenabschnitt kann die spezifische Oberfläche mit Hilfe der Gleichung F22 ermittelt werden (Abb. 2.2).

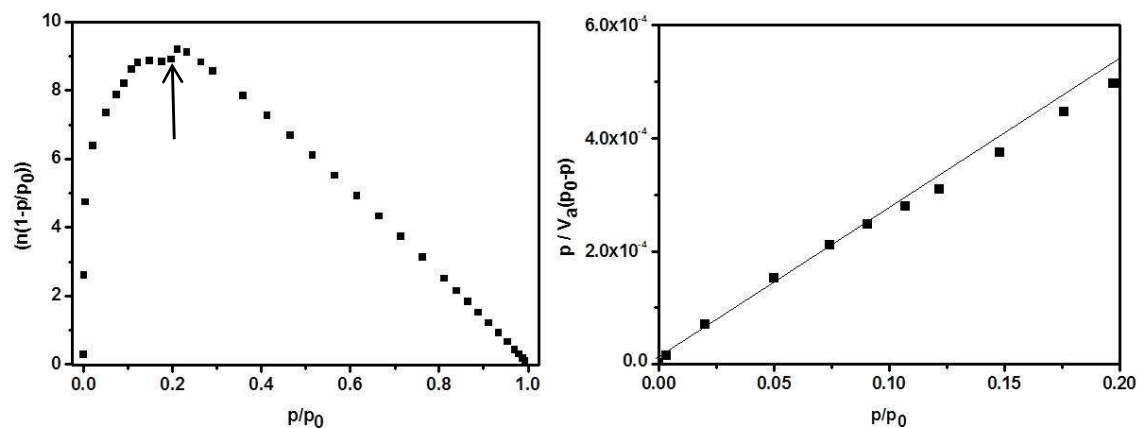


Abb. 2.2 Zur Oberflächenbestimmung mikroporöser Verbindungen werden aus der Auftragung von $(n(1-p/p_0))$ gegen p/p_0 alle Werte mit positiver Steigung ermittelt (links, Pfeil). In der BET-Auswertung wird eine Ausgleichsgerade durch alle diese Werte gelegt (rechts).

Das Mikroporenvolumen kann unter zur Hilfenahme der Guervich Regel (F23) bestimmt werden.^[86] Diese beruht auf der Annahme, dass das zu bestimmende Porenvolumen gleich dem gemessenen Volumen des in den Poren kondensierten Gases ist.

$$V_a = V_{a, APP} \frac{p_{APP}}{p_{STP}} \frac{T_{STP}}{T_{App}} \frac{\rho_{g, Norm}}{\rho_1} \quad (F23)$$

V_a = Volumen des flüssigen Adsorbats

$V_{a, APP}$ = Volumen des Adsorbats, das gemessen wird.

p_{APP} = Druck der Gasdosiereinrichtung

p_{STP} = Standarddruck ($p = 101$ kPa)

T_{APP} = Temperatur der Gasdosiereinrichtung

T_{STP} = Standardtemperatur ($T = 273$ K)

$\rho_{g, Norm}$ = normierte Dichte des Adsorptives (273K, 101 kPa)

ρ_1 = Dichte der Flüssigkeit

Die Zahlenwerte für $\rho_{g, Norm}$ und ρ_1 können der Literatur entnommen werden (Tab. 2.4). Zum Teil sind die gemessenen Volumina bei N_2 Adsorptionmessungen bereits korrigiert ($V_{ad, (STP)}$, STP = Standardtemperatur und –druck, 273 K, 101 kPa), daher kann die Gleichung F23 vereinfacht werden (F24):

$$V_a = V_{ad (STP)} \frac{\rho_{g, Norm}}{\rho_1} \quad (F24)$$

Tab. 2.4 Empfohlene Parameter für die Berechnung des Mikroporenvolumens.^[86]

| Gas | $\rho_{g, Norm}$ [g/cm ³] | Messtemperatur | ρ_1 [g/cm ³] | $\rho_{g, Norm} / \rho_1$ |
|-----------------------|--|----------------|----------------------------------|---------------------------|
| N₂ | $1.2504 \cdot 10^{-3}$ | 77 | 0.81 | $1.546 \cdot 10^{-3}$ |
| Ar | $1.7840 \cdot 10^{-3}$ | 77 | 1.47 | $1.21 \cdot 10^{-3}$ |
| Ar | $1.7840 \cdot 10^{-3}$ | 87 | 1.40 | $1.27 \cdot 10^{-3}$ |
| CO₂ | $1.9770 \cdot 10^{-3}$ | 195 | 1.28 | $1.547 \cdot 10^{-3}$ |

3 Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt wird auf die Grundlagen der Solvo- und Hydrothermalsynthese eingegangen. Diese eignen sich sehr gut zur Synthese neuer, poröser, kristalliner anorganisch-organischer Hybridverbindungen. Weiterhin wird die Synthese von Wirt-Gast Systemen und die Methode der post-synthetischen Modifizierung kurz erläutert.

3.1. Solvothermalsynthese

Solvothermalsynthesen bezeichnen heterogene Reaktionen in geschlossenen Gefäßen, die in einem flüssigen Medium oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels und somit einem Druck $p > 1$ bar durchgeführt werden.^[87,88] Der Begriff der Hydrothermalsynthese wird gebraucht, wenn Wasser als Lösungsmittel verwendet wird. Als Vorbild der Hydrothermalsynthese dient die Natur, da zahlreiche Mineralien unter den oben genannten Bedingungen gebildet wurden und werden. Heute werden zahlreiche Verbindungen, wie z.B. künstliche Edelsteine und Zeolithe mittels Hydrothermalsynthesen hergestellt.^[57] Die Synthesemethode hat sich aber auch für verschiedene andere Substanzklassen bewährt. Durch die Variation der Syntheseparameter wie Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel und Edukte können u.a. Elemente in schwer zugänglichen Oxidationsstufen stabilisiert oder metastabile Verbindungen (z.B. Zeolithe) erst erhalten werden.^[57,87] Oft werden diese Verbindungen in Form von Einkristallen erhalten. Chemisch betrachtet ist die Hydrothermalsynthese ein Spezialfall des chemischen Transports. Schwerlösliche Stoffe gehen als Komplexe in Lösung und reagieren über das fluide Medium Wasser. Aufgrund des vorliegenden Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten werden die Reaktionsprodukte durch Konvektion von Bereichen hoher Löslichkeit zu Bereichen niedriger Löslichkeit transportiert, um dort zu kristallisieren.^[88]

Die Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel sind stark von der Temperatur und dem verwendeten Druck abhängig, z.B. nimmt das Ionenprodukt des Wassers mit steigendem Druck und steigender Temperatur zu, die Viskosität nimmt

ab. Daher ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle bei der Hydrothermalsynthese sehr viel höher als unter Normalbedingungen. Allerdings wird eine Mindestlöslichkeit der Edukte von 2-5 % vorausgesetzt.^[87] Bei Solvothermalsynthesen werden üblicherweise Autoklaven mit einem Tefloneinsatz als Reaktionsgefäß verwendet (Abb. 3.1, links).



Abb. 3.1 Solvothermalsynthesen können in unterschiedlichen Gefäßen durchgeführt werden: z.B. im Stahlautoklaven (Mitte) mit Tefloneinsatz (links) oder in verschlossenen Gefäßen wie z. B. die hier dargestellten Glasgefäße (rechts).

Es gibt aber auch Reaktionen, in denen der Autoklav selbst als Reaktionsgefäß dient. Werden sehr milde Reaktionsbedingungen benötigt, hat sich der Einsatz von Glasgefäßen bewährt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthesen neuer poröser Verbindungen in 0.2-0.5 mL Mikrowellenglasgefäßen der Firma Biotage durchgeführt (Abb. 3.1, rechts). Diese eignen sich durch ihr geringes Volumen und den gut verschließbaren Deckel besonders gut für die Synthese unter Verwendung kleiner Eduktmengen. Analog zu den in der Literatur beschriebenen Synthesen, wurden die Reaktionen überwiegend im isothermalen Ofen durchgeführt.

3.2. Synthese der Wirt-Gast Systeme

Zur Synthese der Wirt-Gast Systeme bieten sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten an. Die Farbstoffe können entweder aus Lösung oder über die Gasphase adsorbiert werden.

3.2.1. Adsorption aus Lösung M1

Die Einbringung der Gäste in poröse Wirte kann mittels Imprägnierung durchgeführt werden. Zunächst wird der poröse Wirt in einen Schlenkkolben überführt und im Vakuum für einige Stunden thermisch aktiviert, um sicher zu gehen, dass alle freien Lösungsmittelmoleküle aus den Poren entfernt wurden (Abb. 3.2).



Abb. 3.2 Schlenkkolben zur Imprägnierung der porösen Wirtverbindungen.

Anschließend wird über ein Septum eine geringe Menge Farbstofflösung auf den Wirt gegeben und dieser damit imprägniert. Die Suspension wird gerührt, damit sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt.

3.2.2. Adsorption aus der Gasphase M2

Die Einbringung der Farbstoffe über die Gasphase setzt einen niedrigen Dampfdruck der Farbstoffmoleküle voraus. Bei dieser Methode werden zunächst alle frei vorliegenden Lösungsmittelmoleküle aus dem Wirt durch thermische Aktivierung entfernt. Anschließend wird die eingewogene Menge des Wirts in ein Rollrandglas überführt. Dieses wird in der Mitte eines Tefloneinsatzes platziert (Abb. 3.3) und die eingewogene Menge Farbstoff wird um das Rollrandgläschen im Tefloneinsatz verteilt.



Abb. 3.3 Zur Synthese über die Dampfphase wird der Wirt in ein Rollrandglas eingewogen (links), welches anschließend in einem Tefloneinsatz platziert wird. Um das Rollrandglas wird der Farbstoff im Tefloneinsatz verteilt (rechts).

Der Tefloneinsatz wird in den Stahlautoklaven überführt, verschlossen und über zwei Tage bei ca. 140 °C in einem isothermalen Ofen belassen. Durch den niedrigen Dampfdruck (Azobenzol besitzt einen Dampfdruck von 1 mmHg bzw. 1.3 mbar bei 104 °C) gehen die Farbstoffmoleküle in die Gasphase über und diffundieren in den Wirt.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird allerdings dadurch erschwert, dass Teflon mikroporös ist. So können Farbstoffmoleküle, Verunreinigungen oder Lösungsmittelmoleküle in den Poren vorliegen.

3.3. Post-synthetische Modifizierung

Mittels post-synthetischer Modifizierung können z. B. NH_2 -funktionalisierter MOFs durch Umsetzung mit Azobenzolderivaten, die z. B. Säurechlorid- oder Iso-cyanatgruppen tragen, funktionalisiert werden. Da letztere Reaktanten Hydrolyse empfindlich sind, müssen die Reaktionen unter Wasserausschluss durchgeführt werden. Daher muss der MOF vorher von Lösungsmittelmolekülen entfernt, d.h. thermisch aktiviert werden. Die thermische Aktivierung erfolgte in 2-5 mL Mikrowellenröhrchen der Firma Biotage (Abb. 3.4) im isothermen Ofen über Nacht.



Abb. 3.4 Zur post-synthetischen Modifizierung NH_2 -funktionalisierter MOFs wurden 2-5 mL Mikrowellenröhrchen der Firma Biotage verwendet.

Das Mikrowellenröhrchen mit dem aktivierten MOF wurde in eine modifizierte Schlenkapparatur überführt und sofort evakuiert (Abb. 3.5).

Die verwendeten Azobenzolderivate wurden in ein Rollrandglas eingewogen und in trockenem Lösungsmittel (Acetonitril) gelöst. Anschließend wurde die Farbstofflösung über das Septum der Schlenkapparatur zugegeben. Nach 15 min wurde die Apparatur belüftet, das Mikrowellenröhrchen verschlossen und die Reaktionsmischung wurde anschließend im Mikrowellenofen zur Reaktion gebracht.



Abb. 3.5 Modifizierte Schleckapparatur zur Aktivierung und Umsetzung der NH_2 -modifizierten MOFs.

4 Hauptteil

4.1 Hintergrund

Metall-organische Gerüstverbindungen sind in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus der Forschung getreten.^[1] Dieses große Interesse beruht nicht nur auf dem modularen Aufbau von MOFs, sondern auch auf der einfachen Porenfunktionalisierung.^[20] Es ist nicht nur möglich, die Porengröße gezielt unter Verwendung von Dicarbonsäurederivaten unterschiedlicher Größe einzustellen,^[17,18] sondern auch die Porenoberfläche kann durch Einbringung funktioneller Linkermoleküle modifiziert werden.^[23,24] Eine derartige Modifizierung sollte durch die Einbringung einer photoschaltbaren Azophenylgruppe möglich sein. Eine photoschaltbare Azogruppe, die frei in die Poren ragt, könnte durch die Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge eine *trans/cis* Isomerisierung durchführen. Diese Isomerisierung hat im freien Azobenzol zur Folge, dass sich nicht nur die Geometrie des Moleküls, sondern auch das Dipolmoment, die Polarität und die räumliche Ausdehnung ändern. All diese Änderungen könnten ebenfalls den Wirt (MOF) beeinflussen, wenn die photoschaltbare Azogruppe Teil des kristallinen Netzwerks wäre. Die aufgrund der *cis/trans* Isomerisierung hervorgerufenen Änderungen könnten folglich z. B. die Sorptionseigenschaften (Kapazität oder Kinetik) des MOFs beeinflussen.

Im Folgenden wird zunächst die Photochemie der *cis/trans* Isomerisierung von Azobenzol und die damit verbundenen physikalischen und geometrischen Änderungen erläutert. Weiterhin werden die literaturbekannten MOFs, die Azophenylgruppen tragen, vorgestellt. Anhand ausgewählter Beispiele wird auf die mögliche Beeinflussung der Sorptionseigenschaften eingegangen und die literaturbekannten azofunktionalisierten Silica-Materialien und ihre Eigenschaften kurz vorgestellt.

4.1.1 Azobenzol – das Standardbeispiel für Azo-Verbindungen

Azobenzole und deren zahlreiche Derivate sind die bekanntesten und am besten untersuchten Vertreter in der Farbstoffchemie.^[38] Azofarbstoffe absorbieren sichtbares Licht und zeigen eine große Lichtbeständigkeit. Die chromophoren Eigenschaften des Azobenzols sind auf die Azogruppe (-N=N-) in Konjugation mit zwei Phenylringen zurückzuführen. Aufgrund der -N=N-Doppelbindung kann Azobenzol in der *trans*(E)- oder in der *cis*(Z)- Konfiguration vorliegen. Durch die Isomerisierung ändert sich nicht nur die Geometrie des Moleküls, sondern auch der Platzbedarf und das Dipolmoment (Abb. 4.1).

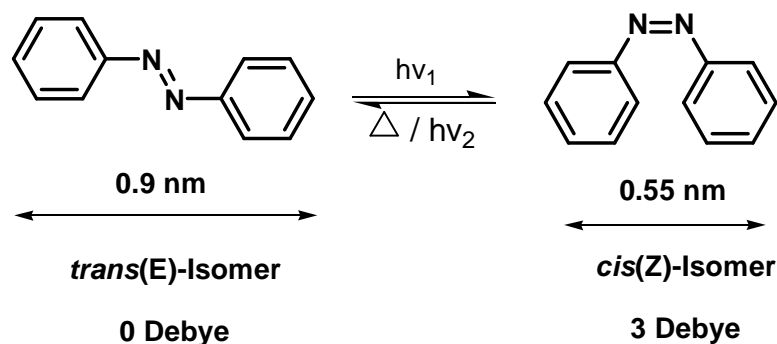


Abb. 4.1 Struktur und Eigenschaften des *trans*(E)- (links) und *cis*(Z)-Azobenzols (rechts).^[38]

Beide Isomere liegen im Gleichgewicht vor, wobei das *trans*(E)-Isomer das thermodynamisch stabilere ist. Das *cis*(Z)-Isomer ist kinetisch stabilisiert. Der Energieunterschied zwischen beiden Isomeren beträgt 12 kcal/mol.^[89] Die Aktivierungsenergie für die *trans/cis* Isomerisierung liegt in Lösung bei 23 kcal/mol^[90] und im Festkörper bei 31 kcal/mol.^[91] Diese Energiebarriere reicht aus, um die Isomere bei Raumtemperatur isolieren zu können. Das Gleichgewicht kann durch Bestrahlung mit UV-Licht auf die Seite des *cis*(Z)-Isomers verschoben werden. Mit einer Einstrahlungswellenlänge von $\lambda > 400 \text{ nm}$ oder dem Eintrag von Wärme verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des *trans*(E)-Isomers.

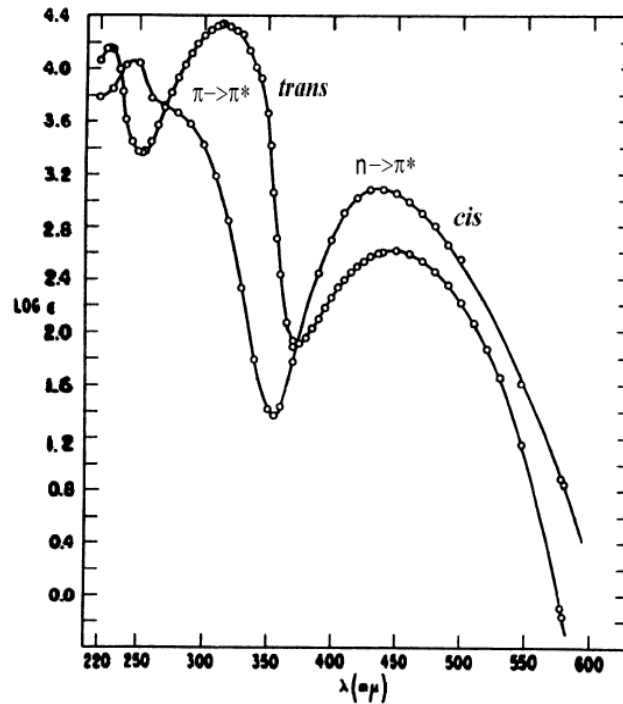


Abb. 4.2 UV/Vis-Spektren von *trans*(E)- und *cis*(Z)-Azobenzol bei 25 °C in Octan.^[92,93]

Cis- und *Trans*-Azobenzol besitzen drei zugängliche, angeregte Singulettzustände, die zu drei Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum führen (Abb. 4.2.). Die Bandenlagen sind für jedes Isomer unterschiedlich, daher können die Isomere anhand ihrer UV/Vis-Spektren unterschieden werden. Die möglichen Übergänge lassen sich anhand des Molekül-Orbital Diagramms des Azobenzol erklären (Abb. 4.3).

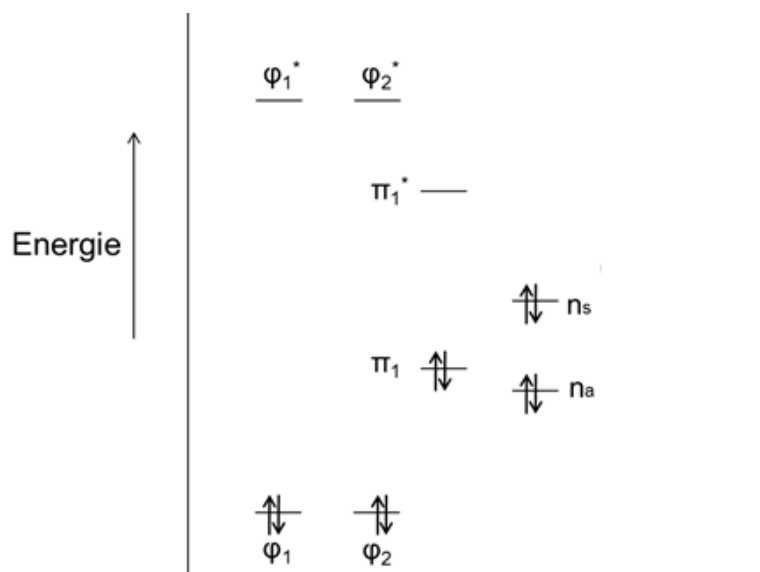


Abb. 4.3 Schematisches Molekül-Orbital-Diagramm des Azobenzols.^[94]

Im Molekül-Orbital Diagramm sind jeweils die drei besetzten Molekül-Orbitale mit der höchsten Energie und die drei nichtbesetzten Molekül-Orbitale mit der niedrigsten Energie sowie die nichtbindenden Atomorbitale der Azo-Stickstoffatome (n_a , n_s) gezeigt. Der Übergang mit der niedrigsten Energie ($n_s \rightarrow \pi_1^*$ Übergang, $S_0 \rightarrow S_1$) erfolgt bei $\lambda_{\max} = 450$ nm für *trans(E)*-Azobenzol und bei $\lambda_{\max} = 440$ nm für *cis(Z)*-Azobenzol (Abb. 4.2). Für Azobenzolderivate wurde beobachtet, dass die Lage der $n_s \rightarrow \pi_1^*$ Absorptionsbande nicht von der Art des Substituenten und der Temperatur abhängt, die Intensität der Bande jedoch schon.^[95] Im *trans(E)*-Azobenzol ist der $n_s \rightarrow \pi_1^*$ Übergang verboten.^[95] Die trotzdem auftretende, geringe Intensität der Bande ist auf die Kopplung mit anderen Zuständen zurückzuführen.^[95] Die Absorptionsbande des $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ Übergangs ($S_0 \rightarrow S_2$) liegt bei ca. $\lambda_{\max} = 330$ nm für das *trans(E)*-Isomer und bei $\lambda_{\max} = 314$ nm für das *cis(Z)*-Isomer (Abb. 4.2). Der Substituenteneinfluss auf die Lage der Bande ist im *cis(Z)*-Isomer deutlich stärker ausgeprägt, wodurch die Bande durch große konjugierte π -Systeme zu kleineren Wellenlängen verschoben wird.^[95]

Die größte Anregungsenergie benötigt der $\varphi \rightarrow \varphi^*$ Übergang. Dies ist auf die enge Nachbarschaft der φ -Orbitale zu den Benzolringen zurückzuführen. Hierdurch kann es zu einem Übergang kommen, der im Ring lokalisiert ist und sehr viel Anregungsenergie benötigt.^[94] Die Absorptionsbande des $\varphi \rightarrow \varphi^*$ Übergangs liegt für beide Isomere zwischen 230 – 240 nm.

Obwohl der Mechanismus der *trans/cis* Isomerisierung des Azobenzols seit vielen Jahren experimentell und theoretisch untersucht wird, ist dieser noch nicht endgültig verstanden. Es werden drei Mechanismen diskutiert (Abb. 4.4):

1. Inversionsmechanismus^[38,96]
2. Rotationsmechanismus^[38,96]
3. „Hula-Twist“-Mechanismus^[97,98]

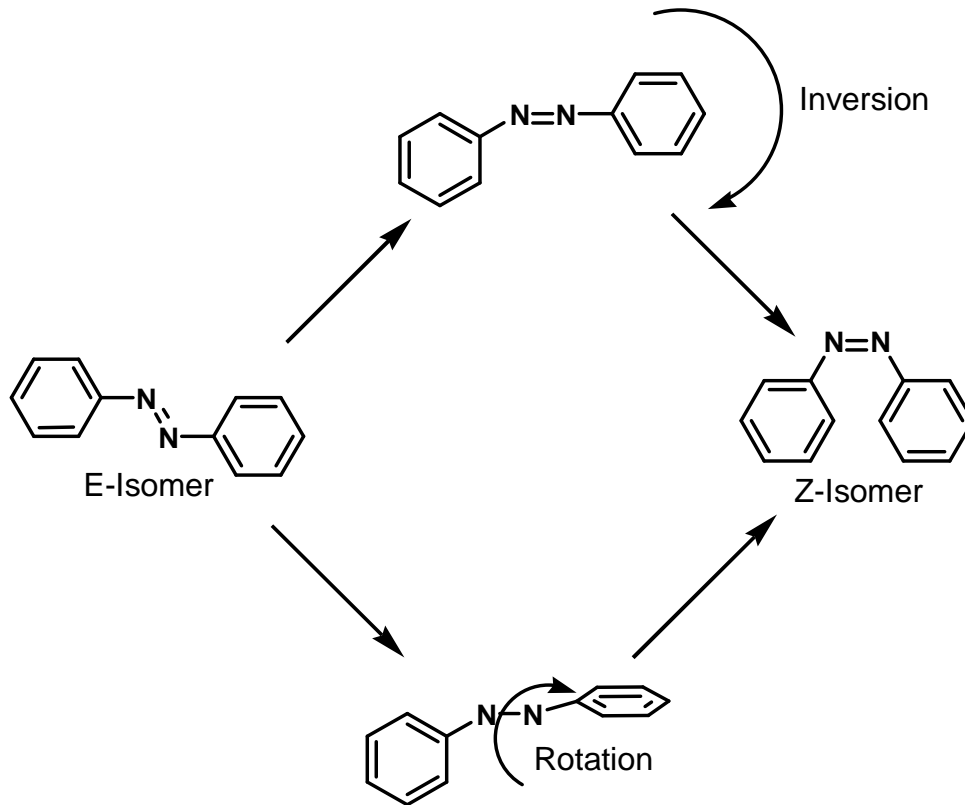


Abb. 4.4 Rotations- und Inversionsübergangszustände des Azobenzols.^[38,96]

Welcher Isomerisierungsweg beobachtet wird, hängt von der Art der Anregung (thermisch, optisch, etc.) ab.

In Abb. 4.4 ist sowohl der Inversions- als auch der Rotationsmechanismus dargestellt. Der Inversionsmechanismus erfolgt, indem ein Phenylring des *trans*-Isomers auf gleicher Ebene gedreht wird. Dabei wird eine lineare -N=N-Phenyl-Konformation durchschritten (Abb. 4.4). Im Falle des Rotationsmechanismus erfolgt die Isomerisierung über eine Rotation um die N=N-Bindung. Hierbei stehen die beiden Phenylringe senkrecht zueinander (Abb. 4.4).

Die dritte Möglichkeit der *trans/cis* Isomerisierung kann durch den „Hula-Twist“-Mechanismus beschrieben werden (Abb. 4.5).

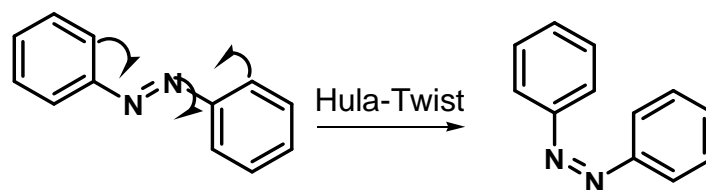


Abb. 4.5 „Hula-Twist“ Mechanismus des Azobenzols.^[97,98]

Der „Hula-Twist“-Mechanismus findet meist im festen Zustand und bei tiefen Temperaturen statt. Da bei diesem Mechanismus nur die Zentralatome involviert sind, spricht man vom „Hula-Twist-Mechanismus“.

Das *trans*- und das *cis*-Isomer unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften (Tab. 4.1).

Tab. 4.1 Durch *trans/cis* Isomerisierung hervorgerufene Änderungen im Azobenzol.

| Änderung | <i>trans</i> -Azobenzol | <i>cis</i> -Azobenzol |
|--|-------------------------|-----------------------|
| Geometrie ^[42] | 9.0 Å / planar | 5.5 Å / gewinkelt |
| Van der Waals Volumen ^[45] | 144 Å ³ | +127 Å ³ * |
| Polarität ^[43] | hydrophober | hydrophiler |
| Dipolmoment ^[44] | 0 D | 3 D |

*Für die Isomerisierung zum *cis*-Isomer werden 127 Å³ extra Volumen benötigt.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass Azobenzolderivate die Anforderungen eines reversiblen Photoschalters erfüllen: Sowohl die Geschwindigkeit der Photoisomerisierung,^[99] als auch die Quantenausbeuten sind hoch, Nebenreaktionen wie Photoreduktion, -oxidation und -cyclisierung treten außerdem kaum auf.^[38]

4.1.2 Anorganisch-organische Hybridverbindungen mit Azofunktionalität

In der Literatur sind einige anorganisch-organischen Hybridverbindungen bekannt, in denen ein Linkermolekül eine Azogruppe trägt. Die hierzu verwendeten Linkermoleküle sind in Abb. 4.6 gezeigt.

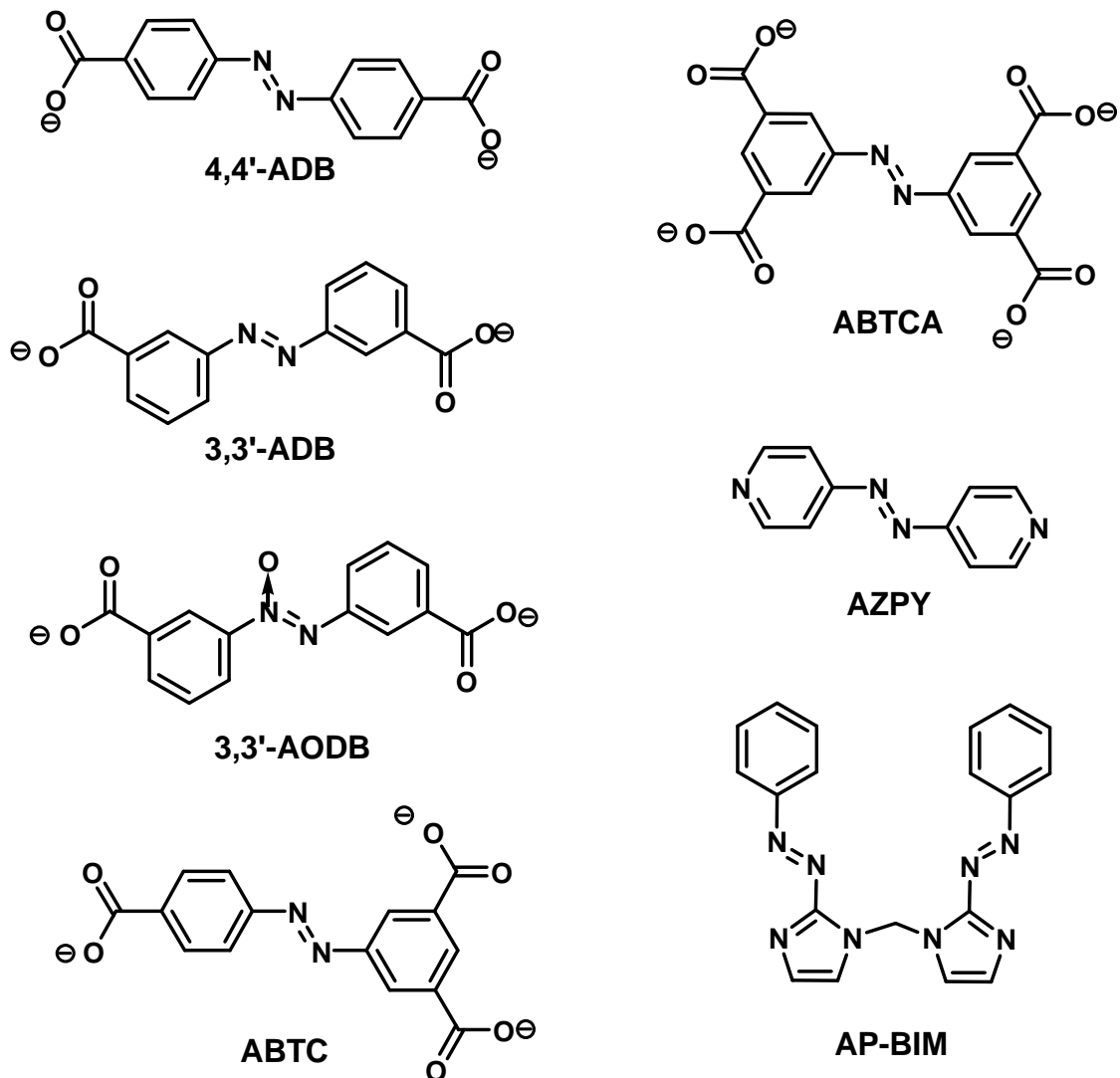


Abb. 4.6 In der Literatur verwendete azofunktionalisierte Linkermoleküle zum Aufbau anorganisch-organischer Hybridverbindungen: 4,4'-ADB = 4,4'-Azodibenzoat, 3,3'-ADB = 3,3'-Azodibenzoat, 3,3'-AODB = 3,3'-Azoxydibenzoat, ABTC = 3,4',5-Azobenzoetricarboxylat, ABTCA = 3,3',5,5'-Azobenzoetetracarboxylat, AZPY = 4,4'-Azo(bis)pyridin, AP-BIM = 1,1-bis[(2-Phenylazo)imidazol-1-yl]methan.

Es ist auffällig, dass die Azogruppe fast ausschließlich als Teil der organischen Gerüstmoleküle vorliegt und daher nie frei in die Pore ragen kann. Aus diesem

Grund konnte vermutlich die *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppe in den vorliegenden Verbindungen bisher nicht beobachtet werden. Gründe hierfür könnten der große Platzbedarf und die starke strukturelle Änderung während der *cis/trans* Isomerisierung sein. Eine Ausnahme bildet das Linkermolekül AP-BIM (Abb. 4.6). Die Verknüpfung zu einer Gerüstverbindung findet über die Stickstoffatome des Imidazolmoleküls statt. Daher ist die Azogruppe nicht Teil des starren Kristallgitters und könnte somit leichter isomerisieren. Entsprechende Ergebnisse wurden allerdings bisher nicht veröffentlicht.^[100] Alle literaturbekannten anorganisch-organischen Hybridverbindungen, die aus den in Abb. 4.6 gezeigten Linkermolekülen aufgebaut sind, sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Tab. 4.2 Die bisher in der Literatur beschriebenen anorganisch-organischen Hybridverbindungen mit azofunktionalisierten Linkermolekülen.

| Linkermolekül | Summenformel | Anmerkungen / Verwendungen |
|-----------------|--|---|
| 4,4'-ADB | $[\text{Tb}_2(\text{ADB})_2[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4 \cdot 16 (\text{CH}_3)_2(\text{SO})]^{[101]}$ | interpenetrierende Gitter, kleine Poren |
| | $[\text{Ln}_2(\text{ADB})_3(\text{DMSO})_4] \cdot 6 \text{DMSO} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^{[102]}$ Ln = Ce, Sm, Eu, Gd | Eu-Verbindung zeigt Lumineszenz |
| | $[\text{Ce}_3(\text{ADB})_3(\text{HADB})_3] \cdot 30 \text{DMSO} \cdot 29 \text{H}_2\text{O}^{[102]}$ | Synthese und Charakterisierung |
| | $[\text{Ce}_2(\text{ADB})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{[102]}$ | |
| | $[\text{Al}(\text{OH})(\text{ADB})] = \text{MIL-129}^{[103]}$ | unporös |
| | $[\text{Zn}(4,4'\text{-ADB})(\text{Py})_2]_n^{[104]}$ $[\text{Cd}(4,4'\text{-ADB})(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{[104]}$ $[\text{Co}(4,4'\text{-ADB})(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{[104]}$ | eindimensionale Ketten aus Zn/Cd/Co-Atomen, die über 4,4'-ADB Moleküle verknüpft sind |
| | $[\text{Ba}(4,4'\text{-ADB})]^{[104]}$ | dreidimensionale Struktur |
| | $[\text{Cd}(4,4'\text{-ADB})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]^{[104]}$ | Schichtenverbindung |
| | $[\text{Zn}(4,4'\text{-ADB})(4,4'\text{-Bpe})_{0.5}] \cdot x \text{G}$ (G=Gast) ^[105] | 3-fach interpen. Netzwerk, starke Selektivität von H_2/N_2 , H_2/CO , CO_2/CH_4 |
| | $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-ADB})_2(\text{DMA})_2] \cdot (\text{DMA})(\text{Py})(\text{H}_2\text{O})_2$ (MOF-119) ^[106] | interpenetrierende Gitter |

| | | |
|--|--|--|
| 3,3'-ADB | $(\text{H}_2\text{NMe}_2)(\text{NH}_4)[\text{Cd}(3,3'\text{-ADB})_2]^{[107]}$ | starke SHG Eigenschaften |
| | $[\text{Pb}(3,3'\text{-ADB})(\text{phen})]_n^{[104]}$ | eindimensionale Ketten |
| | $[\text{Zn}(3,3'\text{-ADB})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]^{[104]}$ | zweidimensionale Schichten |
| | $[\text{Co}_3(3,3'\text{-ADB})_2(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{[104]}$ $[\text{X}_2(3,3'\text{-ADB})_3(\text{phen})_2]^{[104]}$ (X=Y, Sm, Er) | zweidimensionale Schichten zweidimensionale Schichten |
| 3,3'-AODB | $[\text{Cu}_3(3,3'\text{-AODB})(\text{PPh}_3)_2]^{[104]}$ | eindimensionale Ketten |
| ABTC | $[\text{Gd}_2(\text{ABTC})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}^{[108]}$ | erster, poröser lanthanoidhaltiger MOF |
| ABTCA | $[\text{In}_3\text{O}(\text{ABTCA})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3^{[109,85]}$ | hohe Speicherkapazität für H ₂ |
| | $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{ABTCA})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3] 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3^{[110]}$ | Mikroporenvolumen von 0.57 cm ³ /g und Aufnahme von CO ₂ (13.1 mmol/g) |
| AZPY | $[\text{Mn}(\text{AZPY})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{EtOH}^{[111]}$ | kleine Poren |
| | $[\text{Co}_2(\text{AZPY})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{Me}_2\text{CO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^{[111]}$ | gutes Adsorptionsvermögen für Gase |
| | $[\text{Co}(\text{AZPY})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{EtOH}^{[111]}$ | |
| | $[\text{Cd}(\text{AZPY})_2(\text{NO}_3)_2(\text{AZPY})] (4 \text{AZPY})^{[111]}$ | |
| | $[\text{Cd}_2(\text{AZPY})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot 2 \text{Me}_2\text{CO}^{[111]}$ | |
| | $[\text{Cd}(\text{pzdc})(\text{AZPY})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{[112]}$ | N ₂ wird nicht adsorbiert, dafür aber H ₂ O, MeOH, EtOH, THF und Me ₂ CO |
| | $[\text{M}_2(\text{AZPY})_6(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot \text{AZPY} \cdot \text{H}_2\text{O}^{[113]}$ M = Ni, Co | Synthese und Charakterisierung der Verbindungen, zeigen starke Wechselwirkungen mit aromatischen Gastmolekülen |
| | $[\text{Zn}(\text{AZPY})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{PF}_6 \cdot 2 \text{AZPY} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{[113]}$ | |
| $[\text{Ag}(\text{AZPY})] \cdot \text{PF}_6^{[113]}$ | | |
| $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{AZPY})_2] \cdot \text{AZPY}^{[113]}$ | | |
| $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{AZPY})_2] \cdot 3 \text{Toluol}^{[113]}$ | | |
| $[\text{Fe}_2(\text{AZPY})_4(\text{NCS})_4] \cdot \text{EtOH}^{[114]}$ | Mikroporöses Material, das Spincrossover Eigenschaften besitzt | |

| | | |
|---------------|--|--|
| AP-BIM | $[\text{Zn}_3(\text{AP-BIM})_6(\text{BF}_4)_6] \cdot 34 \text{H}_2\text{O}^{[100]}$ | Untersuchung der Wasserclathrate in den Hohlräumen des MOFs |
| | $[\text{Zn}_3(\text{AP-BIM})_6(\text{ClO}_4)_6] \cdot 34 \text{H}_2\text{O}^{[100]}$ | |

DMSO = Dimethylsulfoxid, HNMe₂ = Dimehtylamin, DMF = Dimethylformamid, pzdc = Pyrazine-2,3-dicarboxylat, phen = Phenanthrolin, PPh₃ = Triphenylphosphin, Py = Pyridin, Bpe = *trans*-Bis(4-pyridyl)ethylen, DMA = N,N-Dimethylacetamid

Die azofunktionalisierten Linkermoleküle wurden in den Studien nicht aufgrund ihrer möglichen Isomerisierungseigenschaften ausgewählt. Vielmehr lag der Fokus auf dem Einsatz N-haltiger, leicht synthetisierbarer und großer Linkermoleküle.^[111] Aufgrund der verlängerten Linkermoleküle wurden manche Strukturen mit interpenetrierenden Netzwerken erhalten. Diese weisen geringe Sorptionskapazitäten, jedoch hohe Stabilitäten und Adsorptionseenthalpien auf.^[111,112,113] Weiterhin wurden die azofunktionalisierten Linkermoleküle zur Synthese von ((H₂NMe₂)(NH₄)[Cd(3,3'-ADB)₂]), eine Verbindung, die SHG-Eigenschaften aufweist,^[107] oder zur Einbringung elektronischer Schalter in Kombination mit Eisen(III)-Ionen als Zentralatom verwendet. Außerdem wurden die azofunktionalisierten Linkermoleküle auch als Spincross-over-Zentrum untersucht^[114] und zur Erforschung der sich in den Hohlräumen von [Zn₃(AP-BIM)₆(BF₄)₆] · 34 H₂O bzw. [Zn₃(AP-BIM)₆(ClO₄)₆] · 34 H₂O bildenden 3D Wassercluster^[100] verwendet. Unter anderem wurden die azofunktionalisierten Linkermoleküle häufig mit Lanthanoidsalzen umgesetzt, wobei das Augenmerk bei diesen Versuchen weitestgehend auf der Synthese lanthanoidehaltiger MOFs lag und das Linkermolekül eine untergeordnete Rolle spielte.^[102]

4.1.3 Beeinflussung von Sorptionseigenschaften poröser Verbindungen

Seit in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts Zeolithe synthetisch und im großen Maßstab hergestellt werden, hat sich der Trennprozess von Gasen mithilfe der Adsorption in der Industrie zunehmend bewährt.^[115,116,117] Über die Jahre wurden die Adsorptionsmittel dahingehend optimiert, dass es heute möglich ist, für viele Trennprozesse das optimale Adsorptionsmittel zu synthetisieren.^[118,119] Hierbei hat sich das Hauptaugenmerk der Forschung von Zeolithen auf die Synthese,

Charakterisierung und Optimierung von anorganisch-organischen Hybridverbindungen verlagert, da es im Prinzip deutlich einfacher ist, diese Materialien zu modifizieren.^[120] Dabei können nicht nur die Porengrößen und –zugänge angepasst werden, sondern auch die Porenoberfläche modifiziert werden.^[20] Für einen erfolgreichen Adsorptionsprozess ist die Wahl des Adsorbens entscheidend. In manchen Fällen werden starke Adsorptionswechselwirkungen zwischen dem zu reinigenden Gas und dem Adsorbens benötigt. Auf der anderen Seite kann auch die Größenselektivität der Adsorbentien genutzt werden, um eine hohe Reinheit des Gases zu erhalten. Allerdings ist es nicht nur wichtig, das Adsorbens nach Größe und Form der Poren, bzw. der Oberflächenbeschaffenheit der Poren auszuwählen, sondern es muss auch immer die Polarisierbarkeit, das Dipol- oder das Quadrupolmoment des verwendeten Gases berücksichtigt werden. Nur die Kombination aus beiden Überlegungen führt zum gewünschten Ergebnis. Zeigt das verwendete Gas eine große Polarisierbarkeit, aber geringe Polarität, sollte ein Adsorbens mit einer großen spezifischen Oberfläche gewählt werden.^[12] Adsorbentien mit polarisierbaren Oberflächen sind besonders gut geeignet Gasmoleküle, die ein Dipolmoment aufweisen, zu adsorbieren.^[12] Besitzt das Gasmolekül ein großes Quadrupolmoment, eignen sich Adsorbentien mit Oberflächen, die große elektrische Feldgradienten besitzen.^[12] Weiterhin können Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π -Wechselwirkungen für den Trenn- oder Reinigungsprozess ausgenutzt werden und müssen bei der Auswahl der Materialien berücksichtigt werden.^[12]

Mit Hilfe der in der Tab. 4.3 beschriebenen physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Gase und Dämpfe können Überlegungen aufgestellt werden, welche Voraussetzungen für eine optimale Speicherung oder Trennung von Gasen gegeben sein müssen.

Tab. 4.3 Tabelle mit physikalischen Parametern ausgewählter Gase und Dämpfe.

| Gas / Dampf | Siedepunkt (K) bis 1 bar | T _c (K) | P _c (bar) | kin. Durchmesser (Å) | Polarizierbarkeit x 10 ²⁵ (cm ³) | Quadrupolmoment x 10 ²⁶ (esu cm ²) |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|---|---|
| Ar ^[12] | 86.17 | 150.86 | 48.98 | 3.54 | 16.41 | 0 |
| CO ₂ ^[121] | 216.55 | 304.12 | 73.74 | 3.3 | 29.11 | 4.30 |
| CH ₄ ^[121] | 111.66 | 190.56 | 45.99 | 3.76 | 25.93 | 0 |
| H ₂ ^[12] | 20.27 | 32.98 | 12.93 | 2.83-2.89 | 8.04 | 0.66 |
| H ₂ O ^[121] | 373.15 | 647.14 | 220.6 | 2.64 | 14.5 | 0 |
| N ₂ ^[12] | 77.35 | 126.20 | 33.98 | 3.64-2.80 | 17.40 | 1.52 |
| O ₂ ^[12] | 90.17 | 154.58 | 50.43 | 3.47 | 15.81 | 0.39 |

Zahlreiche Beispiele in der Literatur beschreiben die selektive Adsorption von CO₂ neben CH₄, da CO₂ ein großes Quadrupolmoment, CH₄ aber keines besitzt.^[122,123,124,125] Neben den unterschiedlichen Quadrupolmomenten kann die selektive Aufnahme von CO₂ gegenüber CH₄ auch in MOFs mit ungesättigten Metallzentren beobachtet werden. Der wohl bekannteste MOF mit einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum ist HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology, ([Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃] · n H₂O).^[126] Für HKUST-1 wurde gezeigt, dass z.B. Tetrahydrothiophen und Thiophen selektiv aus Erdgas,^[127,128] Benzin und Diesel abgetrennt werden können, da sich koordinative Cu-S Bindungen ausbilden.^[129]

Eine Untersuchung an MOF-177 zeigte eine selektive Aufnahme von Sauerstoff gegenüber Stickstoff. Dies kann auf die höhere magnetische Suszeptibilität des Sauerstoffs gegenüber Stickstoff zurückgeführt werden.^[130]

Weiterhin können auch hydrophile oder hydrophobe Oberflächen innerhalb einer porösen Verbindung großen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften haben.^[131,132] Am Beispiel von Cu(etz) (etz = 3,5-Diethyl-1,2,4-triazol) zeigt sich, dass MeOH, EtOH und MeCN selektiv gegenüber H₂O aufgenommen werden. Als Grund hierfür wird die kinetisch kontrollierte Flexibilität und die hydrophobe Oberfläche der Poren angegeben.^[131]

Ähnliche Untersuchungen wurden für die Verbindung STAM-1 ($[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.66 \text{ H}_2\text{O}$), die $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C-R})_4]$ paddle-wheel Einheiten enthält, welche über den Monomethylester der Trimesinsäure miteinander verknüpft sind, gezeigt.^[133] Die Struktur ist aus relativ kleinen, hydrophilen Käfigen, die sich in der Nähe der Metallzentren befinden, und größeren, hydrophoben Käfigen aufgebaut (Abb. 4.7). Die Sorptionseigenschaften der Verbindung wurden intensiv untersucht. Mit Hilfe von STAM-1 ist es möglich, N_2 und O_2 kinetisch zu trennen, dies ist bisher industriell nur mit Hilfe der PSA (pressure swing adsorption) an Aktivkohle möglich. Die zweite Besonderheit dieser Verbindung ist ihre beeinflussbare Sorptionseigenschaft. Im nicht aktivierten Zustand sind die hydrophilen Käfige, im aktivierten Zustand nur die hydrophoben Käfige zugänglich. Somit ist je nach Aktivierung, nur ein Teil der Käfige an den Adsorptionsprozessen beteiligt.^[133]

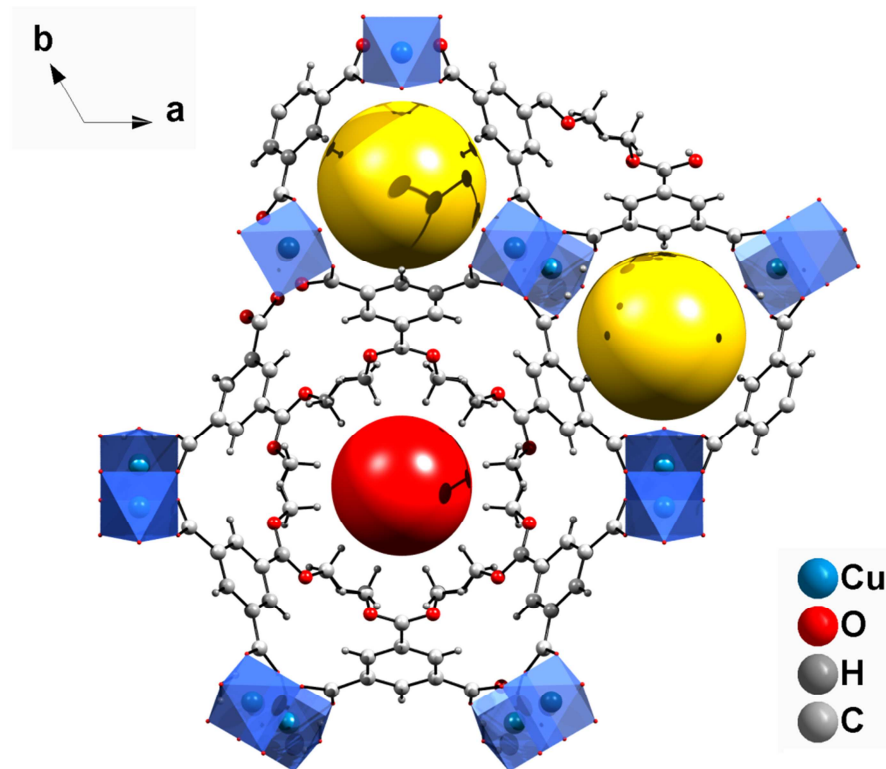


Abb. 4.7 Struktur von STAM-1: die gelben Kugeln markieren die hydrophilen, die roten die hydrophoben Käfige. In den hydrophilen Käfigen befinden sich Wassermoleküle, in den hydrophoben die Estergruppen.^[134,133]

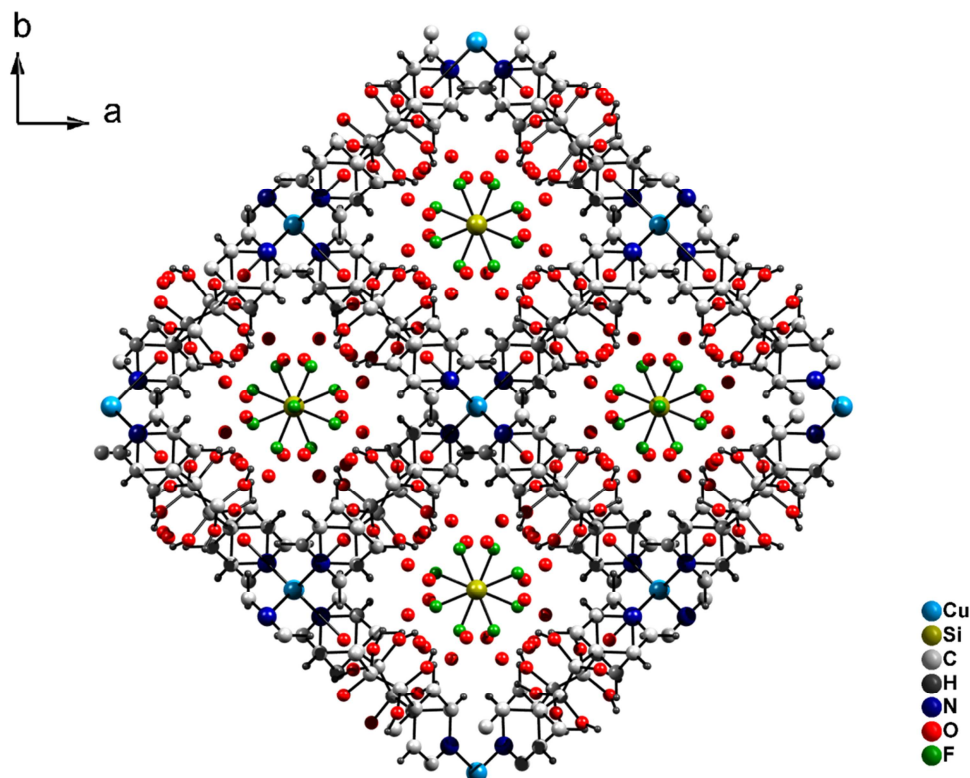


Abb. 4.8 In der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpcd})_2(\text{H}_2\text{O})\text{SiF}_6]_2$ sind die Kanäle durch die großen SiF_6^{2-} Ionen blockiert, wodurch die Adsorption von EtOH erschwert wird.^[135]

Weiterhin können die Sorptionseigenschaften eines Materials auch durch anionische Gäste in den Poren beeinflusst werden. Beispiel hierfür sind die MOFs mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{bpcd})_2(\text{H}_2\text{O})\text{SiF}_6]$ und $[\text{Cu}(\text{bpcd})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$ (bpcd = *meso*-1,2-Bis(4-pyridyl)-1,2-ethandiol).^[136] Beide MOFs zeigen ein unterschiedliches Sorptionsverhalten gegenüber Methanol- und Ethanoldampf. Der NO_3^- -haltige MOF nimmt etwa gleich viel MeOH und EtOH auf. Die kleineren NO_3^- -Ionen sorgen dafür, dass die Kanäle der Struktur für die MeOH und EtOH Moleküle zugänglich sind. Der SiF_6^{2-} -haltige MOF hingegen zeigt eine größere Aufnahmekapazität von MeOH und es wurden nur geringe Mengen an EtOH adsorbiert. In dieser Verbindung sind die Kanäle der Struktur durch die großen SiF_6^{2-} -Ionen blockiert (Abb. 4.8) und erst nachdem der „gate-opening“ Druck erreicht ist, ist eine Aufnahme von MeOH möglich. Das Netzwerk muss sich erst weiten, bevor eine Adsorption möglich ist. Die EtOH Moleküle können allerdings von $[\text{Cu}(\text{bpcd})_2(\text{H}_2\text{O})\text{SiF}_6]$ nicht adsorbiert werden, da diese zu groß für die Öffnungen sind.^[136]

Ein weiteres Beispiel für einen MOF, in dem die Sorptionseigenschaften von den zum Ladungsausgleich eingelagerten Kationen abhängig sind, ist die Verbindung **1-ppz** ($(\text{H}_2\text{ppz})[(\text{In}_2(\text{L}_2)] \cdot 3.5 \text{ DMF} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) (ppz = Piperazin, L = 1,1',4',1'',4'',1'''-Quaterphenyl-3,5,3''',5'''-tetracarboxylat). Diese zeigt die Eigenschaften des „kinetic trapping“ für N_2 und H_2 Adsorption.^[137]

Werden die Piperazin Kationen gegen kleinere Li^+ -Kationen ausgetauscht, entsteht die Verbindung **1-Li** mit der Summenformel $(\text{Li}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}[\text{In}_2(\text{L}_2)] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$) (Abb. 4.9). Für diese Verbindung konnten größere Porenvolumina und spezifische Oberflächen sowie eine größere Affinität gegenüber H_2 , im Gegensatz zur Verbindung **1-ppz** gemessen werden.^[137] In einer späteren Untersuchung zeigte sich, dass in **1-Li** nicht die Li^+ -Ionen zu einer größeren Wasserstoffaufnahme führen. Mit Neutronenbeugung konnte nachgewiesen werden, dass sich die H_2 Moleküle in der Nähe der Sauerstoffatome der Carboxylate befinden.^[138]

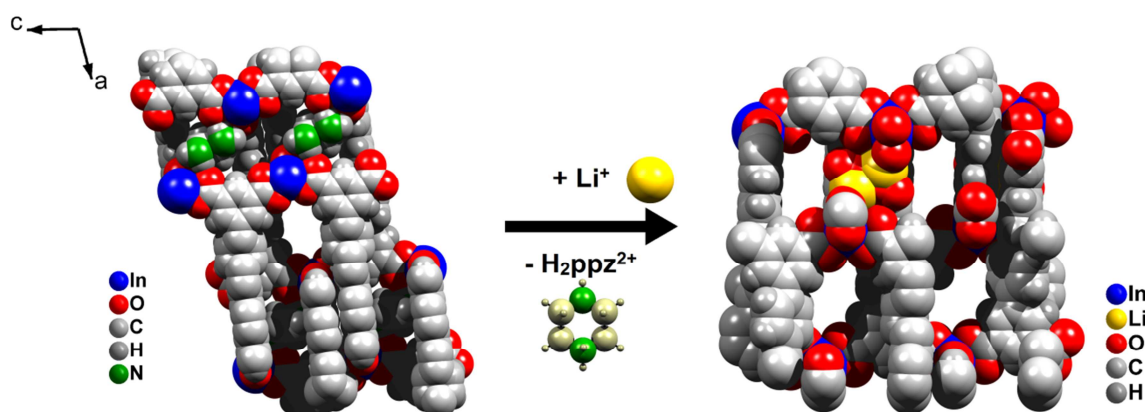


Abb. 4.9 Gerüststrukturen der Verbindungen **1-ppz-solv** (links) und **1-Li-solv** (rechts).^[139]

Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass Gäste in porösen Materialien einen starken Einfluss auf die Sorptionseigenschaften haben können. Wird eine photoschaltbare Azogruppe in einen MOF eingebracht, sollte dies ebenfalls zu veränderten Sorptionseigenschaften des Materials führen. Durch die *cis/trans* Isomerisierung ändert sich nicht nur die Geometrie, sondern auch die räumliche Anordnung der Azogruppe, das Dipolmoment und die Polarität. Das *trans*-Isomer ist hydrophober als das *cis*-Isomer. Daher wäre es interessant zu untersuchen, ob diese Eigenschaften ein ähnliches Sorptionsverhalten hervorrufen, wie die Verbindung STAM-1. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass die Sorptionseigenschaften eines MOFs durch Photoisomerisierung der integrierten Azogruppe be-

einflusst werden können.^[55,56] Für Zeolithe und mesoporöse Silicamaterialien mit Azofunktionalität konnte bereits in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts gezeigt werden, dass die reversible Isomerisierung der Azogruppe auch auf anderen Wegen genutzt werden kann.

Zur Einbringung photoschaltbarer Azoverbindungen bieten sich kristalline, poröse Materialien, wie z.B. Zeolithe oder Silica-Materialien an. Verglichen mit Polymeren, haben die den Vorteil der höheren thermischen und mechanischen Stabilität. Außerdem weisen sie eine geordnete, uniforme Porenstruktur auf. In ersten Arbeiten wurde die ship-in-the-bottle Synthese diverser Azobenzolderivate in mesoporösem Zeolith-Y untersucht.^[46] Zu dem Zeitpunkt wurden allerdings noch keine photoschaltbaren Eigenschaften untersucht. Später wurden Azobenzolmoleküle in $\text{AlPO}_4\text{-5}$, ZSM-5 und Silikalit-1 eingelagert und die photoinduzierte *cis/trans* Isomerisierung mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht.^[50] Die Komposite änderten ihren Brechungsindex, nachdem sie belichtet wurden.^[50] Es sind zahlreiche weitere Arbeiten zur Synthese von „schaltbaren Membranen“ auf Basis von Zeolith-Azobenzol Wirt-Gast Systemen erschienen.^[140-143] In den meisten Fällen wird die photoinduzierte *trans/cis* Isomerisierung der eingelagerten Azobenzolmoleküle zum „Schalten“ verschiedener Eigenschaften wie dem elektrischen Widerstand oder der Leitfähigkeit^[140,141] sowie der Ionenpermeabilität^[142,42] bzw. der Gasdurchlässigkeit untersucht.^[52,53,143] Aufgrund der engen Porenstruktur eignen sich die Komposit-Materialien auf Basis von Molekularsieben nicht zur Einlagerung großer Farbstoffmoleküle.

Im Jahr 2000 wurde zum ersten Mal gezeigt, dass mesoporöse Verbindungen mit Azobenzolderivaten kovalent modifiziert werden können. Dazu wurde MCM-41 während der Synthese mit einem aus 4-[(4-Dimethylaminophenyl)azo]benzoesäure und 3-Aminopropyltriethoxysilan hergestellten Linkermolekül umgesetzt (Abb. 4.10).^[51]

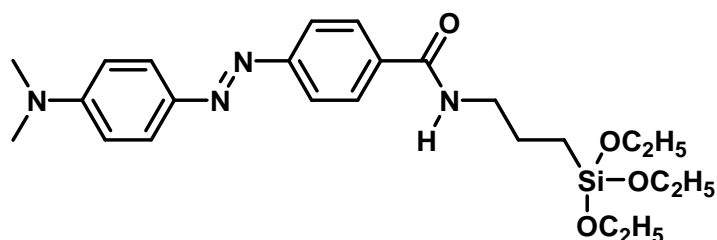


Abb. 4.10 Modifiziertes Azobenzolderivat zur Funktionalisierung der Porenwände in MCM-41.^[51]

Durch Soxhlettextraktionen sowie mit Hilfe der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie konnte der kovalente Einbau der Azoverbindung bestätigt werden. Allerdings wurde die Verbindung nicht in Hinblick auf ihre photochromen Eigenschaften untersucht (Abb. 4.10).^[51] In einer weiteren Arbeit wurde die Funktionalisierung von hexagonal mesoporösen Silica mit 4-(3-Triethoxysilylpropylureido)azobenzol beschrieben.^[47] Mit der EISA (evaporation-induced-self-assembly) Technik wurden dünne Filme eines azobenzolhaltigen Silicas hergestellt (Abb. 4.11).

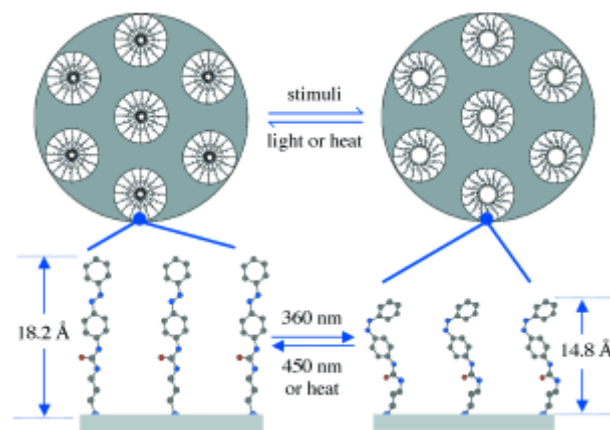


Abb. 4.11 Mit Hilfe der EISA Technik wurden dünne Filmes eines mit 4-(3-Triethoxysilylpropylureido)azobenzol funktionalisierten Silica hergestellt. Berechnungen zeigen, dass es möglich sein sollte, durch die reversible *cis/trans* Isomerisierung der Azobenzole die Porenöffnungen reversibel zu schließen und zu öffnen.^[144]

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie wurde die reversible *cis/trans* Isomerisierung gezeigt. Die Verbindung wurde mit dem Ziel hergestellt, dass die mit Azobenzol-derivaten funktionalisierten Silicaporen durch die Photoisomerisierung gezielt geöffnet und geschlossen werden können. Hierdurch sollte z.B. der Ionentransport durch die Poren beeinflusst werden. In dieser Arbeit konnte jedoch nicht gezeigt werden, ob sich das Porenvolumen in Abhängigkeit zur Konfiguration der Isomere verändert, da die *cis/trans* Isomerisierung im Dunkeln und im Vakuum zu schnell erfolgte, um mittels SAW (surface acoustic wave) N₂-Sorptionsuntersuchungen Unterschiede detektieren zu können.^[47]

Andere Arbeiten beschäftigten sich mit der direkten Funktionalisierung der Porenwand von mesoporösen Silica mit Azobenzolderivaten. In diesem Fall kann ebenfalls die Porenöffnung je nach vorliegendem *trans*- oder *cis*-Isomer geschlossen oder geöffnet werden (Abb. 4.12).^[48]

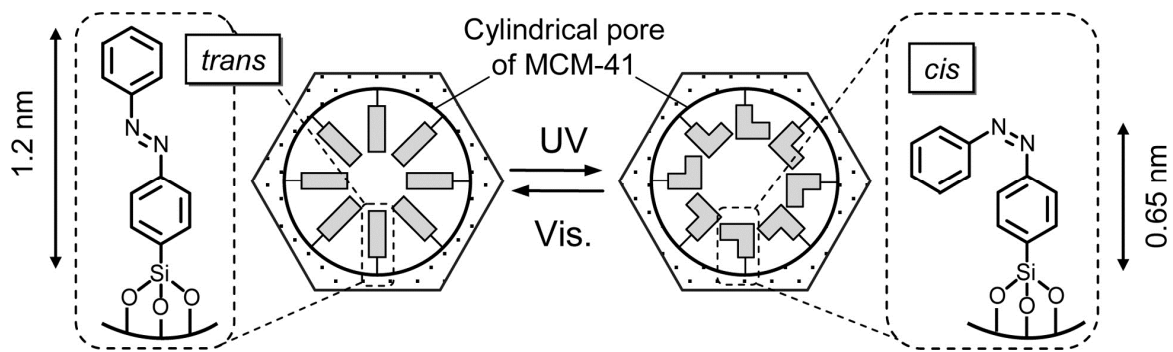


Abb. 4.12 Schematische Abbildung des Konzepts der Photoisomerisierung in mit Azobenzol modifiziertem mesoporösem Silica.^[145]

Die Funktionalisierung wurde mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung und Sorptionsmessungen bzw. Porenradienverteilung nachgewiesen. Die *cis/trans* Isomerisierung des Azobenzols konnte in den aufgenommenen UV/Vis Spektren beobachtet werden. Die Beobachtungen konnten jedoch nicht mit Hilfe von N_2 Sorptionsmessungen bestätigt werden.^[48]

Die durch die *cis/trans* Isomerisierung hervorgerufene Änderung der Polarität konnte in HPLC (high pressure liquid chromatography) Messungen ausgenutzt werden.^[54] Funktionalisiertes Silicagel wurde mit verschiedenen Azobenzolderivaten umgesetzt und zur Trennung verschiedener Farbstoffe verwendet (Abb. 4.13).

Die reversible *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppe bewirkte eine reversible Änderung der Polarität der Oberfläche der stationären Phase, wodurch verbesserte Retentionszeiten erreicht werden konnten.^[54]

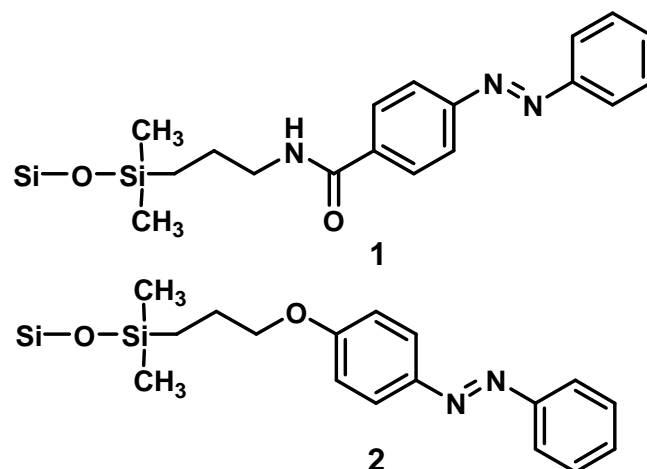


Abb. 4.13 Zwei mögliche Funktionalisierungen zur Modifizierung der Silica-Materialien, die als stationäre Phasen in den HPLC-Versuchen eingesetzt wurden.^[54]

In einer weiteren Arbeit bezüglich der Verbesserung von Retentionszeiten in der HPLC wurde eine stationäre Phase untersucht, die mit einer Azobenzol-Cyclodextrin Einheit modifiziert wurde (Abb. 4.14).^[43] Durch diese Funktionalisierung entstanden „Taschen“ auf der Oberfläche des verwendeten Silica Trägers.

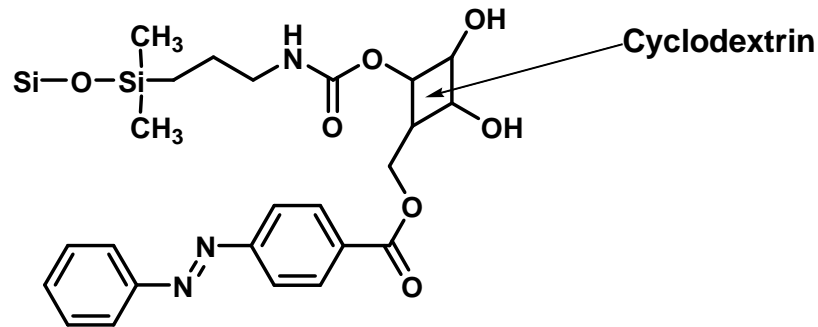


Abb. 4.14 Werden stationäre Phasen aus γ -Cyclodextrin mit Azobenzolderivaten modifiziert, entstehen „Taschen“, die je nach vorliegendem Isomer geöffnet oder geschlossen sind.^[43]

Die „Taschen“ konnten je nachdem, ob die Azogruppe als *trans*- oder *cis*-Isomer vorlag, geöffnet oder geschlossen werden. Zusätzlich ändert sich die Hydrophobie/Hydrophilie, wodurch die Retentionszeiten ebenfalls beeinflusst wurden.

Weitere Anwendungen für azofunktionalisierte, poröse Verbindungen können in Betracht gezogen werden, wenn das Material mit Licht mittlerer Wellenlänge (z. B. $\lambda = 457 \text{ nm}$) bestrahlt wird.^[49] Mit dieser Wellenlänge werden sowohl der $\pi \rightarrow \pi^*$ als auch der $n \rightarrow \pi^*$ Übergang simultan angeregt. Die Azobenzolmoleküle photoisomerisieren während der Belichtung mit dieser Wellenlänge kontinuierlich. Das daraus resultierende Konzept der „nanoimpeller“ kann z.B. für die gezielte Freisetzung von Molekülen genutzt werden.^[49,146] In der Arbeit von Fujiwara wird dies an Azobenzol funktionalisierten Silica Materialien gezeigt.^[147] Bei einer gleichzeitigen Einstrahlung von UV- und sichtbarem Licht wurden 97% des in den Poren befindlichen Cholesterols nach einer Stunde freigesetzt. Bei einer Bestrahlung mit entweder sichtbarem oder UV-Licht, wurde nur 56% bzw. 64% des Cholesterols freigesetzt. Das gleiche Konzept kann auch in der Dünnschicht- oder Säulenchromatographie angewendet werden. Amorphes Silicagel wurde nach der Funktionalisierung mit Azobenzolderivaten als stationäre Phase in der Chromatographie eingesetzt. Die Verbesserung der Eluentrate konnte nur erzielt werden, wenn die Probe gleichzeitig mit sichtbarem und UV-Licht bestrahlt wurde.^[147]

In den publizierten Beispielen wurden hauptsächlich mesoporöse Verbindungen untersucht, die nachträglich mit einer Azophenylgruppe modifiziert wurden. In dieser Arbeit soll die Einbringung einer Azofunktion in mikroporöse Metallorganische Gerüstverbindungen auf drei verschiedenen Wegen untersucht werden.

4.2 Zielsetzung

Zu Beginn dieser Arbeit waren keine Ergebnisse photoschaltbarer MOFs bekannt. Dies könnte mit der starken räumlichen Änderung verbunden sein, die aufgrund der Isomerisierung der Azogruppen auftritt.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, anorganisch-organische Hybridverbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren, die eine photoschaltbare Azofunktionalität in den Poren tragen, die reversibel zwischen zwei metastabilen Zuständen isomerisieren kann. Die Synthese einer solchen Verbindung kann auf drei Wegen erfolgen (Abb. 4.15):

1. Adsorption von Farbstoffen in porösen Wirtmaterialien
2. Direkter Einbau eines schaltbaren Linkermoleküls in einen MOF
3. Post-synthetische Modifizierung von MOFs mit funktionellen Gruppen

Nach der erfolgreichen Synthese der Wirt-Gast Systeme und anschließender Charakterisierung liegt das Hauptaugenmerk auf der mittels UV/Vis-Spektroskopie untersuchbaren *trans/cis* Isomerisierung. Diese bewirkt nicht nur eine geometrische Veränderung, sondern auch eine Änderung des Dipolmoments, der Polarität und des räumlichen Volumens. All diese Änderungen sollten Auswirkungen auf die Adsorption oder das Trennvermögen verschiedener Gase haben. Daher sollten alle Wirt-Gast Systeme bzw. die azophenylhaltigen MOFs auf die Änderungen ihrer Sorptionseigenschaften unter zur Hilfenahme verschiedener Gase oder Dämpfe untersucht werden. Ziel ist es zu beweisen, dass durch die *trans/cis* Isomerisierung eine Änderung der Sorptionseigenschaften erreicht werden kann.

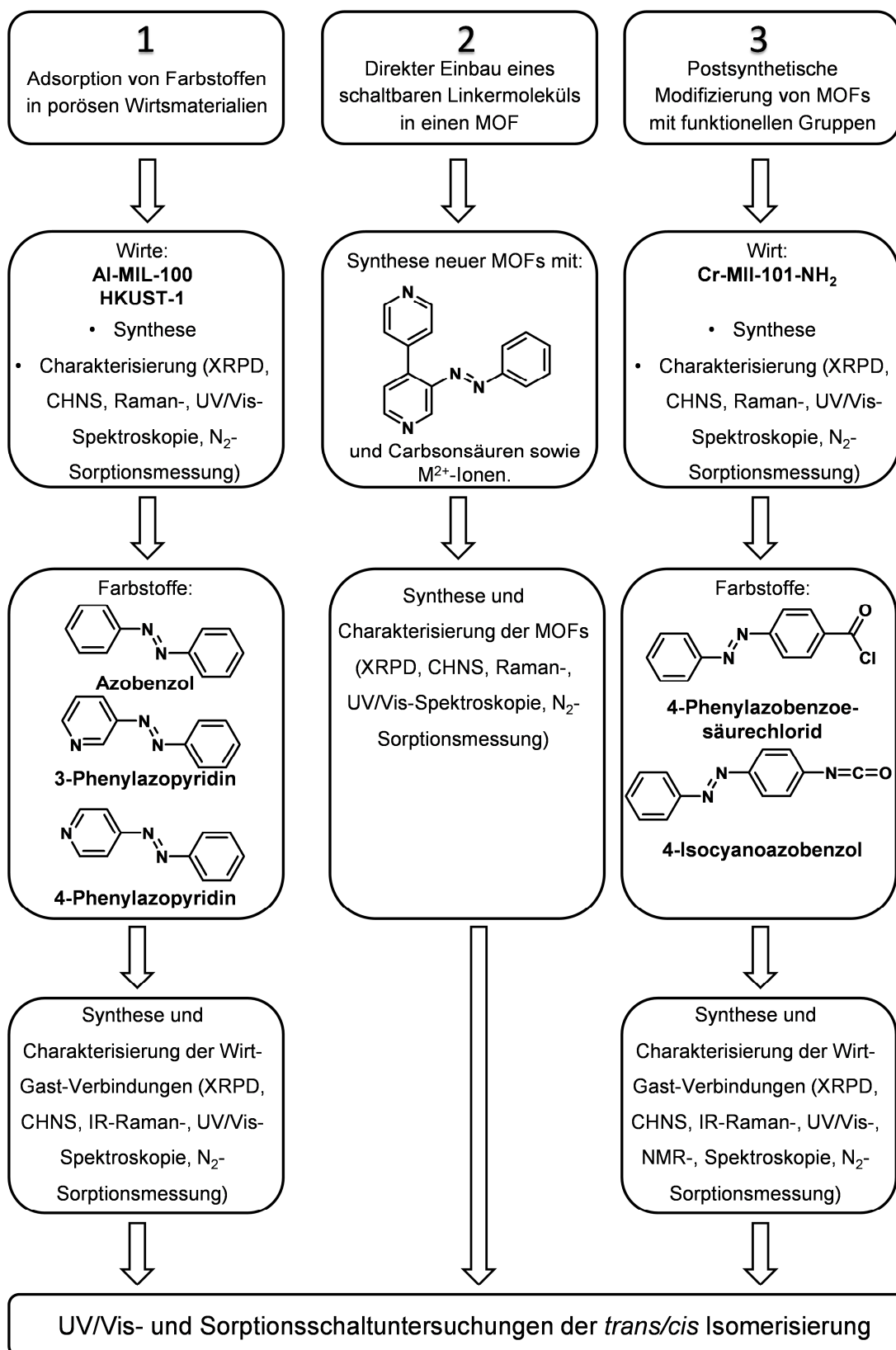


Abb. 4.15 Schematischer Überblick über die drei Wege der Synthese und Charakterisierung poröser Verbindungen mit photoschaltbarer Einheit, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden. Die in den Untersuchungen eingesetzten (Wirt-) MOFs bzw. die Azobenzolderivate sind ebenfalls angegeben.

4.3 Adsorption von Farbstoffen in poröser Wirtsmaterialien

4.3.1 Anorganisch-organische Hybridverbindungen

Die zur Darstellung von Wirt-Gast Systemen verwendeten anorganisch-organischen Hybridverbindungen müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllen, damit sie als Wirtsmaterialien verwendet werden können. Sie sollten

- (1) eine große, zugängliche spezifische Oberfläche und zugängliche Poren besitzen,
- (2) farblos oder schwach gefärbt sein,
- (3) luft- und reaktionsstabil sein, sodass eine weitere Umsetzung möglich ist,
- (4) zur post-synthetischen Modifizierung müssen sie eine reaktive funktionelle Gruppe in den Poren besitzen.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Einlagerungsuntersuchungen von Azobenzolderivaten wurden zwei anorganisch-organische Hybridverbindungen, ausgewählt: HKUST-1 (HKUST = Hong Kong University of Science and Technology) und Al-MIL-100 (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier). In beiden Verbindungen sind die anorganischen Baueinheiten jeweils über Trimesation (BTC) verknüpft (Abb. 4.16).

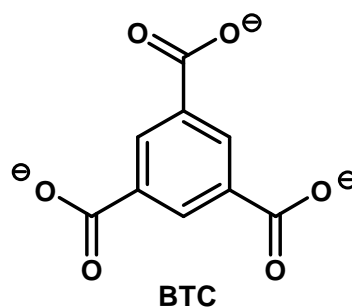


Abb. 4.16 In HKUST-1 und Al-MIL-100 verwendetes Linkermolekül, BTC = Trimesation.

Die wichtigsten Strukturparameter der Verbindungen sind in Tab. 4.4 gezeigt. Die Verbindungen HKUST-1 und Al-MIL-100 wurden aufgrund ihrer Stabilität, Porengröße und freien Koordinationsstellen zum Einlagern verschiedener Farbstoffe ausgewählt.

Tab. 4.4 Charakteristische Parameter von HKUST-1 und AI-MIL-100.

| | Raumgruppe | Zelllänge <i>a</i> | Ø Pore | Ø Fenster | Farbe |
|-----------------------------|--------------|--------------------|------------|--------------|---------------|
| HKUST-1 ^[126] | $Fm\bar{3}m$ | 26.343(5) Å | 9 Å | 8 Å | türkis |
| AI-MIL-100 ^[148] | $Fd\bar{3}m$ | 71.687(3) Å | 25 Å, 29 Å | 5.2 Å, 8.8 Å | hellgelb/weiß |

HKUST-1

In HKUST-1, $[(Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3) \cdot n H_2O]$ werden die Kupfer-Zentren jeweils quadratisch pyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben. Zwei dieser Kupfer-Pyramiden werden mit acht Sauerstoffatomen der Trimesationen verbunden und bilden eine paddle-wheel (Schaufelrad) Einheit (Abb. 4.17).

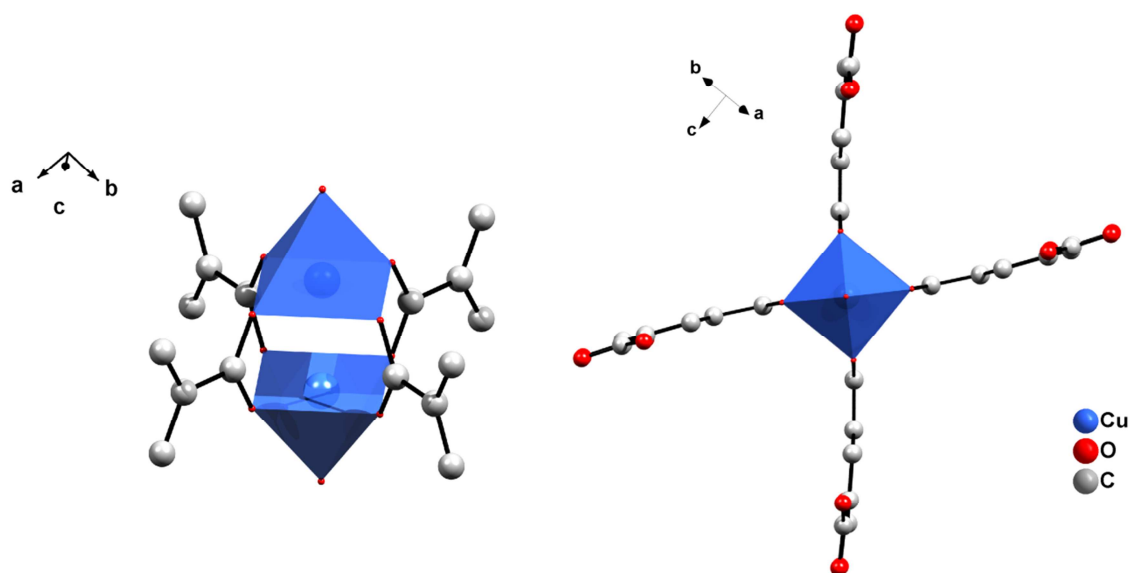


Abb. 4.17 In HKUST-1 werden die Kupferatome jeweils quadratisch pyramidal von fünf Sauerstoffatomen der Trimesationen verbunden (links) und bilden eine paddle-wheel Einheit (rechts).^[149]

Die fünfte Koordinationsstelle der Kupfer-Atome wird durch ein Wassermolekül gesättigt, welches bei der Aktivierung entfernt werden kann. Hierbei ändert sich die Farbe von türkis zu dunkelviolett. Die Verknüpfung der paddle-wheel Einheiten über BTC-Moleküle führt zu einer porösen Struktur mit zwei unterschiedlich großen Käfigen (Abb. 4.18).^[126]

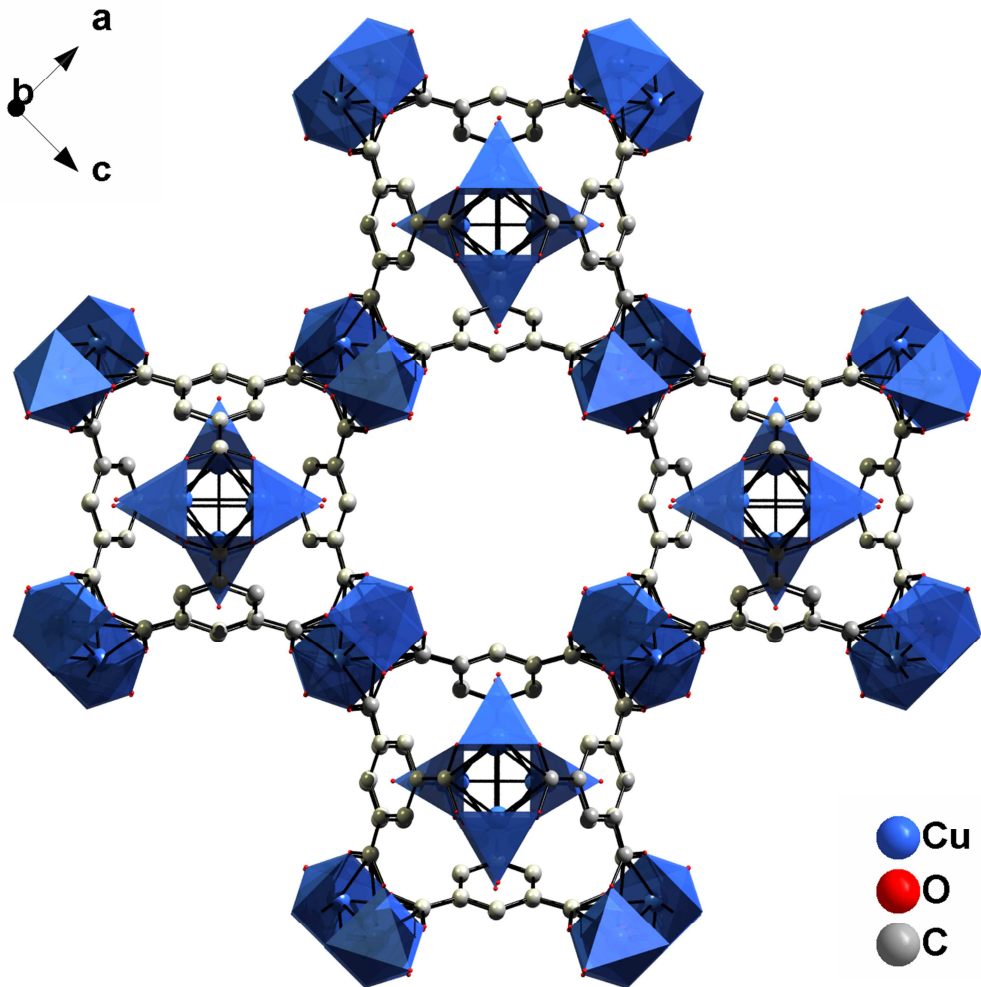


Abb. 4.18 HKUST-1 Netzwerk mit kleineren und größeren Käfigen. Nur die größeren Käfige (Durchmesser 9 Å) sind für Gastmoleküle zugänglich.^[149]

Al-MIL-100

In der Verbindung Al-MIL-100 ($[\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BTC})_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$) sind die Aluminiumionen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Vier Sauerstoffatome stammen von vier verbrückenden BTC^{3-} Ionen und ein weiteres Sauerstoffatom ($\mu_3\text{-O}$) verbrückt jeweils drei Aluminiumionen. Die Koordinationssphäre der drei Aluminiumionen wird durch zwei H_2O Moleküle und ein OH^- Ion vervollständigt (Abb. 4.19).^[148,150] Vier dieser trimeren Einheiten werden über insgesamt vier BTC^{3-} Ionen verknüpft und bilden Supertetraeder. Die Verknüpfung der Supertetraeder führt zu zwei verschiedenen Käfigen, die aus der Zeolith-Chemie bekannt sind. Der kleinere Käfig besteht ausschließlich aus zwölf pentagonalen Baueinheiten, die einen 5^{12} -Käfig bilden (Pentadodekaeder). Der Durchmesser

der Käfigöffnung beträgt 5.8 Å und weist einen Innendurchmesser von 25 Å^[150] auf (Abb. 4.20).

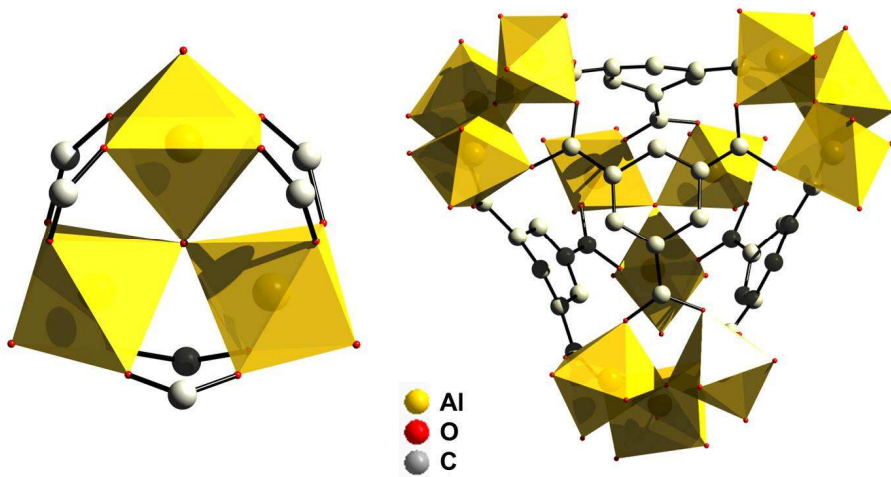


Abb. 4.19 In MIL-100 werden drei Al-Ionen über ein μ_3 -Sauerstoffatom und zwölf Sauerstoffatome der BTC-Ionen verbrückt (links), vier dieser Cluster werden über BTC-Ionen zu einem Supertetraeder verknüpft.^[151]

Der größere Käfig besteht aus 12 pentagonalen und vier hexagonalen Baueinheiten, die einen $5^{12}6^4$ Käfig bilden (Hexakaidodekaeder). Der Durchmesser der Käfigöffnung beträgt 8.8 Å und der Käfig weist einen Innendurchmesser von 29 Å auf (Abb. 4.20).

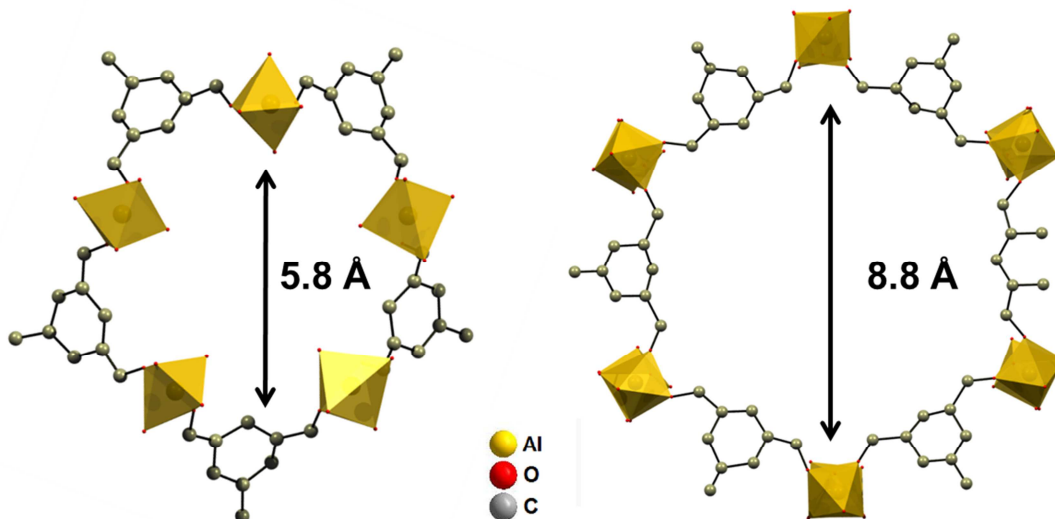


Abb. 4.20 Die kleinen Käfige von MIL-100 besitzen pentagonale Öffnungen (5.8 Å, links), die großen Käfige wiesen pentagonale und hexagonale Öffnungen auf (8.8 Å, rechts).^[151]

Die kleinen Käfige sind untereinander über die pentagonalen, die größeren Käfige über die hexagonalen Baueinheiten verknüpft. Die Verknüpfung der kleineren

mit den größeren Käfigen erfolgt über die pentagonalen Baueinheiten. Das Verhältnis der beiden Käfige ist 2:1.^[150] Die entstehende MTN-Topologie (Mobil Thirty-Nine) ist aus der Zeolith-Chemie bekannt.^[148,150]

HKUST-1 und Al-MIL-100 zeigen große, spezifische Oberflächen und zugängliche Poren für Stickstoffmoleküle. Je nach Synthese und Aktivierung wurden für HKUST-1 spezifische Oberflächen und Mikroporenvolumina von 692 m²/g^[126] und 1507 m²/g^[152] bzw. von 0.33 cm³/g^[126] und 0.75 cm³/g^[152] bestimmt. Die spezifische Oberfläche von Al-MIL-100 beträgt 2151 m²/g, das zugehörige Porenvolumen wurde mit 0.82 cm³/g bestimmt.^[148]

Neben den Stickstoffsorptionsmessungen wurde außerdem das Sorptionsverhalten anderer Gase an HKUST-1 untersucht. Da bisher keine Ergebnisse über die Verwendung von Al-MIL-100 veröffentlicht wurden, sind die Ergebnisse der isostrukturellen Verbindung Cr-MIL-100 angegeben. In Tab. 4.5 sind die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen mit H₂, CO₂ und CH₄ aufgelistet.

Tab. 4.5 Adsorbierte Mengen von H₂, CO₂ und CH₄ in HKUST-1 und Cr-MIL-100.

| | H ₂ | CO ₂ | CH ₄ |
|-------------------------------------|--|--|---|
| HKUST-1 ^[126,152] | 2.28 wt% (77 K, 1.1 bar) ^[153] | ~ 4.8 mol/g (0.9 bar, 295 K) ^[154] | 1 mol/kg (1 bar, 285 K) ^[154] |
| Cr-MIL-100 ^[155] | 3.3 wt% (35 bar, 77 K) ^[156] | ~ 4 mmol/g (1 bar, 303 K) ^[157] | ~ 2 mmol/g (1 bar, 303 K) ^[157] |

4.3.2 Charakterisierung der Wirtverbindungen

HKUST-1

Nach der unter Punkt 7.2.2 beschriebenen Synthesevorschrift wurde ein türkiser Feststoff erhalten. Mithilfe der Röntgenpulverbeugung wurde die Verbindung auf Phasenreinheit überprüft. In Abb. 4.21 ist das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum gemessenen gezeigt. Es ist erkenntlich, dass phasenreines HKUST-1 entstanden ist, da keine zusätzlichen Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu sehen sind.

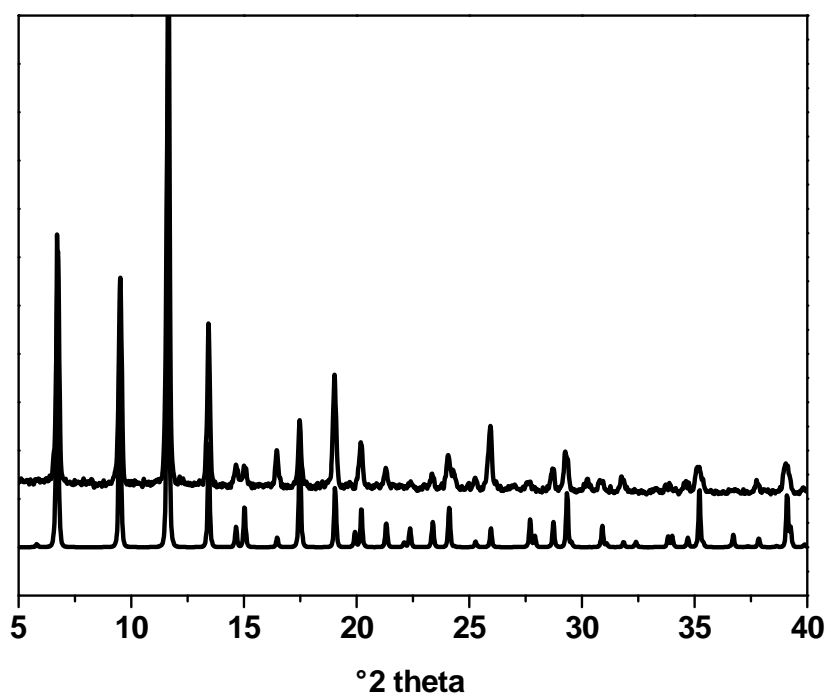


Abb. 4.21 Vergleich des berechneten (unten), mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm (oben) von HKUST-1.

Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen wurden mit N_2 Sorptionsmessungen bestimmt. In Abb. 4.22 ist die bei 77 K gemessene N_2 Sorptionsisotherme von HKUST-1 gezeigt.

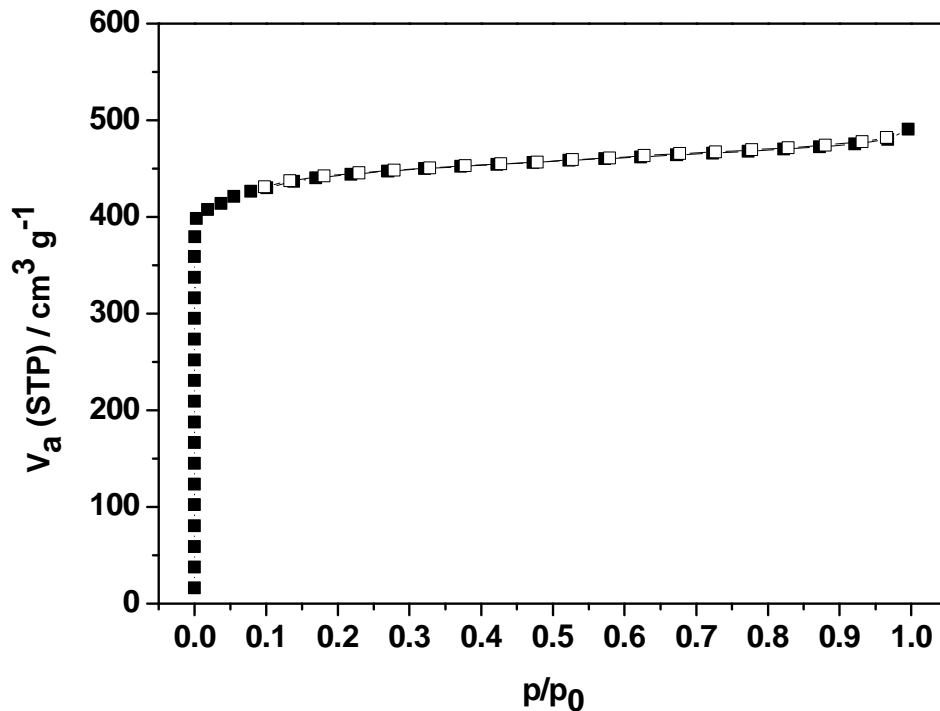


Abb. 4.22 N₂ Adsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptionsisotherme (ungefüllte Symbole) von HKUST-1.

Vor der Sorptionsmessung wurde die Probe für 3 h im Vakuum bei 130 °C aktiviert, um adsorbiertes Wasser aus den Poren zu entfernen. Die Farbe der Probe veränderte sich von türkis (wasserhaltiges HKUST-1) zu dunkel violett (aktiviertes HKUST-1). Es wurde eine spezifische Oberfläche von $a_{\text{spez}} = 1749 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der BET-Methode berechnet. Ein Mikroporenvolumen von $V_{\text{Mik}} = 0.71 \text{ cm}^3/\text{g}$ wurde bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.5$ bestimmt. Im Vergleich mit den in der Literatur publizierten Werten $a_{\text{spez}} = 1507 \text{ m}^2/\text{g}$ und $V_{\text{Mik}} = 0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ stimmen die gemessenen Werte gut überein und es kann davon ausgegangen werden, dass eine vollständig aktivierte Probe vorliegt.^[152] Die erhaltenden Werte stimmen ebenfalls sehr gut mit dem von PLATON^[61] berechneten Porenvolumen von $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ für aktiviertes HKUST-1 überein.

Al-MIL-100

Die genaue Synthesevorschrift für Al-MIL-100 ist in Abschnitt 7.2.2 beschrieben. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, der zunächst mittels Röntgenpulverbeugung auf Phasenreinheit überprüft wurde. In Abb. 4.23 ist das berechnete mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm verglichen. Es ist zu erkennen, dass ein phasenreines Produkt entstanden ist, da keine zusätzlichen Reflexe erkennbar sind. Die beobachteten Intensitätsunterschiede sind auf eingelagerte Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen.

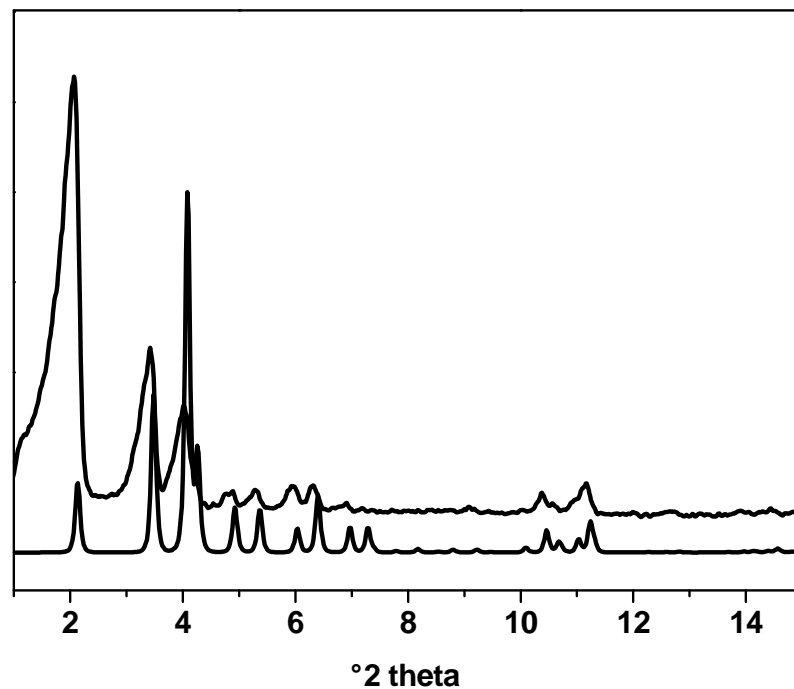


Abb. 4.23 Vergleich des berechneten (unten), mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm (oben) von Al-MIL-100.

Die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen wurden mit N_2 Sorptionsmessungen bei 77 K bestimmt. In Abb. 4.24 sind die gemessene Isothermen nach unterschiedlicher Aktivierung dargestellt.

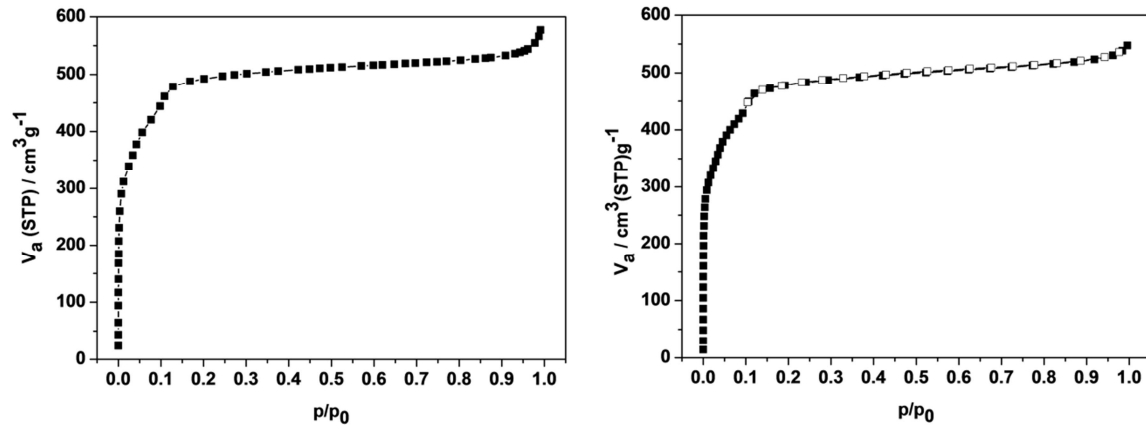


Abb. 4.24 N_2 Adsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptionsisotherme (ungefüllte Symbole) von Al-MIL-100. Links: Aktivierung bei 200 °C über Nacht im Vakuum, rechts: Aktivierung bei 130 °C für 3 h im Vakuum.

Zunächst wurde Al-MIL-100 wie in der Literatur beschrieben bei 200 °C über Nacht im Vakuum aktiviert. Die gemessene Isotherme ist in Abb. 4.24 dargestellt. In einem weiteren Versuch wurde Al-MIL-100 unter milderer Reaktionsbedingungen aktiviert, da in den Folgeversuchen eingelagerte Farbstoffmoleküle bei den härteren Aktivierungsbedingungen wieder desorbiert werden würden. Die Auswertung nach der BET-Theorie ergab für Al-MIL-100 (Aktivierung 200 °C) eine spezifische Oberfläche $a_{\text{spez}} = 1653 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Mikroporenvolumen von $V_{\text{Mik}} = 0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ wurde bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.5$ bestimmt. Die spezifische Oberfläche der Probe, die bei 130 °C aktiviert wurde, wurde mit $a_{\text{spez}} = 1531 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Das Mikroporenvolumen von $V_{\text{Mik}} = 0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$ wurde bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.5$ bestimmt. Der Unterschied der beiden spezifischen Oberflächen ist gering, daher kann davon ausgegangen werden, dass die Probe auch bei niedrigeren Temperaturen fast vollständig aktiviert wird.

4.3.3 Charakterisierung der Farbstoffmoleküle

Zur Synthese der Wirt-Gast Systeme wurde Azobenzol und zwei Azobenzolderivate verwendet (Abb. 4.25).

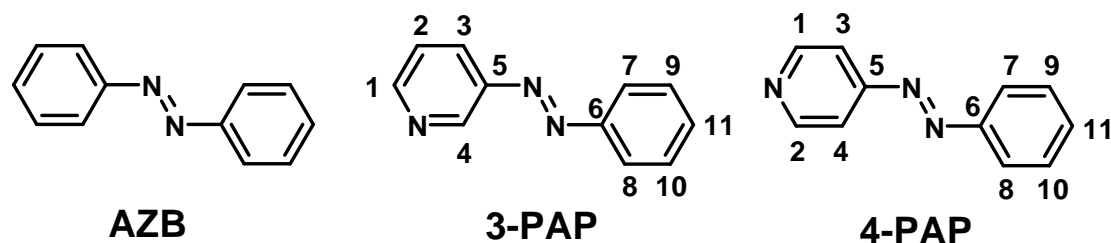


Abb. 4.25 Zur Herstellung der Wirt-Gast Systeme wurden drei Farbstoffe ausgewählt: Azobenzol (AZB, links), 3-Phenylazopyridin (3-PAP, Mitte) und 4-Phenylazopyridin (4-PAP, rechts).

Azobenzol (AZB) wurde käuflich erworben, 3-Phenylazopyridin (3-PAP) und 4-Phenylazopyridin (4-PAP) wurden ausgehend von 3- bzw. 4-Aminopyridin und Nitrosobenzol synthetisiert (Anhang, 7.2.3).^[158,159,160,161] Zunächst wurden beide Farbstoffe $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisch charakterisiert.

3-Phenylazopyridin

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , Zuordnung laut Abb. 4.25): $\delta = 9.20$ (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, 5-H), 8.70 (dd, $J = 4.7$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, 1-H), 8.14 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.8$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H, 3-H), 7.97-7.92 (m, 2H, 7-H, 8-H), 7.57-7.48 (m, 3H, 9-H, 10-H, 11-H), 7.44 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 4.7$ Hz, 1H, 2-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.5$ (s, C-4), 151.7 (d, C-1), 147.8 (s, C-6), 147.4 (d, C-5), 131.7 (d, C-9), 129.2 (d, C-11), 126.9 (d, C-3), 123.9 (d, C-2), 123.1 (d, C-7) ppm.

4-Phenylazopyridin

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , Zuordnung laut Abb. 4.25): $\delta = 8.83$ (d, $J = 5.9$ Hz, 2H, 1-H, 2-H), 7.98 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, 7-H, 8-H), 7.73 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, 3-H, 4-H), 7.68-7.59 (m, 3H, 9-H, 10-H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 160.1$ (s, C-5), 156.6 (s, C-6), 151.5 (d, C-1), 132.9 (d, C-11), 129.7 (d, C-9), 123.1 (d, C-7), 115.9 (d, C-3).

Weiterhin wurde die Reinheit aller drei Farbstoffmoleküle durch Elementaranalysen überprüft (Tab. 4.6).

Tab. 4.6 Ergebnisse der berechneten und gemessenen Elementaranalysen für AZB, 3-PAP und 4-PAP.

| | C % | H % | N % |
|--------------|-------|------|-------|
| AZB | | | |
| berechnet | 79.10 | 5.53 | 15.37 |
| gemessen | 78.33 | 5.92 | 15.47 |
| 3-PAP | | | |
| berechnet | 72.11 | 4.95 | 22.95 |
| gemessen | 72.25 | 4.98 | 23.12 |
| 4-PAP | | | |
| berechnet | 72.11 | 4.95 | 22.94 |
| gemessen | 72.15 | 5.20 | 23.20 |

Die gemessenen und berechneten CHNS-Werte von AZB, 3-PAP und 4-PAP stimmen gut überein. Mit allen drei Farbstoffen wurden UV/Vis-Schaltexperimente in EtOH und BaSO₄ durchgeführt (Abb. 4.26, Abb. 4.27, Abb. 4.28).

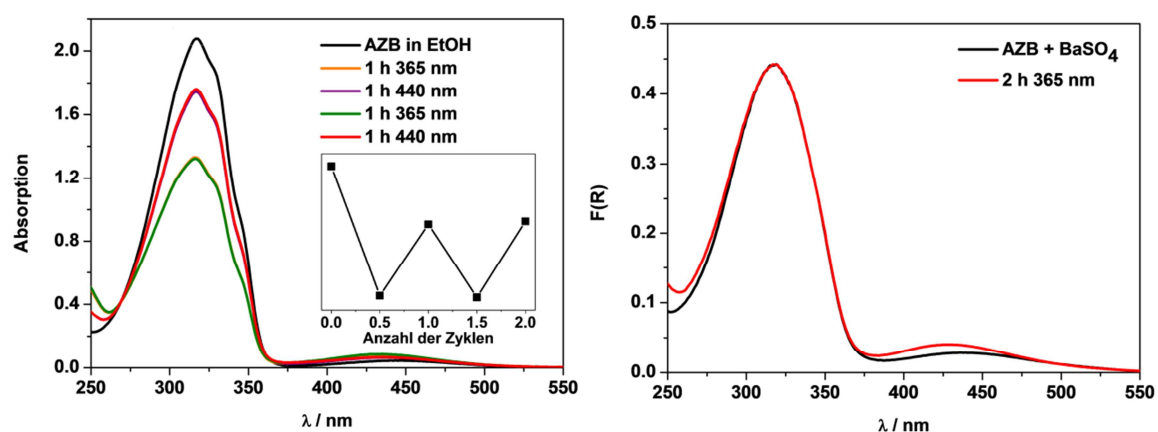


Abb. 4.26 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente für Azobenzol in EtOH (links) und in einer BaSO₄ Matrix (rechts).

Die UV/Vis-Spektren der gelösten Farbstoffe in EtOH zeigen für alle drei Farbstoffe, dass eine reversible *cis/trans* Isomerisierung möglich ist. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) verringert sich die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs und die Intensität des $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs vergrößert sich, da mehr

cis-Isomer gebildet wird und der $n \rightarrow \pi^*$ Übergang nicht mehr verboten ist. Nach der Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda = 440 \text{ nm}$) kehrt sich dieser Prozess um.

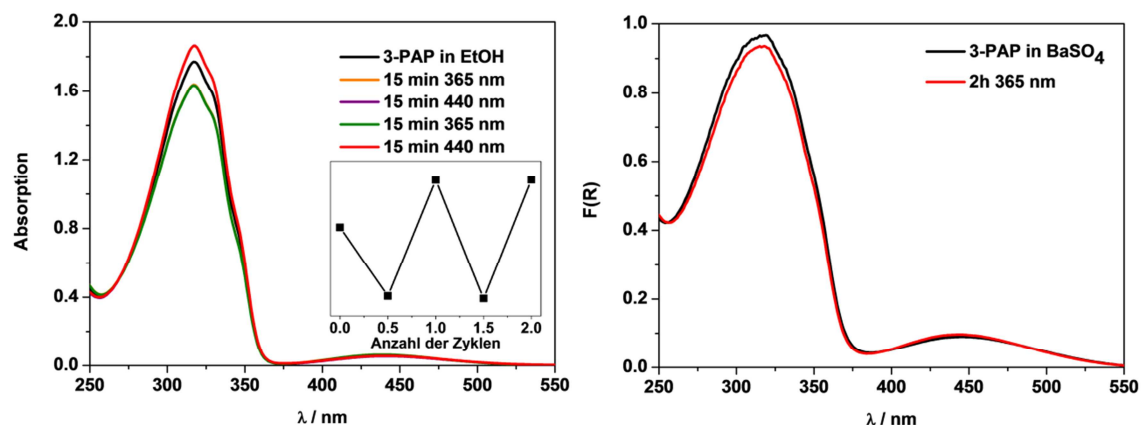


Abb. 4.27 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente für 3-Phenylazopyridin in EtOH (links) und in einer BaSO_4 Matrix (rechts).

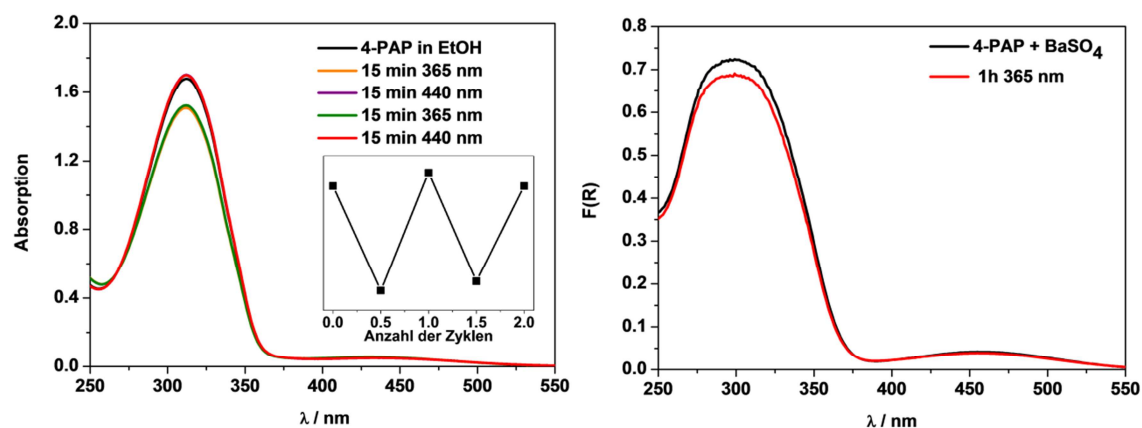


Abb. 4.28 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente für 4-Phenylazopyridin in EtOH (links) und in einer BaSO_4 Matrix (rechts).

Für die Schaltexperimente in BaSO_4 wurde der feste Farbstoff mit BaSO_4 verrieben und anschließend wurden die UV/Vis-Spektren in Reflexionsgeometrie aufgenommen (Kapitel 2.2). Die erhaltenden Spektren wurden mithilfe der Kubelka Munk Gleichung in Absorptionsspektren umgerechnet. Die Spektren aller Farbstoffmoleküle zeigen, dass eine *cis/trans* Isomerisierung in keinem Fall beobachtet werden konnte. Die Farbstoffe sind damit im festen Zustand nicht in der Lage zu isomerisieren.

4.3.4 Charakterisierung der Wirt-Gast Systeme

Die Wirt-Gast Systeme wurden nach den in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellten Methoden (Adsorption aus Lösung M1 und Adsorption aus der Gasphase M2) synthetisiert (Tab. 4.7, genaue Reaktionsbedingungen sind in Kapitel 7.4 zu finden). Alle Reaktionen wurden zweifach durchgeführt, um die erhaltenen Ergebnisse auf ihre Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Tab. 4.7 Übersicht und Probenbezeichnung der Wirt-Gast Systeme, die durch Adsorption aus Lösung (M1) und durch Adsorption aus der Gasphase (M2) synthetisiert wurden.

| | HKUST-1 | | AI-MIL-100 | |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|
| AZB | | | | |
| Ads. aus Lösung (M1) | AZB_M1_a | AZB_M1_b | AZB_M1_a | AZB_M1_b |
| Ads. aus Gasphase (M2) | AZB_M2_a | AZB_M2_b | AZB_M2_a | AZB_M2_b |
| 3-PAP | | | | |
| Ads. aus Lösung (M1) | 3-PAP_M1_a | 3-PAP_M1_b | 3-PAP_M1_a | 3-PAP_M1_b |
| Ads. aus Gasphase (M2) | 3-PAP_M2_a | 3-PAP_M2_b | 3-PAP_M2_a | 3-PAP_M2_b |
| 4-PAP | | | | |
| Ads. aus Lösung (M1) | 4-PAP_M1_a | 4-PAP_M1_b | 4-PAP_M1_a | 4-PAP_M1_b |
| Ads. aus Gasphase (M2) | 4-PAP_M2_a | 4-PAP_M2_b | 4-PAP_M2_a | 4-PAP_M2_b |

Nach der Synthese war eine deutliche Farbänderung der Proben zu erkennen. Die Wirt-Gast Systeme, basierend auf AI-MIL-100, zeigten eine orange Farbe. Die Systeme, basierend auf HKUST-1, zeigten eine grünliche Farbe (Abb. 4.29).

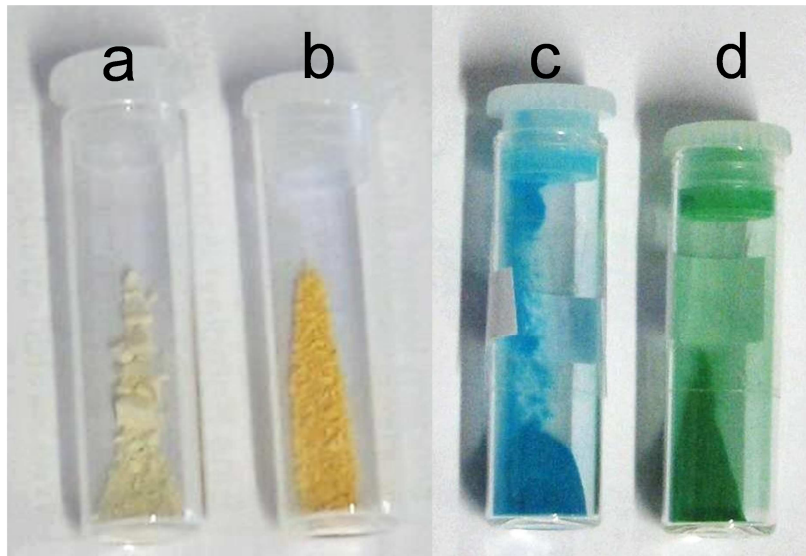


Abb. 4.29 Farbveränderung nach der Einlagerung von Azobenzol über die Gasphase: a: Al-MIL-100 vor der Einlagerung, b: Al-MIL-100 nach der Einlagerung von Azobenzol, c: HKUST-1 vor der Einlagerung (nicht aktiviert), d: HKUST-1 nach der Einlagerung von Azobenzol.

Nach der Synthese (siehe Abschnitt 7.2.3.) wurden alle Verbindungen den folgenden Charakterisierungsmethoden unterworfen:

- Röntgenpulverbeugung
- Raman-Spektroskopie
- CHNS-Analyse
- N₂ Sorptionsmessungen
- UV/Vis-Spektroskopie

Anhand von Pulverdiffraktogrammen kann gezeigt werden, dass in den Wirt-Gast Systemen kein kristalliner Farbstoff als Nebenprodukt vorliegt. Alle Reflexlagen stimmen überein und zusätzliche Reflexe sind nicht zu erkennen (Abb. 4.30, Abb. 4.31). Lediglich die relativen Intensitäten der Reflexe haben sich aufgrund der zusätzlichen Farbstoffmoleküle in den Poren geändert.

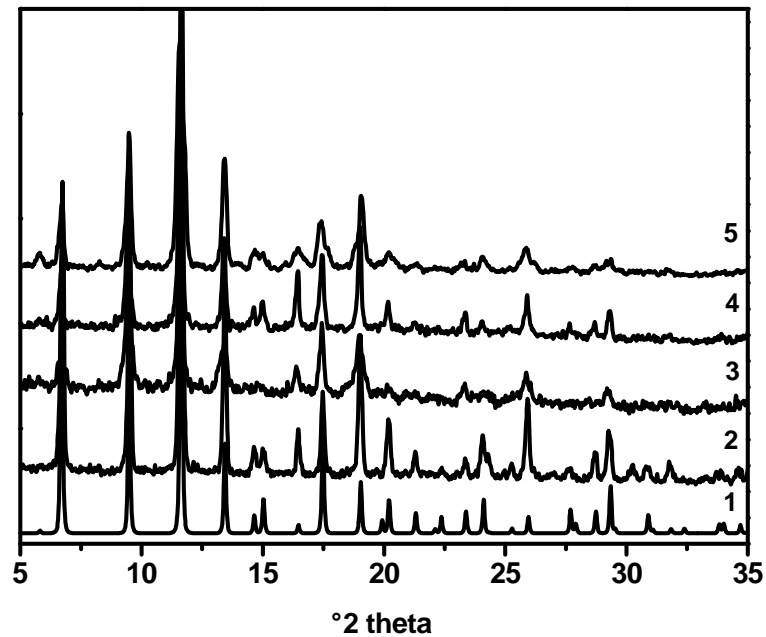


Abb. 4.30 Pulverdiffraktogramme von HKUST-1, 1: aus Einkristalldaten berechnet, 2: synthetisiert, 3: HKUST-1_AZB_M2_a, 4: HKUST-1_3-PAP_M2_b, 5: HKUST-1_4-PAP_M2_b.

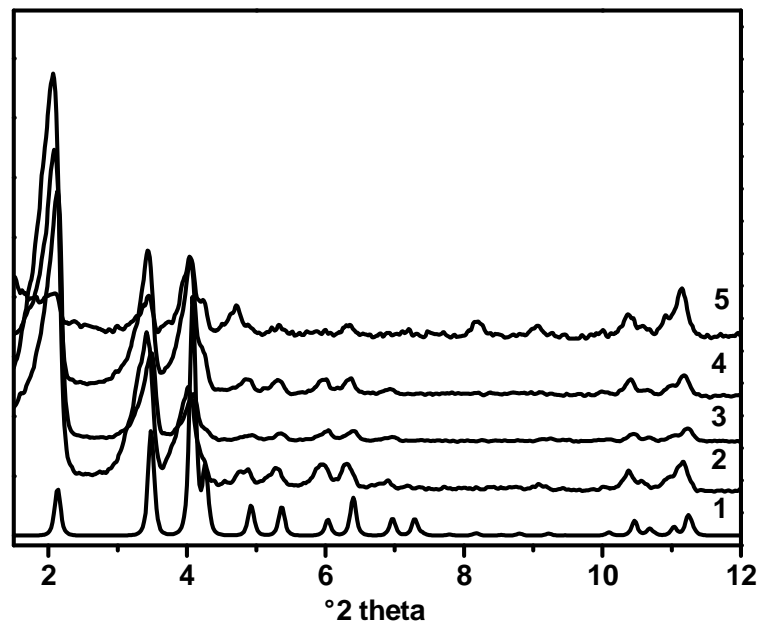


Abb. 4.31 Pulverdiffraktogramme von Al-MIL-100, 1: berechnet, 2: synthetisiert, 3: Al-MIL-100_AZB_M2_a, 4: Al-MIL-100_3-PAP_M2_a, 5: Al-MIL-100_4PAP_M2_b.

In den Pulverdiffraktogrammen der Wirt-Gast Systeme vor und nach der Beladung sind starke Intensitätsänderungen zu beobachten. Im Fall von HKUST-1 sind die auffälligsten relativen Intensitätsänderungen für die beiden ersten Reflexe (5.8° und $6.7^{\circ} 2\theta$) zu verzeichnen. Für die Wirt-Gast Systeme, basierend auf Al-MIL-100, beobachtet man die stärksten Änderungen der

relativen Intensitäten im Bereich von $2-5^\circ 2\theta$. Beide Beobachtungen lassen sich durch die Einlagerung der Farbstoffe in die Poren erklären. In den Raman Spektren der Wirt-Gast Systeme kann die *trans*-N=N-Schwingung der Azogruppe der eingelagerten Farbstoffe eindeutig detektiert werden (Abb. 4.32). Die Bande ist bei allen Verbindungen bei 1444 cm^{-1} zu finden.

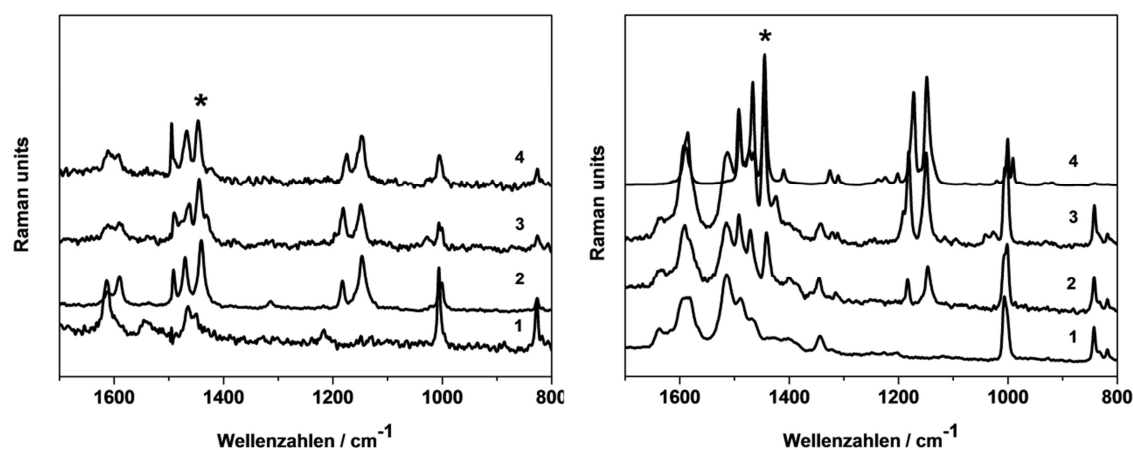


Abb. 4.32 Raman Spektren der Wirt-Gast Systeme. Verbindungen, basierend auf HKUST-1 links, 1: HKUST-1, 2: HKUST-1_AZB_M1_a, 3: HKUST-1_3-PAP_M1_a, HKUST-1_4-PAP_M1_b. Verbindungen, basierend auf Al-MIL-100 rechts: 1: Al-MIL-100, 2: Al-MIL-100_AZB_M1_a, 3: Al-MIL-100_3-PAP_M1_a, Al-MIL-100_4-PAP_M1_a. Die Lage der sehr charakteristischen *trans*-N=N-Schwingung des *trans*-Isomers der Azogruppe ist mit einem Stern markiert.

Vor den N₂ Sorptionsmessungen wurden alle Proben im Vakuum bei 130 °C für 3 h aktiviert. Die Aktivierung ist nötig, um restliche Lösungsmittel- oder Wassermoleküle aus den Poren zu entfernen. Obwohl die eingesetzten Farbstoffe einen geringen Dampfdruck besitzen, wurden keine experimentellen Hinweise dafür gefunden, die daraufhin weisen, dass die Farbstoffe aus dem MOF entfernt wurden. Die mit der BET-Theorie berechneten spezifischen Oberflächen sowie das Mikroporenvolumen sind in Tab. 4.8 für alle Wirt-Gast Systeme, basierend auf HKUST-1, dargestellt. In Tab. 4.9 sind die entsprechenden Ergebnisse für alle Wirt-Gast Systeme, basierend auf Al-MIL-100, zusammengefasst.

Es wurden für alle Systeme aus den Ergebnissen der Elementaranalysen die Moleküle pro Formeleinheit [Cu₃(BTC)₂] bzw. [Al₃(O)(OH)(H₂O)₂(BTC)₂] berechnet (siehe Abschnitt 7.2.4 für die detaillierte Berechnung), da davon

ausgegangen werden kann, dass jeglicher in der Elementaranalyse gemessener Stickstoff in den Proben aus den Farbstoffmolekülen stammt.

Tab. 4.8 Spezifische Oberflächen ($a_{\text{spez.}}$), Mikroporenvolumina ($V_{\text{Mik.}}$), Ergebnisse der Elementaranalysen und die daraus berechneten Beladungen für alle Wirt-Gast Systeme, basierend auf HKUST-1 als Wirt.

| | $a_{\text{spez.}}$ | $V_{\text{Mik.}}$ $p/p_0 = 0.5$ | N% CHNS | Moleküle / Formel- einheit* | Moleküle pro EZ* | Moleküle pro Käfig* |
|--|-----------------------|--|------------|-----------------------------------|---------------------|------------------------|
| Durch Adsorption aus Lösung (M1) hergestellt: | | | | | | |
| AZB_M1_a | 464 m ² /g | 0.2 cm ³ /g | 2.56 % | 0.7 | 11 | 3 |
| AZB_M1_b | 736 m ² /g | 0.3 cm ³ /g | 1.29 % | 0.3 | 4 | 1 |
| 3-PAP_M1_a | 488 m ² /g | 0.2 cm ³ /g | 3.62 % | 0.6 | 10 | 3 |
| 3-PAP_M1_b | 666 m ² /g | 0.3 cm ³ /g | 3.43 % | 0.6 | 9 | 2 |
| 4-PAP_M1_a | 725 m ² /g | 0.3 cm ³ /g | 3.55 % | 0.6 | 10 | 3 |
| 4-PAP_M1_b | 774 m ² /g | 0.3 cm ³ /g | 2.89 % | 0.5 | 7 | 2 |
| Durch Adsorption aus der Gasphase (M2) hergestellt: | | | | | | |
| AZB_M2_a | - | - | 3.82 % | 1.1 | 18 | 5 |
| AZB_M2_b | - | - | 5.37 % | 1.8 | 28 | 7 |
| 3-PAP_M2_a | - | - | 8.81 % | 1.8 | 29 | 7 |
| 3-PAP_M2_b | - | - | 8.31 % | 1.9 | 30 | 8 |
| 4-PAP_M2_a | 10 m ² /g | 10·10 ⁻³ cm ³ /g | 5.86 % | 1.1 | 18 | 5 |
| 4-PAP_M2_b | 65 m ² /g | 2·10 ⁻² cm ³ /g | 4.94 % | 0.9 | 15 | 4 |

* zur Berechnung siehe Anhang 7.5.

Neben den Molekülen pro Formeleinheit wurden auch die Farbstoffmoleküle pro Elementarzelle berechnet. Unter der Annahme, dass HKUST-1 vier und Al-MIL-100 24 zugängliche Käfige pro Elementarzelle besitzt, konnte die Anzahl der Farbstoffmoleküle pro Käfig berechnet werden. Diese Ergebnisse beruhen zunächst nur auf dem mittels Elementaranalyse bestimmten Stickstoffgehalt. Anhand dieser Daten kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich die Moleküle in den Käfigen oder auf der äußeren Oberfläche befinden oder ob sie als röntgenamorpher Bestandteil in der Probe vorliegen.

Tab. 4.9 Spezifische Oberflächen ($a_{\text{spez.}}$), Mikroporenvolumina ($V_{\text{Mik.}}$), Ergebnisse der Elementaranalysen und die daraus berechneten Beladungen für alle Wirt-Gast Systeme, basierend auf Al-MIL-100 als Wirt.

| | $a_{\text{spez.}}$ | $V_{\text{Mik.}}$ p/p ₀ = 0.5 | N% CHNS | Moleküle / Formel- einheit* | Moleküle pro EZ* | Moleküle pro Käfig* |
|--|------------------------|---|------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Durch Adsorption aus Lösung (M1) hergestellt: | | | | | | |
| AZB_M1_a | 1297 m ² /g | 0.7 cm ³ /g | 1.41 % | 0.3 | 82 | 3 |
| AZB_M1_b | 1158 m ² /g | 0.7 cm ³ /g | 1.13 % | 0.2 | 65 | 3 |
| 3-PAP_M1_a | 1201 m ² /g | 0.6 cm ³ /g | 2.42 % | 0.4 | 96 | 4 |
| 3-PAP_M1_b | 1088 m ² /g | 0.6 cm ³ /g | 3.00 % | 0.4 | 122 | 5 |
| 4-PAP_M1_a | 4 m ² /g | 3·10 ⁻³ cm ³ /g | 5.90 % | 1.0 | 281 | 12 |
| 4-PAP_M1_b | 28 m ² /g | 2·10 ⁻² cm ³ /g | 4.21 % | 0.7 | 182 | 8 |
| Durch Adsorption aus der Gasphase (M2) hergestellt: | | | | | | |
| AZB_M2_a | 666 m ² /g | 0.4 cm ³ /g | 3.24 % | 0.8 | 217 | 9 |
| AZB_M2_b | 655 m ² /g | 0.4 cm ³ /g | 3.47 % | 0.9 | 237 | 10 |
| 3-PAP_M2_a | 30 m ² /g | 2·10 ⁻² cm ³ /g | 8.1 % | 1.6 | 442 | 18 |
| 3-PAP_M2_b | 33 m ² /g | 2·10 ⁻² cm ³ /g | 7.0 % | 1.3 | 356 | 15 |
| 4-PAP_M2_a | 11 m ² /g | 7·10 ⁻³ cm ³ /g | 9.44 % | 2.1 | 567 | 24 |
| 4-PAP_M2_b | 10 m ² /g | 8·10 ⁻³ cm ³ /g | 9.13 % | 2.0 | 536 | 22 |

* zur Berechnung siehe Anhang 7.5.

Für beide Wirt-Gast Systeme wurden geringere spezifische Oberflächen für die Proben, die über die Adsorption aus der Gasphase hergestellt wurden, erhalten als für die Proben, die aus Adsorption aus Lösung synthetisiert wurden. Diese Beobachtungen korrelieren mit den berechneten Beladungen. Bei den Systemen, die aus Adsorption aus der Gasphase erhalten wurden, wurden hohe Beladungen erreicht. Dies könnte ein Indikator dafür sein, dass sich zusätzliche Farbstoffmoleküle auf der äußeren Oberfläche angelagert haben. Daher muss davon ausgegangen werden, dass alle Poren vollständig gefüllt sind.

Die Reproduzierbarkeit der Synthesen ist jedoch limitiert, was aus der hohen Diskrepanz bezüglich der berechneten Beladungen erkenntlich wird. Die geringe

Reproduzierbarkeit ist bei den Proben, die durch Adsorption aus Lösung synthetisiert wurden, dadurch erklärbar, dass sich beim Waschen mit Chloroform bei jedem Versuch unterschiedlich viele Farbstoffmoleküle lösen. Dies ist durch die besseren Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den Farbstoffmolekülen bedingt. Für die Proben, die über die Gasphase synthetisiert wurden, könnte die geringe Reproduzierbarkeit auf die in den Mikroporen des Tefloneinsatzes eingelagerten Verunreinigungen zurückzuführen sein.

Die maximale Beladung kann auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt werden. Geht man davon aus, dass der Hohlraum, in dem die Moleküle eingelagert sind, sphärisch ist, kann die Beladung mit Hilfe der folgenden Formel abgeschätzt werden (F25).

$$V_K = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \quad (\text{F25})$$

V_K = Volumen eines Käfigs

d = Durchmesser eines Käfigs

Unter der Annahme, dass HKUST-1 vier zugängliche Käfige pro Elementarzelle mit einem Durchmesser von 9 Å besitzt, ergibt sich ein Käfigvolumen von 382 Å³. Die Farbstoffmoleküle besitzen laut Literatur ein Volumen von 144 Å³.^[45]

Daraus ergibt sich für HKUST-1 eine maximale Beladung von 11 Farbstoffmolekülen pro Elementarzelle. In Al-MIL-100 liegen pro Elementarzelle acht Käfige mit einem Durchmesser von 29 Å³ und 16 Käfige mit einem Durchmesser von 25 Å³ vor. Unter der Verwendung von Formel F25 ergibt sich daraus ein Käfigvolumen von 12770 Å³ für die großen und 8181 Å³ für die kleinen Käfige. Es passen also 704 Farbstoffmoleküle in die großen und 896 in die kleinen Käfige. Damit können in Al-MIL-100 pro Elementarzelle maximal 1600 Farbstoffmoleküle eingelagert werden. Diese Beladung kann wahrscheinlich nie erreicht werden, da die Diffusion und die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und mit der Porenwand nicht berücksichtigt wurden.

Unter Verwendung eines Optimierungsverfahrens, das auf dem Prinzip der simulierten Abkühlung (simulated annealing) basiert, kann ebenfalls die maximale Beladung bestimmt werden. Dem Programm Materials Studio^[162]

können Moleküle vorgegeben werden, mit denen die Kristallstruktur „beladen“ wird. Für nicht aktiviertes HKUST-1 (Wassermoleküle koordinieren an die Cu-Atome) extrapoliert das Programm eine maximale Beladung von 11 Farbstoffmolekülen pro Elementarzelle. Wird aktiviertes HKUST-1 für die Berechnungen verwendet, berechnet das Programm eine maximale Beladung von 21 Farbstoffmolekülen pro Elementarzelle.

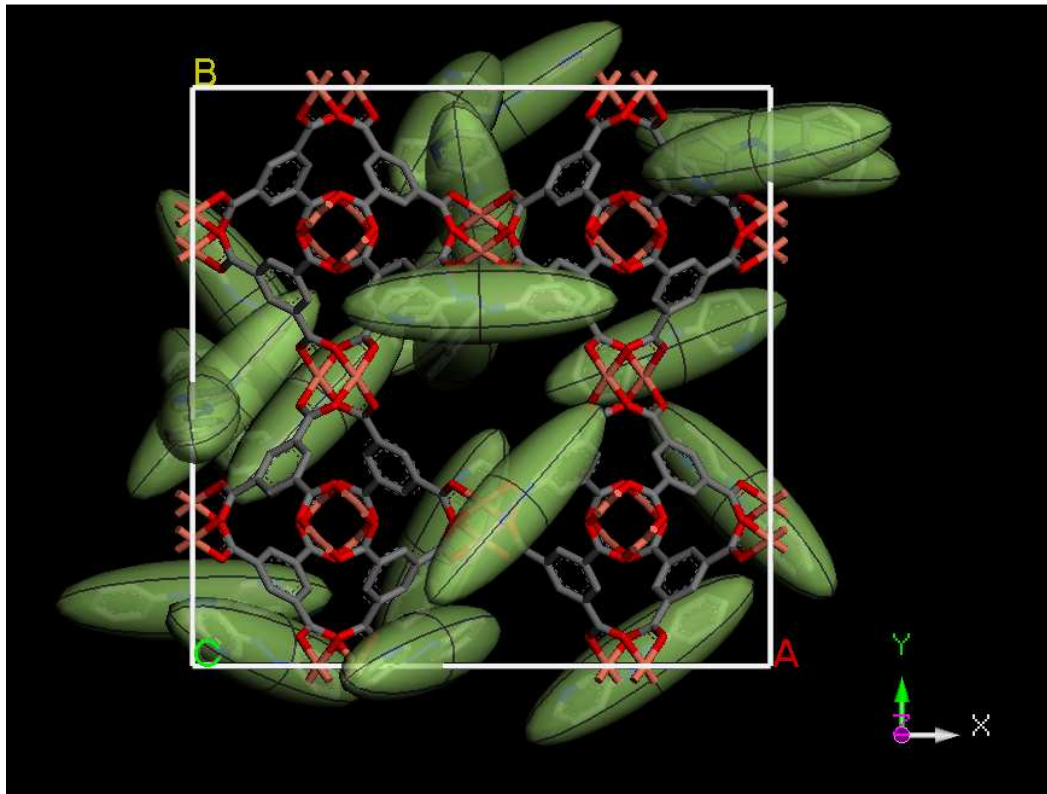


Abb. 4.33 Unter Verwendung von Materials Studio^[162] berechnete Beladung von aktiviertem HKUST-1 mit 3-PAP.

Die Berechnungen zur Beladung von Al-MIL-100 gestalten sich schwierig. In durchgeführten Rechnungen konnte das Programm Material Studio nur einen Beladungsgrad von 550 Molekülen pro Elementarzelle berechnen. Ein Grund hierfür kann die große Anzahl an Atomen und Molekülen sein, die in die Berechnungen mit einfließen. Die Rechenleistungen der verwendeten Computer reichen offensichtlich nicht aus, die maximale Beladung von 1600 Molekülen pro Elementarzelle zu erreichen.

Der Vergleich der berechneten Beladungen aus den Ergebnissen der Elementaranalysen und aus den theoretisch möglichen, ergibt für HKUST-1 eine

gute Übereinstimmung. Proben, die durch Imprägnierung synthetisiert wurden, weisen alle eine Beladung von 11 Molekülen pro Elementarzelle oder kleiner auf. Unter der Annahme, dass für aktiviertes HKUST-1 eine maximale Beladung von 21 Molekülen nachgewiesen werden konnte, wurden für die Proben, die über die Adsorption aus der Gasphase hergestellt wurden, zu hohe Beladungen erreicht. Ein Grund hierfür könnte die Adsorption der Farbstoffmoleküle auf der äußeren Oberfläche sein oder das Vorliegen röntgenamorpher Produkte.

Für die imprägnierten Proben, basierend auf Al-MIL-100 als Wirt, ist festzustellen, dass für adsorbiertes AZB die niedrigste, für 3-PAP eine etwas höhere und für 4-PAP die höchste Beladung nachgewiesen werden konnte. Im Vergleich zu 1600 möglichen Farbstoffmolekülen, die adsorbiert werden können, scheinen die Beladungen gering. Mögliche Ursache hierfür könnten die bessere Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen beim Waschvorgang der Proben sein. Für die über die Gasphase adsorbierten Proben wurden Beladungen zwischen 217 (AZB) und 567 (4-PAP) Molekülen pro Elementarzelle erhalten. Bei der Berechnung von 1600 möglichen Farbstoffmolekülen wurde jedoch die Diffusion der Moleküle in die Käfige und Wechselwirkungen der Moleküle untereinander bzw. mit dem Wirt nicht berücksichtigt.

Der Vergleich der Al-MIL-100 Proben untereinander weist auf einen Trend bezüglich der bevorzugten Adsorption eines Farbstoffmoleküls hin: Aus Lösung sowie auch über die Gasphase wird am meisten 4-PAP adsorbiert. Dies lässt sich anhand der kleinen spezifischen Oberflächen, Mikroporenvolumina sowie der hohen Beladung erkennen.

Nach der erfolgreichen Einlagerung der Farbstoffe in HKUST-1 und Al-MIL-100 sollte mithilfe von UV/Vis-Schaltextperimenten bewiesen werden, dass eine reversible *cis/trans* Isomerisierung der Farbstoffe in den MOFs möglich ist. Hierfür wurden Belichtungsexperimente der Wirt-Gast Systeme in einer BaSO₄-Matrix durchgeführt. Die Proben wurden zehn Minuten abwechselnd mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) bzw. sichtbarem Licht ($\lambda = 455$ nm) bestrahlt. Die UV/Vis-Spektren wurden in Reflexionsgeometrie gemessen und anschließend mit Hilfe der Kubelka Munk Gleichung in Absorptionsspektren umgerechnet. Die für alle Proben ermittelten „Zick-Zack“ Graphen sind aus den maximalen Intensitäten der

$n \rightarrow \pi^*$ Übergänge berechnet. Die Ergebnisse der UV/Vis-Schallexperimente für eingelagertes AZB in HKUST-1 sind in Abb. 4.34 für HKUST-1_AZB_M2_a (Gasphase) und HKUST-1_AZB_M1_b (Lösung) dargestellt. Nachdem die Proben mit UV-Licht bestrahlt wurden, wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (violetter und roter Graph), die Maxima der $\pi \rightarrow \pi^*$ (bei kleineren Wellenlängen) und $n \rightarrow \pi^*$ (bei größeren Wellenlängen) Übergänge sollten sich in der Hinsicht ändern, indem das Maximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs an Intensität verliert und das Maximum des $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs an Intensität zunimmt.

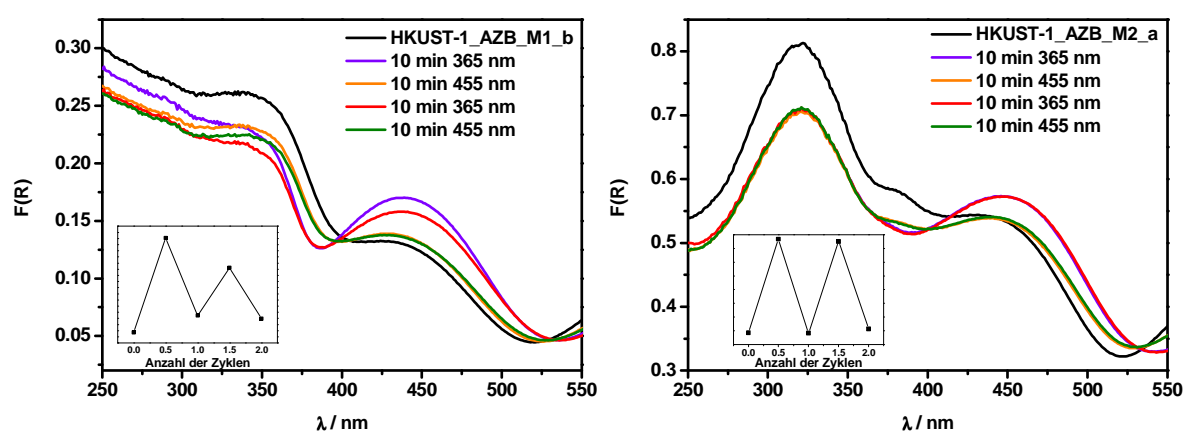


Abb. 4.34 Ergebnisse der UV/Vis-Schallexperimente für HKUST-1_AZB_M1_b (links), HKUST-1_AZB_M2_a (rechts).

Nach der Belichtung mit sichtbarem Licht stellt sich das ursprüngliche Isomerenverhältnis wieder ein, was sich anhand der Intensitätsverhältnisse der Übergänge beobachten lässt. Obwohl man Intensitätsänderungen für beide Übergänge erwartet, beobachtet man dies in den meisten Fällen nicht. In den UV/Vis-Spektren der HKUST-1 Proben (Abb. 4.34, Abb. 4.35) konnten die größten Intensitätsänderungen in den $n \rightarrow \pi^*$ Übergängen beobachtet werden. Dies könnte auf die auftretenden $\pi - \pi$ Wechselwirkungen zwischen den eingelagerten Farbstoffmolekülen und dem Wirt zurückzuführen sein. Um eine Aussage über die Reversibilität zu treffen, wurden für den $n \rightarrow \pi^*$ Übergang „Zick-Zack“ Graphen angegeben. In diesen sind die Intensitätsunterschiede über die Anzahl der Schaltzyklen aufgetragen.

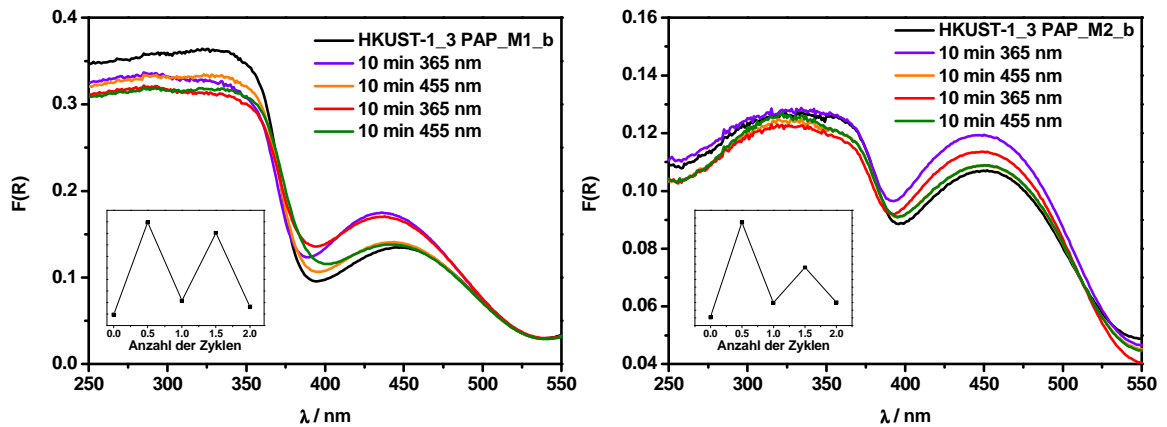


Abb. 4.35 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente für HKUST-1_3-PAP_M1_b (links) HKUST-1_3-PAP_M2_b (rechts).

Die Ergebnisse der UV/Vis Schaltexperimente für eingelagerte Farbstoffe in Al-MIL-100 sind in Abb. 4.36 und Abb. 4.37 dargestellt. Im Gegensatz zu den UV/Vis-Spektren der Schaltexperimente für HKUST-1 werden für alle Al-MIL-100 Proben die zu erwartenden Intensitätsänderungen des $n \rightarrow \pi^*$ sowie des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs beobachtet. Eine Erklärung hierfür könnte die kleinere Beladung liefern. Gemäß den durchgeführten Berechnungen befinden sich in Al-MIL-100 pro Volumen und Käfig weniger Moleküle pro Käfig als in HKUST-1. Die Moleküle könnten daher „ungestört“ isomerisieren.

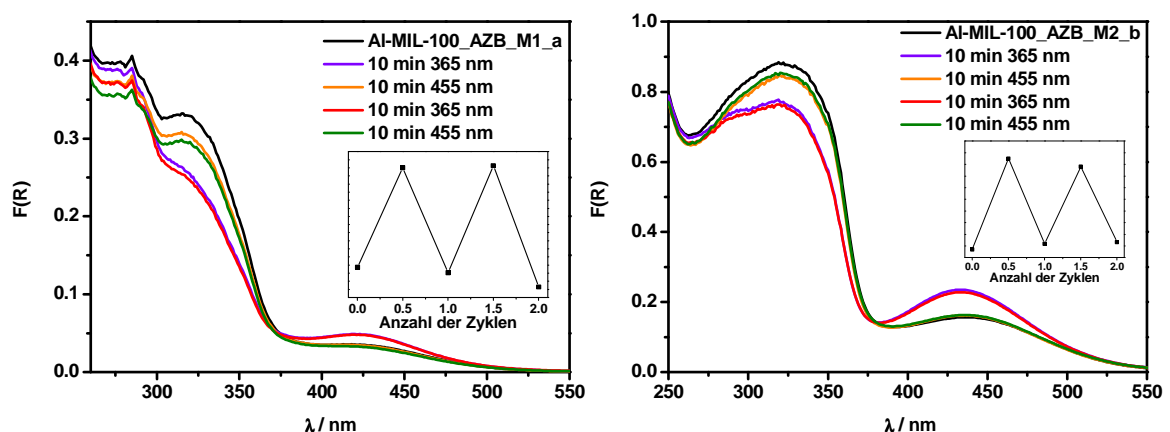


Abb. 4.36 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente für Al-MIL100_AZB_M1_a (links) und Al-MIL100_AZB_M2_b (rechts).

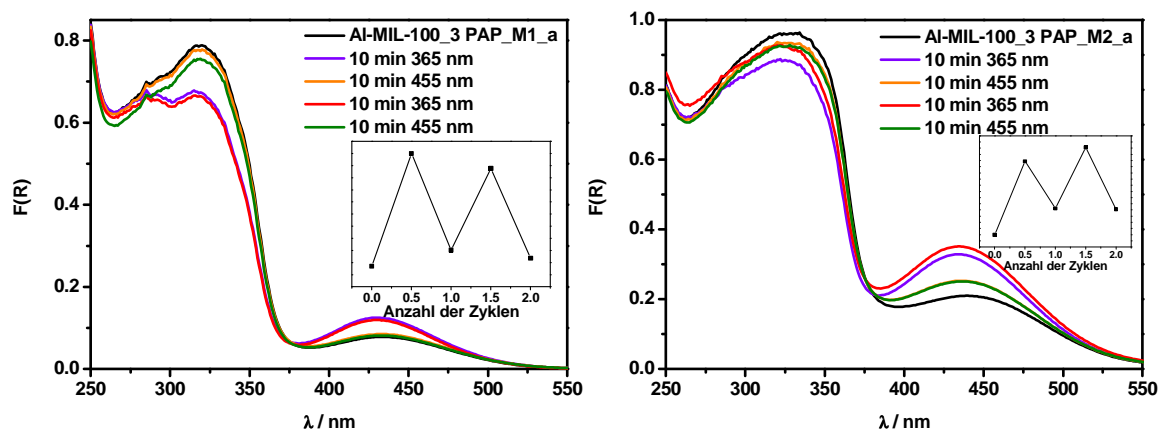


Abb. 4.37 Ergebnisse der UV/Vis Schaltexperimente für Al-MIL100_3-PAP_M1_a (links) und Al-MIL100_3-PAP_M2_a (rechts).

Eingelagertes 4-PAP zeigt gegenüber den übrigen beiden Farbstoffen ein abweichendes Verhalten. Die Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente von 4-PAP in HKUST-1 und Al-MIL-100 sind für HKUST-1_4-PAP_M2_a und Al-MIL-100_4-PAP_M2_a exemplarisch in Abb. 4.38 dargestellt.

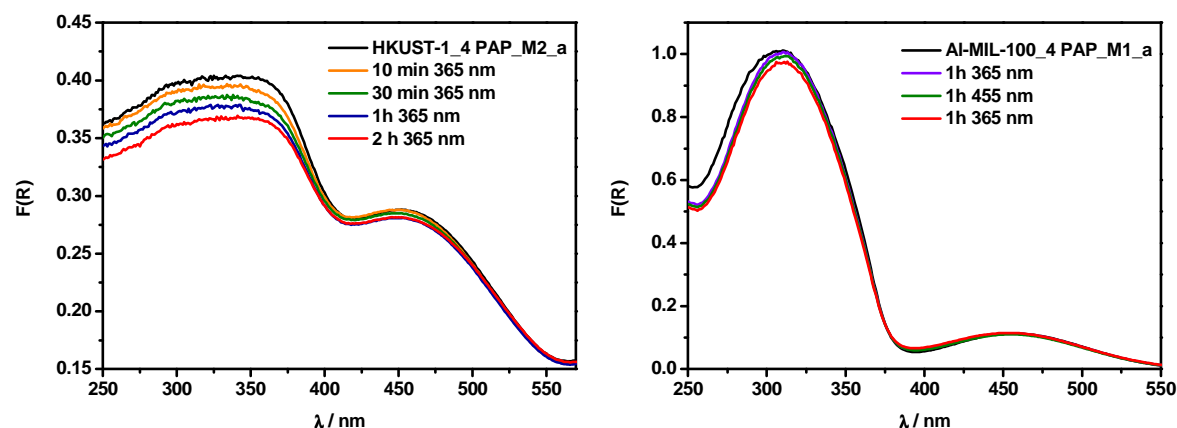


Abb. 4.38 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente für HKUST-1_4-PAP_M2_a (links) und Al-MIL-100_4-PAP_M1_a (rechts).

Unabhängig von der Belichtungsdauer konnte für 4-PAP keine reversible *cis/trans* Isomerisierung in HKUST-1 oder Al-MIL-100 beobachtet werden. Durch das Pyridinstickstoffatom in *para*-Position ergibt sich die Möglichkeit für 4-PAP an die freien Koordinationsstellen in HKUST-1 und Al-MIL-100 zu koordinieren. Diese Koordination ist möglich, da HKUST-1 und Al-MIL-100 vor der Synthese aktiviert wurden und die Koordinationsstellen nicht mehr durch Wassermoleküle abgesättigt sind. Durch Koordination des 4-PAP Moleküls könnte die *cis/trans*

Isomerisierung verhindert werden oder so schnell ablaufen, dass sie nicht detektiert werden kann.

Die Wirt-Gast Wechselwirkungen in den untersuchten Systemen sind sehr schwach und im Lauf der Arbeit wurde beobachtet, dass die eingelagerten Farbstoffmoleküle absublimieren. Soxhletextraktionen der Wirt-Gast Systeme für 24 h in Chloroform bewirkten die vollständige Auswaschung der Farbstoffmoleküle. Dies zeigte sich sowohl an der Farbe der Proben, als auch in den aufgenommenen UV/Vis-Spektren (Abschnitt 7.2.5). HKUST-1 und AI-MIL-100 zeigten nach der Soxhletextraktion ihre ursprünglichen Farben von türkis bzw. hell-gelb. In den UV/Vis-Spektren waren keine Absorptionsmaxima der Farbstoffmoleküle zu erkennen und keine der Proben zeigte eine reversible *cis/trans* Isomerisierung. Werden Lösungsmittelmoleküle im großen Überschuss eingesetzt, so sind die Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit dem Lösungsmittel stärker, als mit den Porenwänden der Wirte und die Farbstoffmoleküle werden entfernt. Werden die Wirt-Gast Systeme allerdings im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur behandelt, so sind die vorhandenen Van der Waals und π - π Wechselwirkungen der eingelagerten Farbstoffe mit den Porenwänden ausreichend, um die Farbstoffmoleküle in den Poren zu stabilisieren.

4.3.5 Funktion durch Schalten?

Nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung der Wirt-Gast Systeme, in der mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie gezeigt wurde, dass eine reversible *cis/trans* Isomerisierung nachweisbar ist, bleibt die Frage nach der Funktion offen. Wie in Abschnitt 4.1.1 und 4.1.3 beschrieben, bieten sich die in poröse Systeme eingebrachten Azobenzolderivate an, die Sorptionseigenschaften ihrer Wirte zu beeinflussen. Um dies im Fall der beschriebenen Wirt-Gast Systeme zu überprüfen, wurde die Probe Al-MIL-100_AZB_M2_b für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. Im Vorfeld wurde die Probe vollständig charakterisiert und ausgewählt, da sie einen mittleren Beladungsgrad (10 Moleküle pro Käfig) und gute Schalteigenschaften (Abb. 4.36) aufweist.

Bevor eventuelle Änderungen der Sorptionskapazitäten unterschiedlicher Gase untersucht werden konnten, mussten Sorptionsuntersuchungen bezüglich der Stabilität der Isomere im Vakuum durchgeführt werden. Da die Isomere keine unterschiedlichen Farben aufweisen und somit nicht mit bloßem Auge unterschieden werden kann, welches Isomer überwiegend vorliegt, wurden die belichteten Proben UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die Experimente wurden an der Vorbehandlungsstation (BELSORP-Prep) für die Sorptionsmessungen durchgeführt. Die Sorptionsröhrchen können unter Vakuum (10^{-2} kPa) gesetzt werden und vor der Entnahme aus dem Gerät mit N₂ gespült werden. Die im nachfolgenden durchgeführten Experimente sind in Tab. 4.10 zusammengefasst.

Tab. 4.10 Übersicht der mit der Probe Al-MIL-100_AZB_M2_b durchgeführten Belichtungsexperimente.

| Experiment | Behandlung | Menge Probe | Menge BaSO ₄ | Lage u. Intensität $\pi \rightarrow \pi^*$ [w.E.] | Lage u. Intensität $n \rightarrow \pi^*$ [w.E.] |
|--------------|--|----------------|----------------------------|--|--|
| Exp_1 | keine | 11.5 mg | 150.75 mg | 327 nm 1.045 | 436 nm 0.219 |
| Exp_2 | flach belichtet* | 10.9 mg | 149.8 mg | 331 nm 0.748 | 436 nm 0.171 |
| Exp_3 | Exp_2 evakuiert, mit N ₂ gespült | 10.7 mg | 150.96 mg | 331 nm 0.911 | 436 nm 0.212 |
| Exp_4 | Exp_1 in Quarzröhrchen belichtet, mit N ₂ gespült | 10.1 mg | 151.13 mg | 331 nm 1.076 | 436 nm 0.276 |
| Exp_5 | Exp_1 in Quarzröhrchen erst mit N ₂ gespült, dann belichtet | 9.99 mg | 149.82 mg | 334 nm 0.905 | 436 nm 0.250 |

*die Probe wurde auf einem Blatt Papier ausgebreitet und belichtet, bevor diese mit BaSO₄ vermengt und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen wurde.

1. Probe flach auf einem Blatt Papier belichtet

Durchführungsgrund: Dieses Experiment wurde durchgeführt, um den Einfluss der Probenpräparation auf die aufgenommenen UV/Vis-Spektren zu untersuchen.

Im ersten Experiment wurde von der Probe Al-MIL-100_AZB_M2_b zunächst ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.39, Exp_1). Das UV/Vis-Spektrum von Exp_1 zeigt deutlich die beiden Adsorptionsmaxima des $\pi \rightarrow \pi^*$ - ($\lambda = 327$ nm) und des $n \rightarrow \pi^*$ - ($\lambda = 436$ nm) Übergangs. Nach dem Belichten mit UV-Licht sollte das Maximum bei $\lambda = 327$ nm an Intensität abnehmen und das Maximum bei $\lambda = 436$ nm an Intensität zunehmen, da die *trans*-Isomere in *cis*-Isomer umgewandelt werden. Im zweiten Schritt wurde ein anderer Teil der Probe Al-MIL-100_AZB_M2_b auf einem Blatt Papier dünn ausgebreitet und mit einer LED 35 min mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) belichtet, danach wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.39, Exp_2). Anschließend wurde der Probenträger von Exp_2 35 min mit $\lambda = 365$ nm belichtet und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.39, grünes Spektrum).

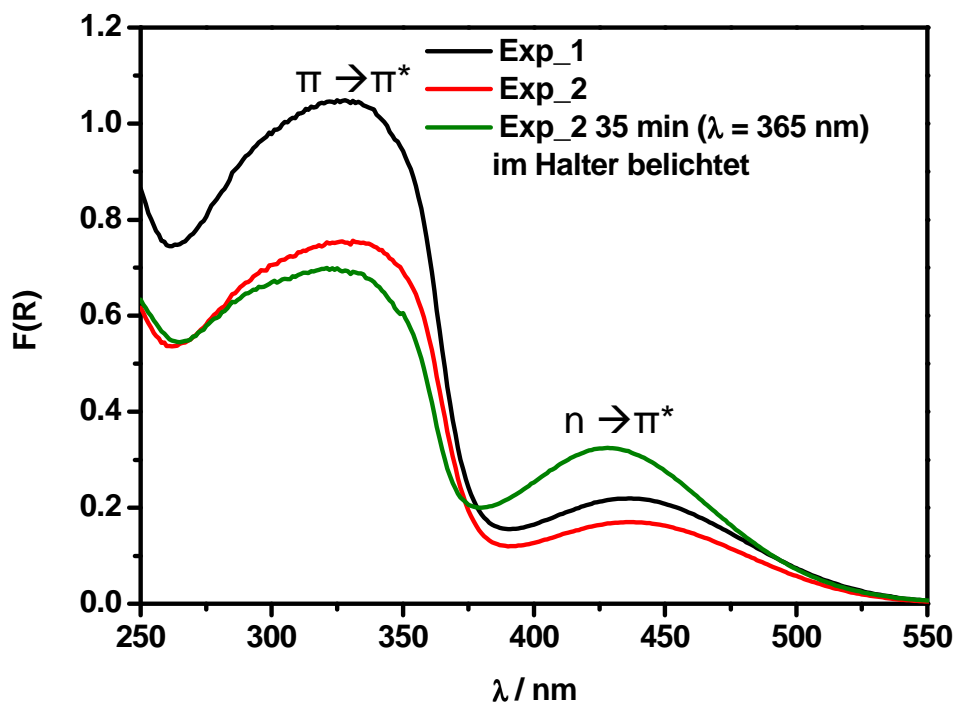


Abb. 4.39 UV/Vis-Spektren von Exp_1 und Exp_2 sowie das UV/Vis-Spektrum, nachdem der Probenhalter von Exp_2 für 35 min mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) bestrahlt wurde.

Das UV/Vis-Spektrum von Exp_2 (Abb. 4.39) zeigt die erwarteten Intensitätsänderungen nicht. Es wird eine Intensitätsabnahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs beobachtet, die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande sinkt allerdings ebenfalls. Die Ursache hierfür kann die Überführung der Probe in den UV/Vis-Probenhalter sein oder durch die Vermischung mit BaSO₄ hervorgerufen werden. Nach einer anschließenden Belichtung des Probenhalters mit UV-Licht zeigt das aufgenommene UV/Vis-Spektrum (Abb. 4.39, grünes Spektrum) die erwarteten Intensitätsunterschiede. Dies zeigt, dass die Azobenzolmoleküle weiterhin in der Probe isomerisieren können.

Fazit: Dieses Experiment hat gezeigt, dass die Probenpräparation einen großen Einfluss auf das aufgenommene UV/Vis-Spektrum hat.

2. Probe ins Vakuum überführt

Durchführungsgrund: Dieses Experiment wurde durchgeführt, um den Einfluss des angelegten Vakuums auf die aufgenommenen UV/Vis-Spektren zu untersuchen.

Im Anschluss an das erste Experiment wurde ein Teil der auf dem Papier belichteten Probe von AI-MIL-100_AZB_M2_b (Exp_2) in ein Sorptionsprobenröhrchen überführt, welches für 1 h evakuiert wurde. Anschließend wurde das Röhrchen mit N₂ gespült, die Probe mit BaSO₄ verrieben und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.40, Exp_3).

Im Vergleich zu den UV/Vis-Spektren der unbelichteten Probe (Abb. 4.40, Exp_1) und der flach belichteten Probe (Abb. 4.40, Exp_2) aus dem ersten Experiment ist im UV/Vis-Spektrum von Exp_3 eine deutliche Intensitätszunahme der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ($\lambda = 331$ nm) zu erkennen (Abb. 4.40), die nicht zu erwarten war. Daher muss davon ausgegangen werden, dass ein Teil des *cis*-Isomers in das *trans*-Isomer überführt wurde. Eine Ursache hierfür könnte das angelegte Vakuum sein. Da die Rückisomerisierung des *cis*-Isomers zum *trans*-Isomer bei Raumtemperatur sehr langsam verläuft (Abb. 4.41), ist dies als Ursache für den unterschiedlichen Verlauf der UV/Vis-Spektren auszuschließen ist.

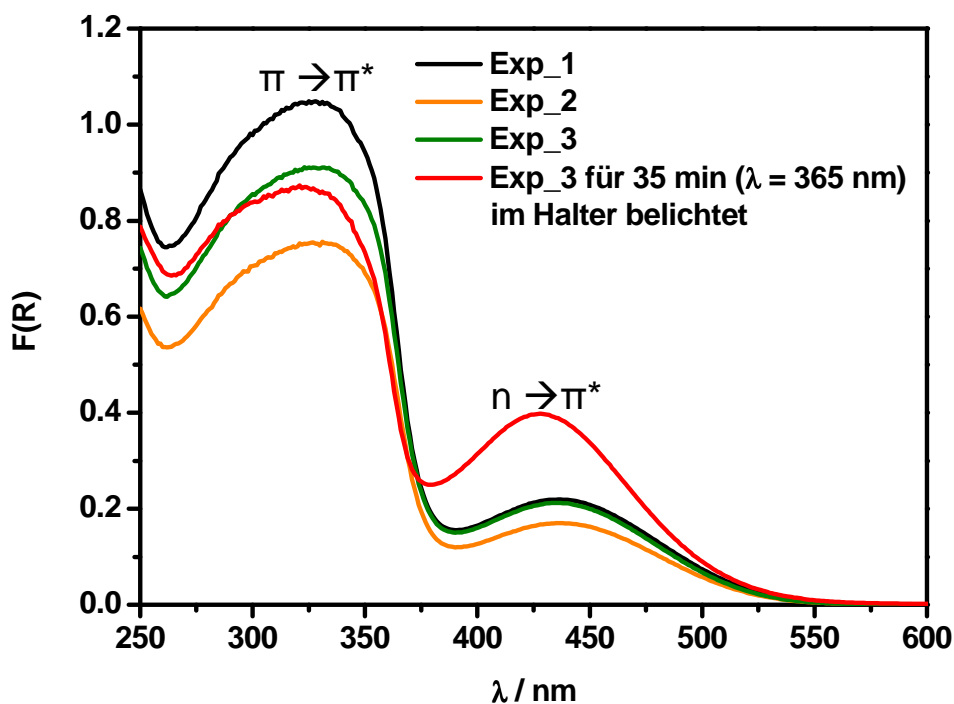


Abb. 4.40 UV/Vis-Spektren von Exp_1, Exp_2 und Exp_3 sowie das UV/Vis-Spektrum, nachdem der Probenhalter von Exp_3 für 35 min mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt wurde.

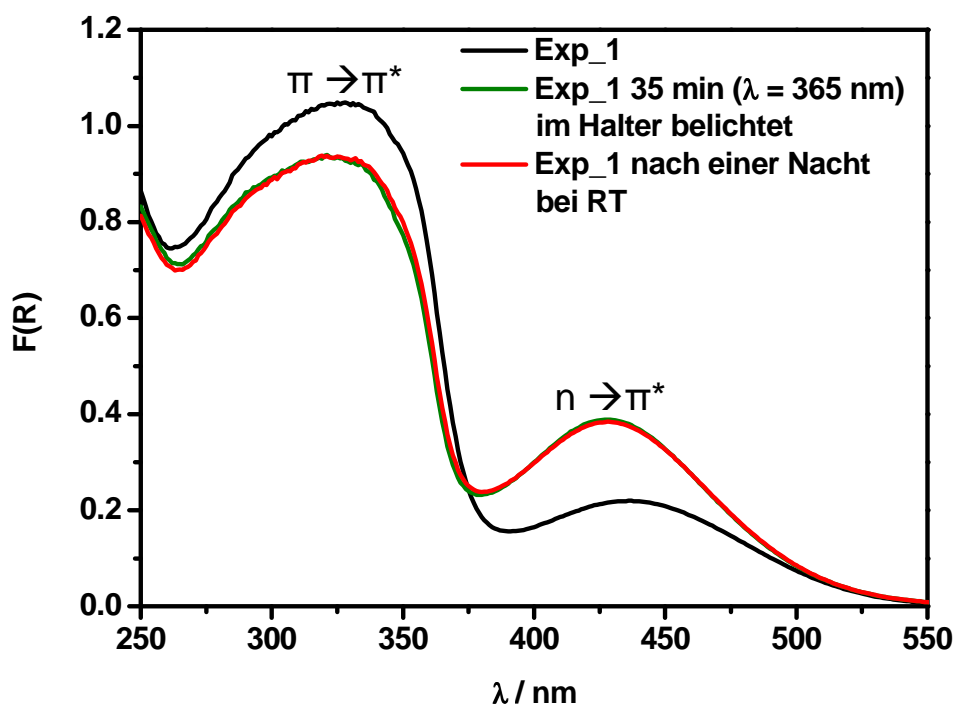


Abb. 4.41 UV/Vis-Spektren von Exp_1, und Exp_1 nach einer Bestrahlung von 35 min mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und nach einer Nacht bei RT im Dunkeln.

Nachdem der Probenhalter von Exp_3 belichtet wurde und ein UV/Vis-Spektrum detektiert wurde, ist eine starke Intensitätszunahme der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande deutlich

zu erkennen (Abb. 4.40, rotes Spektrum). Dies lässt den Schluss zu, dass die Azobenzolmoleküle in der Probe weiterhin in der Lage sind, frei zu isomerisieren.

Fazit: Geht man davon aus, dass der Einfluss der Probenpräparation bei Exp_2 und Exp_3 gleich groß ist, muss davon ausgegangen werden, dass das Anlegen eines Vakuums die Isomerisierung der eingelagerten Azobenzolmoleküle beeinflusst, da sich die UV/Vis-Spektren stark unterscheiden.

3. Belichten im Quarzröhrchen

Durchführungsgrund: Da Sorptionsschaltuntersuchungen im Anschluss durchgeführt werden sollen, dient dieses Experiment der Überprüfung, ob eine *cis/trans* Isomerisierung detektierbar ist, wenn die Probe durch ein Quarzröhrchen belichtet wird.

Zunächst wurde ein Teil von Exp_1 in ein Quarzröhrchen überführt und anschließend evakuiert. Das Röhrchen wurde für 35 min mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) belichtet (während ein Vakuum anlag) und anschließend mit N₂ gespült. Die Probe wurde mit BaSO₄ verrieben und spektroskopisch untersucht (Abb. 4.42, Exp_4).

Das UV/Vis-Spektrum der Exp_4 zeigt nicht die erwarteten Intensitätsänderungen der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande und $n \rightarrow \pi^*$ -Bande. Die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande nimmt zu, die Intensität der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ebenfalls.

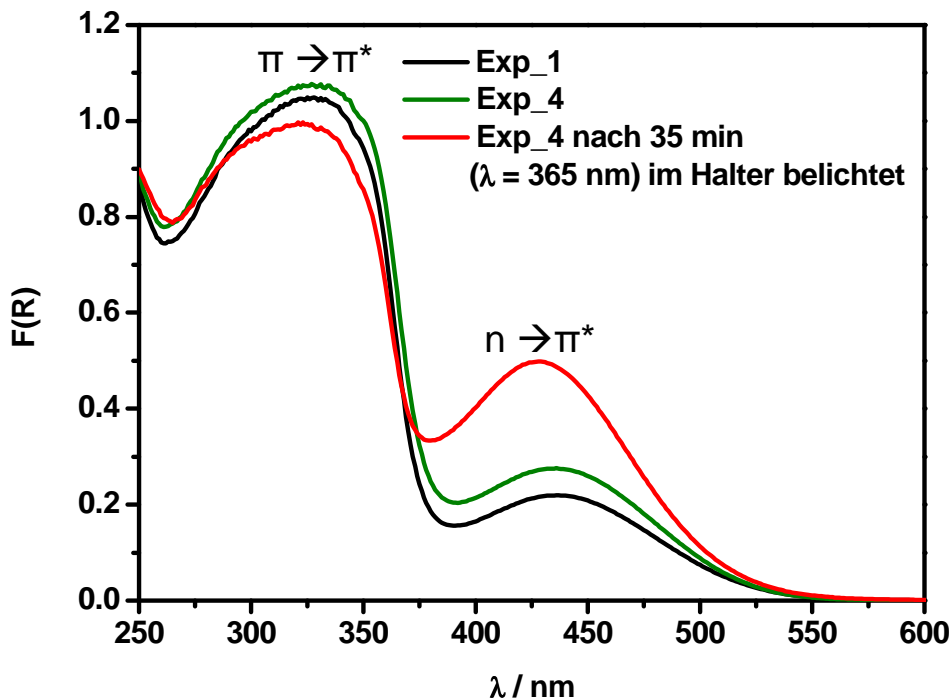


Abb. 4.42 UV/Vis-Spektren von Exp_1 und Exp_4 sowie das UV/Vis-Spektrum, nachdem der Probenhalter von Exp_4 für 35 min mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt wurde.

Um eine *cis/trans* Isomerisierung nachzuweisen, müsste die Intensität der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande abnehmen oder gleich bleiben. Dies lässt den Schluss zu, dass sich durch die Belichtung des Quarzröhrchens kein oder nur wenig *cis*-Isomer gebildet hat. Es konnte nicht geklärt werden, ob hierfür die geringe Eindringtiefe der UV-Lampe, die Rückisomerisierung des *trans*-Isomer im Vakuum oder die Rückisomerisierung des *trans*-Isomer nach dem Spülen des Röhrchens mit N_2 -Gas verantwortlich ist. Allerdings könnte das Verreiben mit BaSO_4 ebenfalls zu einer Rückisomerisierung führen. Nachdem der Probenhalter von Exp_4 für 35 min mit UV-Licht belichtet wurde, zeigten sich die erwarteten Änderungen im UV/Vis-Spektrum (Abb. 4.42, rotes Spektrum). Daher ist davon auszugehen, dass die Azobenzolmoleküle weiterhin isomerisieren können.

Fazit: Die Ergebnisse des vorliegenden Experiments zeigen, dass die Belichtung im Quarzröhrchen zu wenig *cis*-Isomer führt. Mögliche Gründe hierfür könnte die Probenpräparation, die geringe Eindringtiefe der UV/Vis-Lampe, das angelegte Vakuum oder das Spülen mit N_2 Gas sein.

4. Belichten, nachdem mit N₂ gespült wurde

Durchführungsgrund: Dieses Experiment wurde durchgeführt, um den Einfluss des Vakuums bzw. des Spülens mit N₂ Gas auf die *cis/trans* Isomerisierung zu untersuchen.

In diesem Experiment wurde das Quarzprobenröhrchen aus dem letzten Experiment verwendet. Bevor das Belichtungsexperiment gestartet wurde, wurde das Röhrchen mit N₂-Gas gespült. Nachdem die Probe 35 min mit UV-Licht bestrahlt wurde, wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.43, Exp_5).

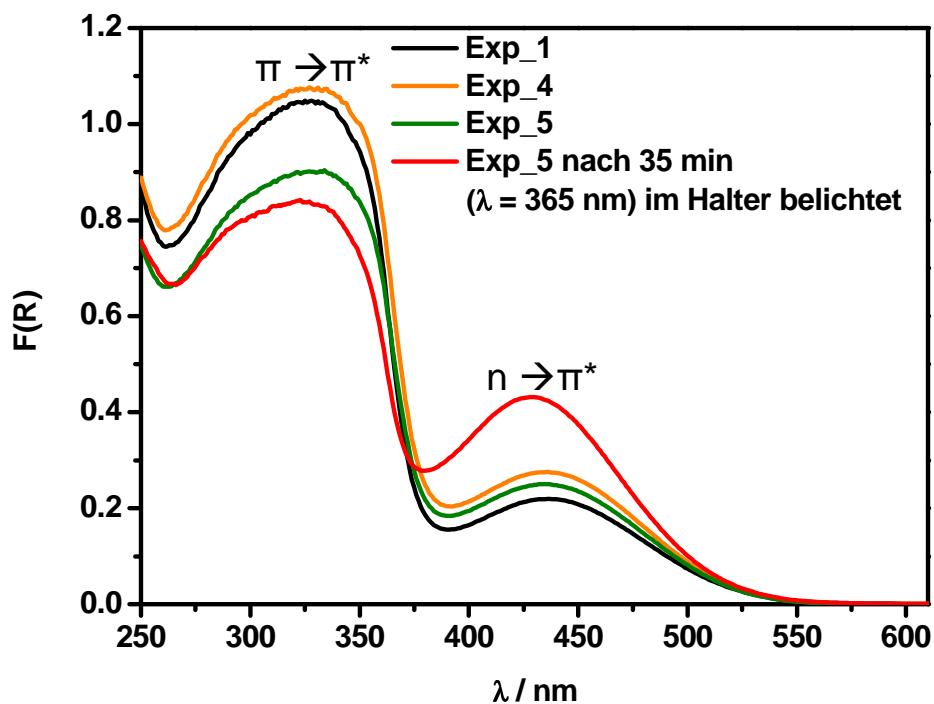


Abb. 4.43 UV/Vis-Spektren von Exp_1, Exp_4 und Exp_5 sowie das UV/Vis-Spektrum, nachdem der Probenhalter von Exp_5 für 35 min mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt wurde.

Die UV/Vis-Spektren von Exp_4 und Exp_5 sind deutlich unterschiedlich (Exp_4 und Exp_5, Abb. 4.43). Im UV/Vis-Spektrum von Exp_4 ist kaum eine Intensitätsänderung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu beobachten. Im UV/Vis-Spektrum von Exp_5 hat die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs nach dem Belichten der Probe mit UV-Licht deutlich abgenommen.

Fazit: Dieses Experiment zeigt, dass das Spülen mit N₂ Gas für kleinere Intensitätsänderungen nach der Belichtung mit UV-Licht in dem UV/Vis-Spektrum von Exp_4 verantwortlich ist. Daher sollten im Folgenden alle UV/Vis Schaltexperimente im Vakuum stattfinden.

Die vorgestellten Ergebnisse der kombinierten Schaltexperimente verdeutlichen die Schwierigkeit bei der Beurteilung, ob sich nach einer Belichtung mit UV-Licht *cis*-Isomer im Sorptionsröhrchen gebildet hat. Da beide Isomere die gleiche Farbe aufweisen, kann mit bloßem Auge keine Aussage darüber getroffen werden, welches Isomer im Überschuss vorliegt. Bei der Überführung in ein UV/Vis-Spektrometer kann nicht beurteilt werden, ob das Verreiben mit BaSO₄ die Ursache der Rückisomerisierung ist oder ob das Evakuieren bzw. Spülen mit N₂-Gas zur Rückisomerisierung führt. Da bei den Sorptionsexperimenten durch Quarzglas belichtet wird, kann die geringe Eindringtiefe der Lampe ebenfalls die Ursache der Beobachtungen sein. Es ist davon auszugehen, dass das Evakuieren des Probenröhrchens zu einer Rückisomerisierung führt. Eine Voraussetzung für den Start einer Sorptionsmessung ist, dass das Probenröhrchen evakuiert wird. Für die im Weiteren durchgeführten Sorptionsbelichtungsexperimente wurden daher alle Probenröhrchen direkt am Sorptionsgerät belichtet, d.h. sie befanden sich während des gesamten Experiments im Vakuum.

Sorptionsschaltuntersuchungen von Al-MIL-100_AZB_M2_b mit CH₄, CO₂ und H₂

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Sorptionsmessungen von Al-MIL-100_AZB_M2_b mit CH₄, CO₂ und H₂ aufgeführt. Die Proben wurden vor der ersten Messung in ein Quarzröhrchen eingewogen und bei 130 °C für 6 h aktiviert ($p = 10^{-2}$ kPa). Anschließend wurde eine Isotherme aufgenommen. Nachdem die Messung beendet war, wurde die Probe im Röhrchen am Sorptionsgerät für 1 h mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) belichtet, während dieser Zeit wurde das Röhrchen evakuiert. Anschließend wurde die Probe auf die Messtemperatur eingestellt und die Messung wurde gestartet. Nach der Messung

wurde das Röhrrchen anschließend unter gleichen Bedingungen mit sichtbarem Licht ($\lambda = 455 \text{ nm}$) belichtet. In den folgenden Abbildungen sind die erhaltenden Isothermen des Sorptionsbelichtungsexperiments von Al-MIL-100_AZB_M2_b für CH_4 (Abb. 4.44), CO_2 (Abb. 4.45) und H_2 (Abb. 4.46) gezeigt.

Der unregelmäßige Verlauf der mit CH_4 gemessenen Isothermen von Al-MIL-100_AZB_M2_b (Abb. 4.44) zeigt, dass Methan schlecht und in geringen Mengen adsorbiert wird. Dies ist auf die geringen Wechselwirkungen des Methans mit Al-MIL-100_AZB_M2_b zurückzuführen.

Nachdem die Probe mit UV-Licht bestrahlt worden ist, zeigen sich nur kleine Änderungen im Verlauf der Isotherme und eine geringe Zunahme der adsorbierten Menge CH_4 . Es ist nicht eindeutig zu klären, ob die Änderungen auf *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppen oder auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind.

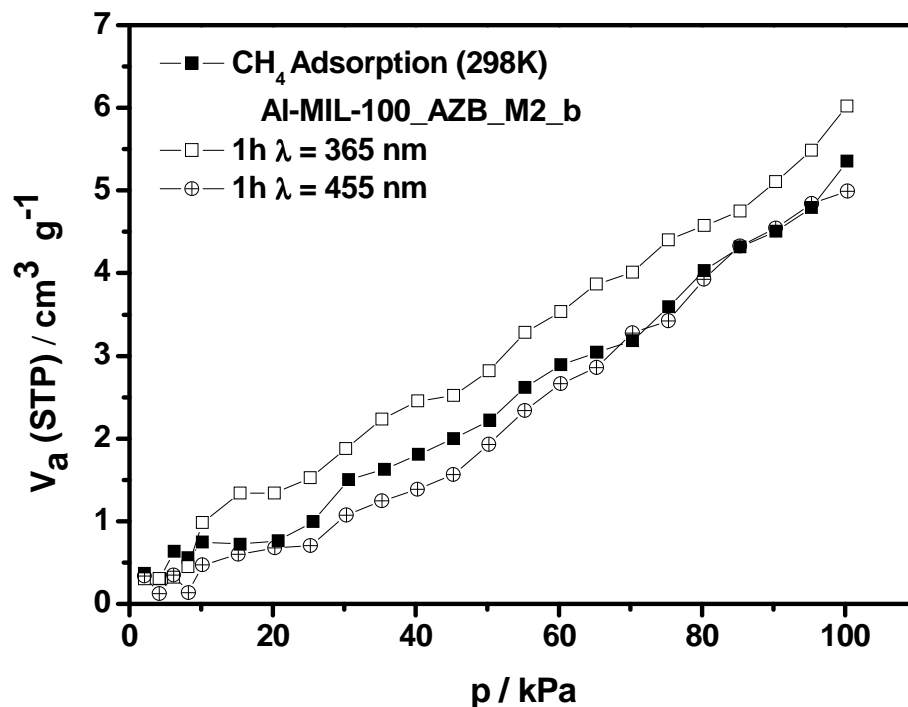


Abb. 4.44 Sorptionsisothermen des Belichtungsexperiments von Al-MIL-100_AZB_M2_b gemessen mit CH_4 bei 298 K, \blacksquare Adsorption, \square Adsorption nach der Belichtung mit $\lambda = 365 \text{ nm}$, \otimes Adsorption nach der Belichtung mit $\lambda = 455 \text{ nm}$.

Al-MIL-100_AZB_M2_b kann geringfügig mehr CO_2 im Gegensatz zu CH_4 aufnehmen (Abb. 4.45). Nach der Belichtung mit UV-Licht nimmt die Probe

geringfügig mehr CO₂ auf, dies kehrt sich nach der Belichtung mit sichtbarem Licht wieder um. Der Verlauf der Isothermen ist sehr unregelmäßig und die Änderung der gesamt adsorbierten Menge minimal.

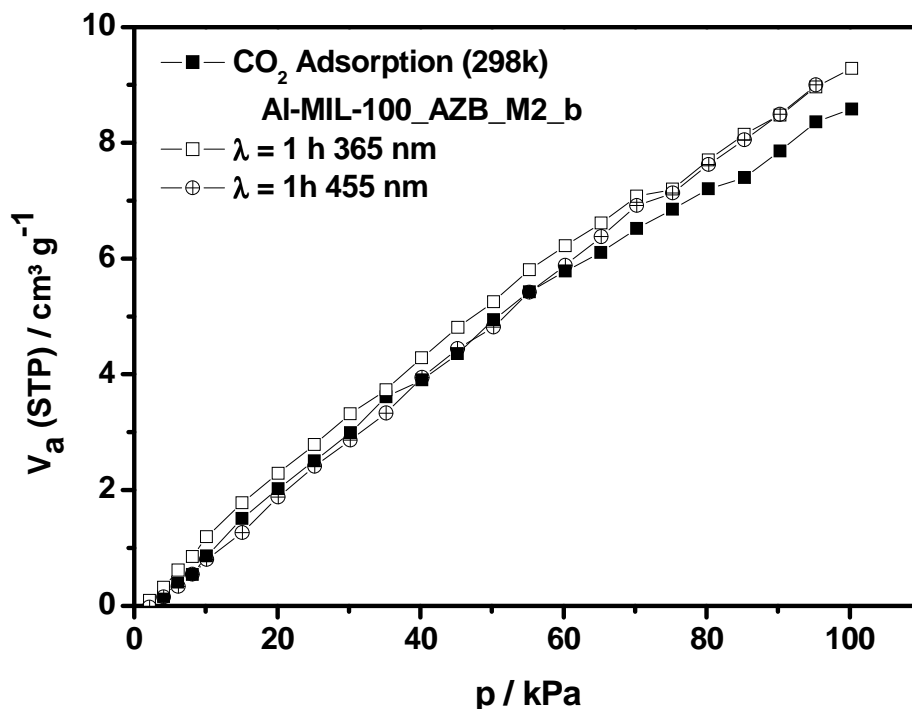


Abb. 4.45 Sorptionsisothermen des Belichtungsexperiments von Al-MIL-100_AZB_M2_b gemessen mit CO₂ bei 298 K, ■ Adsorption, □ Adsorption nach der Belichtung mit $\lambda = 365$ nm, ⊗ Adsorption nach der Belichtung mit $\lambda = 455$ nm.

Al-MIL-100_AZB_M2_b kann deutlich mehr H₂ (bei 77 K) als CH₄ oder CO₂ (jeweils bei 298 K) adsorbieren (Abb. 4.46). Dies könnte durch die unterschiedlichen Messtemperaturen erklärt werden. Die H₂ Isothermen zeigen einen deutlich regelmäßigeren Verlauf, als die CH₄ oder CO₂ Isothermen. Die Verläufe und Änderungen der Sorptionsisothermen nach der Bestrahlung mit UV-Licht ähneln denen mit CO₂ aufgenommenen Isothermen. Es kann jedoch auch hier keine Aussage bezüglich eines Einflusses der *cis/trans* Isomerisierung auf die Sorptionseigenschaften getroffen werden.

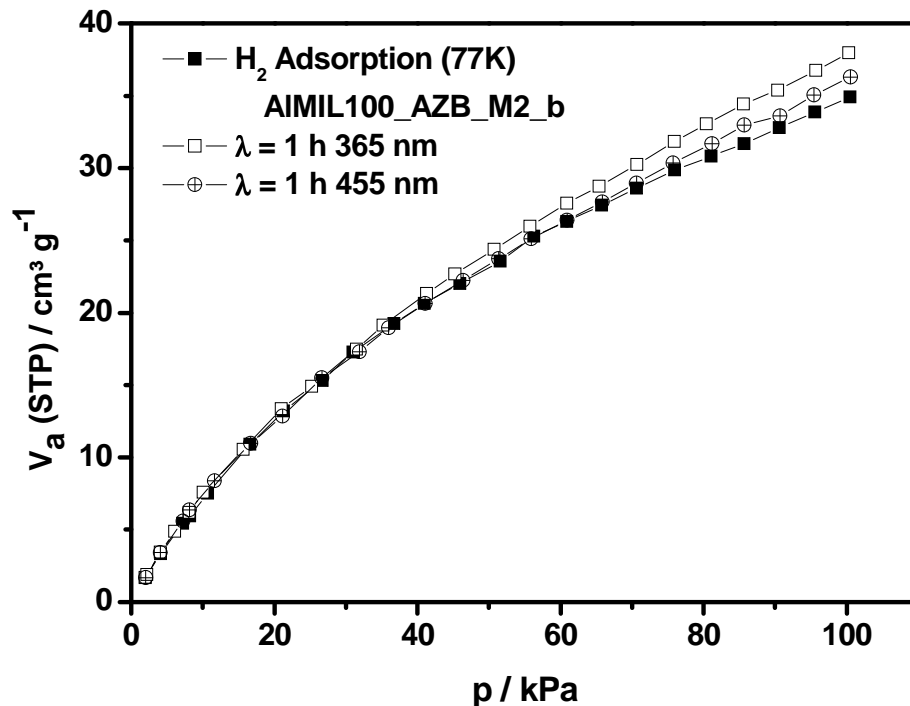


Abb. 4.46 Sorptionsisothermen des Belichtungsexperiments von Al-MIL-100_AZB_M2_b gemessen mit H₂ bei 77 K, ■ Adsorption, □ Adsorption nach der Belichtung mit $\lambda = 365$ nm, ⊗ Adsorption nach der Belichtung mit $\lambda = 455$ nm.

Es muss in allen Fällen davon ausgegangen werden, dass die *cis/trans* Isomerisierung keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Adsorption der unterschiedlichen Gase in Al-MIL-100_AZB_M2_b hat oder die Isomerisierung aus den oben genannten Gründen nicht erfolgte. UV/Vis-Schaltexperimente haben gezeigt, dass die Farbstoffmoleküle im Wirt isomerisieren können. Entweder hat diese Isomerisierung keinen Einfluss auf die Adsorptionskapazität der unterschiedlichen Gase in diesem Wirt-Gast System oder die Rückisomerisierung der Farbstoffmoleküle tritt ein, bevor die Sorptionsmessung beendet ist. Daher muss die Aufnahme der Sorptionsmessungen für die belichteten Proben optimiert werden. Eine längere Belichtungszeit der evakuierten Proben am Gerät könnte zu besseren Ergebnissen führen. Außerdem sollte dafür gesorgt werden, dass die Proben die ganze Zeit (ab dem Start der Belichtung bis zum Anfang der Messung) ununterbrochen evakuiert sind. Bei der Messanordnung, die hier verwendet wurde, werden die Proben (aufgrund der Messsoftware der Sorptionsmaschine) am Ende der Belichtungszeit mit Gas gespült und dann wieder evakuiert.

4.4 Direkter Einbau eines schaltbaren Linkermoleküls in MOFs

4.4.1 The first porous MOF with photo switchable linker molecules

Der Artikel wurde in „Dalton Transactions“ im Jahr 2011 veröffentlicht und behandelt die Synthese und Charakterisierung der porösen, kristallinen Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (CAU-5) sowie die Untersuchung der photoschaltbaren Eigenschaften (*Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry*, <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2011/DT/C0DT01629B>).^[163]

In einer fünfstufigen Synthese konnte das Linkermolekül 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin synthetisiert werden. Die Phasenreinheit der Verbindung wurde anhand von $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Die reversible *cis/trans* Isomerisierung in EtOH wurde mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie beobachtet. In einer solvothermalen Synthese von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin und 2,6-Naphthalindicarbonsäure (H_2NDC) in einer 1:1 Mischung aus Methanol und Dimethylformamid (DMF) konnte bei 120 °C nach zwei Tagen eine kristalline Verbindung in Form von orangenen Kristallen erhalten werden (CAU-5). Die Struktur wurde aus Einkristallstrukturdaten ermittelt. CAU-5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 19.060(4) \text{ \AA}$, $b = 17.898(4) \text{ \AA}$, $c = 13.932(3) \text{ \AA}$, $\beta = 111.66(1)^\circ$. In der Struktur sind die Zn^{2+} -Ionen jeweils von vier NDC-Molekülen in einer paddle-wheel Anordnung umgeben, wodurch sich ein zweidimensionales Netz bildet. An den axialen Stellen koordinieren die 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin Moleküle und verknüpfen so die Schichten zu einer dreidimensionalen Struktur. Mithilfe der Röntgenpulverbeugung, CHNS- und DTA/TG- Analyse, N_2 -Sorptionmessung, Raman- sowie UV/Vis-Spektroskopie wurde die Verbindung vollständig charakterisiert. Die reversible *cis/trans* Isomerisierung konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie sowie XRPD-Messungen bestätigt werden. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme, nach der Belichtung mit UV-Licht, zeigten zusätzliche Reflexe, welche in dem Pulverdiffraktogramm, das nach der Belichtung mit sichtbarem Licht aufgenommen wurde, verschwanden. Somit gelang zum ersten Mal die Synthese einer Metall-organischen Gerüstverbindung mit einer schaltbaren Azofunktionalität in den Poren und der Nachweis der *cis/trans* Isomerisierung.

Cite this: DOI: 10.1039/c0dt01629b

www.rsc.org/dalton

PAPER

The first porous MOF with photoswitchable linker molecules†‡

Antje Modrow,^a Dordaneh Zargarani,^b Rainer Herges^b and Norbert Stock^{*a}

Received 24th November 2010, Accepted 31st January 2011

DOI: 10.1039/c0dt01629b

We synthesized a porous twofold interpenetrated MOF [Zn₂(NDC)₂(1)] (coined CAU-5) using 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine (1), 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, and Zn(NO₃)₂·6H₂O. The azo-functionality protrudes into the pores, and can be switched, by irradiation with UV light (365 nm), from the thermodynamically stable *trans*-isomer to the *cis*-isomer. Back-switching was achieved thermally and with an irradiation wavelength of $\lambda_{\max} = 440$ nm.

Introduction

Porous materials are excellent candidates for many applications, for example in catalysis, drug delivery, gas storage or gas separation.^{1,2,3,4} Crystalline compounds exhibiting defined pores and cages in the microporous and mesoporous range are especially promising. While in the past microporous zeolites were the focus of interest, MOFs have been studied over the last decade because of their structural diversity.^{5,6,7,8,9} The structural and chemical variability is generated by a modular assembly of the MOFs that provides the possibility to adjust pore sizes and to fine-tune the shape and functionality of the pores.^{10,11} In general MOFs are built of inorganic bricks connected by organic linkers, which are often dicarboxylic acids and diamines.¹²

The first studies on MOFs focused on the synthesis of new crystalline materials exhibiting permanent porosity. Materials with large pores and cages extending to the mesoporous range were of special interest.^{6,7,8} In these studies compounds such as MIL-53 and MIL-88 were obtained, which contain highly flexible frameworks.^{13,14,15} Recently, studies have been conducted focusing on the chemical functionality of the pores. Functionality can be introduced by synthesizing structures with open coordination sites or by using functionalized organic linker molecules, such

as aminoterephthalic acid or other terephthalic acid derivatives.⁵ The latter route permits further modification by simple organic reactions. This is known as the post-synthetic modification of MOFs.^{16,17,18}

Linker molecules containing an azo-functionality have also been incorporated into the backbone of MOF structures.^{19,20,21,22,23} However, photochemically induced switching has not been achieved so far, since *trans-cis*-isomerization is hindered in the rigid framework (Fig. 1A). In cases where the azo-group is covalently attached to the inner pore wall, however, switching should be possible (Fig. 1B).

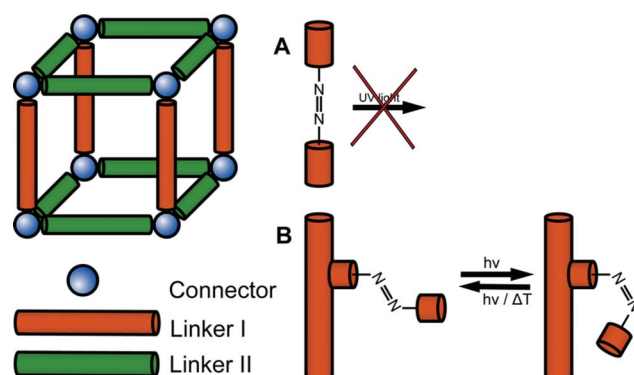


Fig. 1 Two ways to introduce azo-functionalized molecules into MOFs. (A) Azo-linker molecules as part of the backbone of the MOF, (B) azo-group covalently attached to the inner pore wall and protruding into the pore.

The most prominent member of the switchable azo dyes is azobenzene.^{24,25,26} In general the *trans*-isomer of azobenzene is the thermodynamically more stable form, which exhibits two distinct absorption maxima; one with a lower intensity at $\lambda_{\max} = 444$ nm ($n \rightarrow \pi^*$ transition) and another maximum at $\lambda_{\max} = 316$ nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ transition). The *cis*-isomer exhibits an absorption maximum at $\lambda_{\max} = 437$ nm ($n \rightarrow \pi^*$ transition) and the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition is shifted to $\lambda_{\max} = 270$ nm. The *trans*-isomer can be switched to the *cis*-isomer by irradiation with UV light ($\lambda \sim 365$ nm). This is clearly visible in the UV/vis spectra, since the intensity of the band

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de; Fax: (+49) 0431-880-1775

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

† Electronic supplementary information (ESI) available: procedure for the synthesis of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine, results of the UV/vis and Raman spectroscopic measurements, CO₂ and Ar sorption isotherms, XRD patterns. CCDC reference number 801833. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c0dt01629b

‡ Crystal data for CAU-5 (STOE IPDS, Mo-K α radiation, 170 K): H₂₄C₄₀N₄O₈Zn₂, $M = 819.46$ g mol⁻¹, monoclinic, space group $C2/c$, $a = 19.060(4)$ Å, $b = 17.898(4)$ Å, $c = 13.932(3)$ Å, $V = 4417.1(15)$ Å³, $Z = 8$, 15528 reflections measured, 4258 independent reflections ($R_{\text{int}} = 0.0422$), The final R_1 and $wR(F2)$ values ($I > 2\sigma(I)$) are 0.0418 and 0.1202. The final R_1 and $wR(F2)$ values (all data) are 0.0545 and 0.1288. The goodness of fit on F^2 was 0.967. CCDC number 801833 contains the crystallographic data.

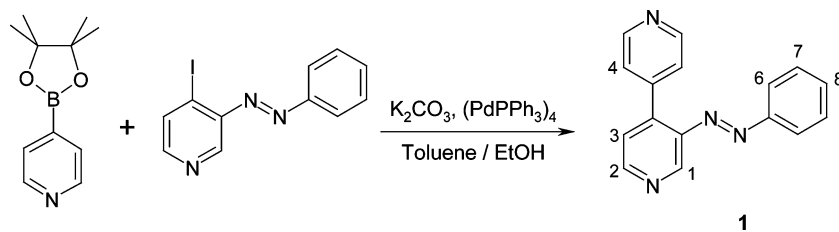


Fig. 2 Final step of the synthesis of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine (**1**).

at $\lambda_{\max} = 316$ nm decreases and the intensity of the band at $\lambda_{\max} = 444$ nm increases. Therefore, both isomers have distinct UV/vis spectra and can easily be distinguished. The reversible back-switching can be achieved thermally by heating or by irradiation ($\lambda \sim 440$ nm) (Fig. 1).

Since many MOFs are based on mixtures of dicarboxylic acid and diamine linker molecules,^{27,30} we used azo-functionalized 4,4'-bipyridine in combination with a rigid dicarboxylic acid to synthesize new MOFs. Depending on the size of the dicarboxylic acid it should be possible to fine tune the pore size of the MOF in order to allow the incorporation of the azo-functionalized 4,4'-bipyridine linker molecule.³⁰

Here we present the synthesis of the switchable azo-linker molecule 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine (**1**), its use in the synthesis of the new porous MOF $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\mathbf{1})]$ named CAU-5 (CAU = Christian-Albrechts-University) and the switching properties of both.

Experimental

Materials

The chemicals 3-aminopyridine (Sigma Aldrich), pivaloyl chloride (Merck), tetramethylethylenediamine (TMEDA, Merck), nitrosobenzene (Fluka), *n*-BuLi, 1.6 M (Acros) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (ABCR) were obtained commercially and used as received. 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridine (**1**) was synthesized from 3-aminopyridine and pivalic acid chloride in a five step synthesis (Fig. S1 and S2†). The chemicals $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, methanol and dimethylformamide were purchased from Merck and BASF, respectively, in reagent grade. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and methanol were used as obtained. Dimethylformamide was dried over CaH_2 and subsequently distilled in vacuo. 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid was synthesized by hydrolysis of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate (Sigma Aldrich).

Syntheses

The detailed procedure of the five step synthesis of **1** is given in the ESI.† Only the last reaction step leading to **1** is presented here in detail (Fig. 2).

3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridine (1). A solution of 4-iodo-3-(phenylazo)pyridine (1.23 g, 3.9 mmol) in 35 ml toluene and 12 ml EtOH was mixed with 2-(4-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.897 g, 4.3 mmol), K_2CO_3 (1.99 g, 12.87 mmol) and tetrakis-(triphenylphosphine)-palladium(0) (0.075 g, 0.065 mmol) were added under N_2 -atmosphere and stirred under reflux for 78 h. The reaction progress was checked by thin layer chromatography. The reaction mixture was cooled to room

temperature and 150 mL ethyl acetate was added. The organic phase was separated and washed twice with 50 mL water and dried using magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuo and the product was chromatographically separated with ethyl acetate over silica gel. $^1\text{H-NMR}$ (220 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS, numbering according to Fig. 2): $\delta = 8.93$ (d, $^4J = 0.54$ Hz, 1H, H-1), 8.77 (d, $^3J = 5.07$ Hz, 1H, H-2), 8.72 (dd, $^3J = 4.54$ Hz, $^4J = 1.63$ Hz, 2H, H-5), 7.78 (dd, $^3J = 6.79$ Hz, $^4J = 3.03$ Hz, 2H, H-4), 7.65 (dd, $^3J = 8.28$ Hz, $^4J = 1.39$ Hz, 1H, H-3), 7.50–7.48 (m, 5H, H-6,7,8) ppm. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 260 (100) $[\text{M}]^+$. **MS (CI, isobutane):** m/z (%) = 261 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\mathbf{1})]$ (CAU-5). CAU-5 was formed in a solvothermal reaction in 0.2–0.5 ml glass vials (Biotage). The starting materials $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11.3 mg, 0.037 mmol), H_2NDC (8.1 mg, 0.037 mmol) and **1** (4.8 mg, 0.019 mmol) were stirred in a mixture of 0.375 ml DMF and 0.375 ml CH_3OH for one day at room temperature. The reaction mixture was heated at 120 °C in an isothermal oven for two days. The crystalline orange product was filtered and washed three times with 1 ml DMF. The product was dried at room temperature in air followed by activation in an isothermal oven at 80 °C. Elemental analysis of the activated sample $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\mathbf{1})]$ ($M = 819$ g mol⁻¹) calc. (%): C 58.63, H 2.95, N 6.84; found (%): 59.45, H 2.65, N 6.7. TG/DTA analysis of CAU-5: no weight loss was detected up to 390 °C (Fig. S2†). Between 390 and 510 °C a total weight loss of 80.6% (weight loss calc. 80.1%) was observed in two steps which are due to the oxidative decomposition. The final product was identified as ZnO by X-ray powder diffraction (XRPD).

Characterization

Elemental analyses were carried out using a Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer. Raman spectra were recorded using a Bruker FRA 106 Raman spectrometer. UV-measurements were performed with a Cary 5000 (Varian). Switching experiments of **1** in solution and CAU-5/ BaSO_4 mixtures were performed using a 150 W Xenon-lamp and an Oriol Apex monochromator (Newport Corporation). Thermogravimetric (TG) analyses were carried out in air (25 ml min⁻¹, 25–900 °C, 4 °C min⁻¹) on a NETZSCH-STA-449 C thermal analyzer. Sorption measurements were realized with a BELSORP Max from Bel Japan. INC; for proper activation the sample was heated in vacuum for 5 h at 150 °C. XRPD measurements were carried out in transmission mode using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with an image-plate position-sensitive detector (IPPSD).

Switching experiments of pure microcrystalline powder of CAU-5 were performed using two LED light sources from NICHIA ($\lambda = 365$ nm: NC4U133E and $\lambda = 455$ nm: NS6C083A). The

Table 1 Crystal data for CAU-5 [Zn₂(NDC)₂(**1**)], **1** = 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine

| | |
|---|---|
| Chemical formula | Zn ₂ (NDC) ₂ (1) |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | C2/c |
| <i>a</i> /Å | 19.060(4) |
| <i>b</i> /Å | 17.898(4) |
| <i>c</i> /Å | 13.932(3) |
| β /° | 111.66(1) |
| <i>V</i> /Å ³ | 4417.1 (15) |
| <i>Z</i> | 8 |
| Formula weight/g mol ⁻¹ | 819.46 |
| Total number of data collected | 15528 |
| Unique/obsd data/ <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 4258 / 3350 |
| <i>R</i> _(int) | 0.0422 |
| <i>R</i> ₁ / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 0.0418 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) | 0.0545, 0.1288 |

samples were analysed using a PANalytical X'Pert diffractometer equipped with a PixCell semiconductor detector system using Cu-K α irradiation. All measurements were performed in reflection geometry.

Structure determination and refinement

CAU-5 [Zn₂(NDC)₂(**1**)] crystallizes to form air-stable orange rods (0.07 × 0.07 × 0.12 mm³). The single-crystal XRD measurement was performed on a STOE IPDS diffractometer. The instrument is equipped with a fine focus sealed tube (Mo-K α radiation, λ = 71.073 pm). For data reduction and absorption correction the programs XRED and XSHAPE were used.²⁸ The crystal structure was solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL.²⁹ Since for the single-crystal XRD measurement a non activated crystal was used, disordered guest molecules were present in the pores. Therefore, for the final structure refinement the SQUEEZE procedure was applied as implemented in the PLATON software.³¹ Results of the structure determination are summarized in Table 1.

Switching experiment

The switching experiments of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine (**1**) were performed in ethanol using a quartz cuvette. Successful switching was demonstrated by recording the UV/vis spectra. The stirred solution was irradiated with UV light (λ = 365 nm) for 1 h to switch the *trans*-isomer into the *cis*-isomer. The reversible back-switching was achieved by irradiation with visible light (λ = 440 nm) for 1 h. This switching experiment was repeated twice.

The switching experiments and UV/vis measurements for CAU-5 were performed in a mixture of the microcrystalline powder and BaSO₄. The UV/vis spectra were measured in reflection geometry. The data was transformed into adsorption spectra using the Kubelka Munk equation. After 15 min irradiation time the photostationary state was reached (Fig. S3†). The back-switching from the *cis*- to *trans*-isomer could also be achieved thermally at room temperature or by irradiation with visible light (λ = 440 nm).

The switching was also investigated with XRPD measurements using a ground sample of CAU-5. After recording a XRPD pattern, the sample was irradiated with UV light (λ = 365 nm) using a LED light source. After an irradiation time of 15 min a second XRPD pattern was recorded. The back switching was

achieved with visible light (λ = 455 nm) and a XRPD pattern was also recorded. This experiment was performed three times.

Results and discussion

3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridine (**1**) was obtained as a pure phase product and employed in the synthesis of CAU-5. Starting from the synthesis procedure of [Zn₂(NDC)₂(4,4'-bipy)], reported by Kim *et al.*,³⁰ the partial and full replacement of 4,4'-azobipyridine by **1** was investigated. While partial replacement led only to the same threefold interpenetrated, non porous structure, full replacement of 4,4'-bipyridine by **1** gave rise to the porous title compound CAU-5 (Fig. S4†). The framework structure of CAU-5 crystallizes in the monoclinic space group C2/c with one Zn-atom, one NDC²⁻ ion and one-half azobipyridine-molecule in the asymmetric unit. Zn-containing paddle wheel units are observed which are bridged by naphthalenedicarboxylate ions in the *a,b*-plane to form a 2D square-grid (Fig. 3). The axial sites of these paddle wheel units are occupied by the azobipyridine linker molecules **1**, and the azo-phenyl groups are disordered. In contrast to [Zn₂(NDC)₂(4,4'-bipy)] which has a threefold interpenetrated structure, in CAU-5 only twofold interpenetration is observed. This is due to the steric demand of **1**. The purity of CAU-5 was demonstrated by XRPD measurements, TG/DTA (Fig. S2†) and elemental analysis as well as Raman spectroscopy. The calculated and measured XRPD patterns compare well and only one additional reflection of low intensity was observed at 15° (2 theta), which is due to the presence of guest molecules in the pores (Fig. 4).

The incorporation of the linker molecule **1** was also confirmed by Raman spectroscopy (Fig. S5, Table S1†). The characteristic band for the symmetric N=N vibration of the *trans*-isomer is located at 1443 cm⁻¹ and 1444 cm⁻¹ in the spectra of the pure linker molecule **1** and CAU-5, respectively. The Raman spectrum of CAU-5 contains the characteristic bands of both linker molecules, the naphthalenedicarboxylic acid as well as **1**.

The permanent porosity of CAU-5 was demonstrated by N₂, CO₂ and Ar sorption measurements (Fig. 5, Fig. S6 and S7,† respectively). The N₂ sorption curve of the activated sample (150 °C, 5 h in vacuum) shows a sharp increase at low *p/p*₀ values and a well defined plateau, which is typical for a type I isotherm. Fitting the data with the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation, a specific surface area of 554 m² g⁻¹ is calculated. Using the *t*-plot method, a micropore volume of 0.23 cm³ g⁻¹ is obtained. This value compares well with the pore volume (0.225 cm³ g⁻¹) calculated using PLATON.³¹

The results of the switching experiments of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine (**1**) in solution are shown in Fig. 6. The maximum at λ = 321 nm can be assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the azo-group, the band with a maximum at λ = 460 nm to the *n* $\rightarrow \pi^*$ transition. Both maxima are well separated and can be easily distinguished. In the *trans*-isomer, the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition has a higher intensity than the *n* $\rightarrow \pi^*$ transition. Irradiation for 1 h with UV light (λ = 365 nm) leads to an increase of the band at λ = 460 nm as well as a decrease of the band at λ = 321 nm (Fig. 6: blue, gray, and green line). This is due to the *trans-cis*-isomerization. The reversible back switching was achieved using visible light (λ = 440 nm) as shown in Fig. 6 (yellow, red, and purple line). The switching experiment was repeated twice to demonstrate the reversible switching behaviour of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine in ethanol.

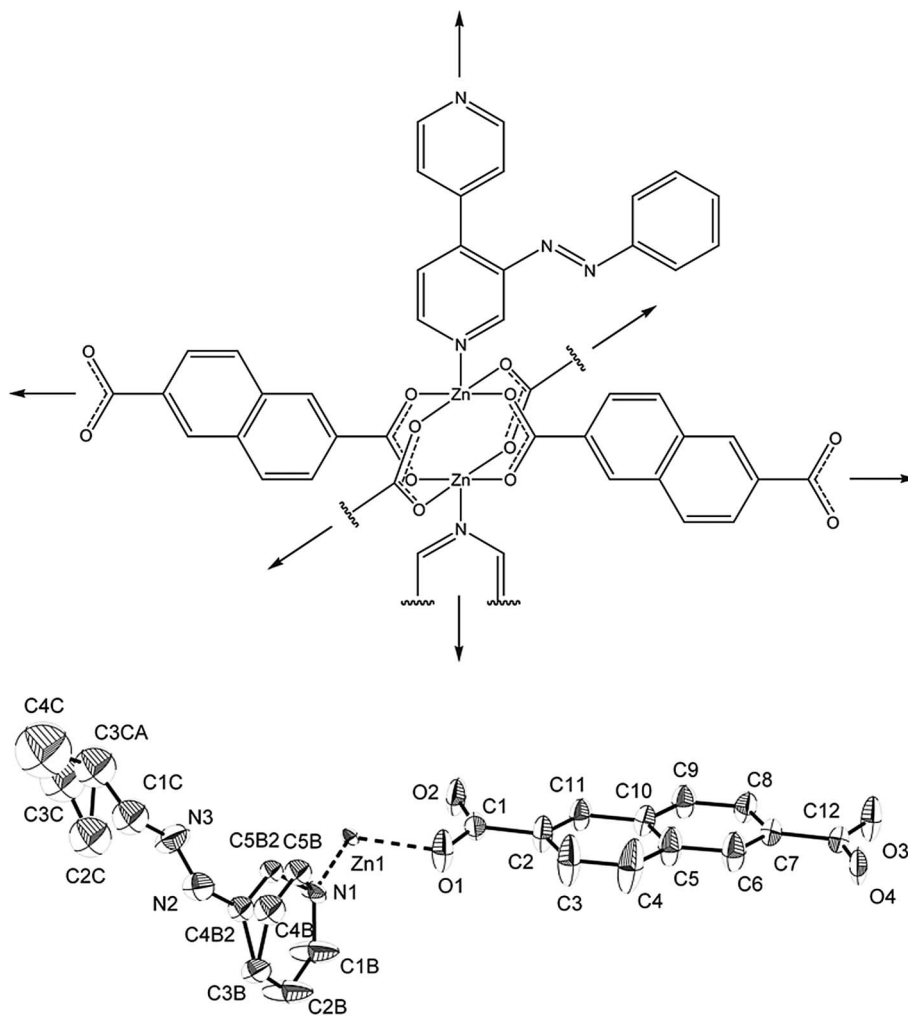


Fig. 3 Top: paddle wheel unit containing the 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine and the naphthalenedicarboxylate ions as observed in the crystal structure of CAU-5; bottom: ORTEP presentation of the asymmetric unit, C1B, C2B, C3B, C4B, C4B2, C5B and C5B2 constitute the 4,4'-bipyridine molecule, N2, N3, C1C, C2C, C3C, C3CA and C4 C the azo-phenyl moiety. Hydrogen atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoids are shown at 85% probability.

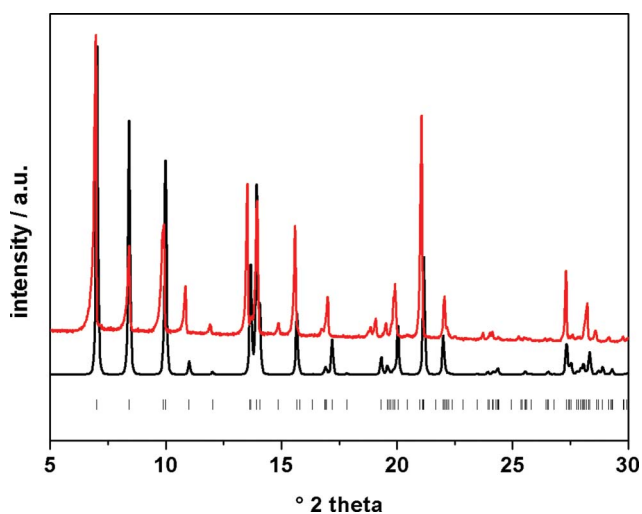


Fig. 4 Calculated (bottom) and measured (top) XRPD patterns of CAU-5. Allowed reflection positions are marked by ticks.

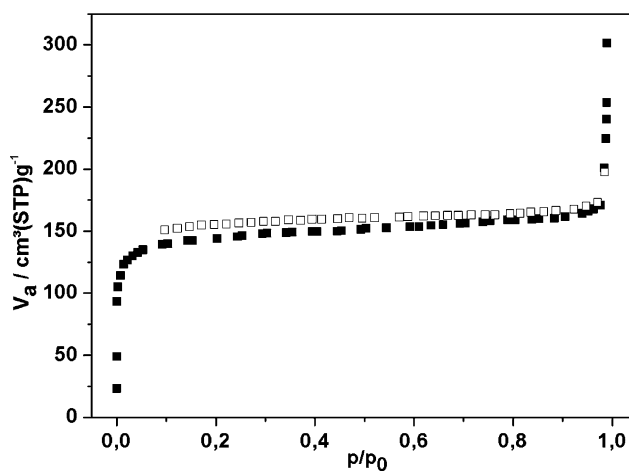


Fig. 5 N_2 adsorption- (filled squares) and desorption- (open squares) isotherm of CAU-5.

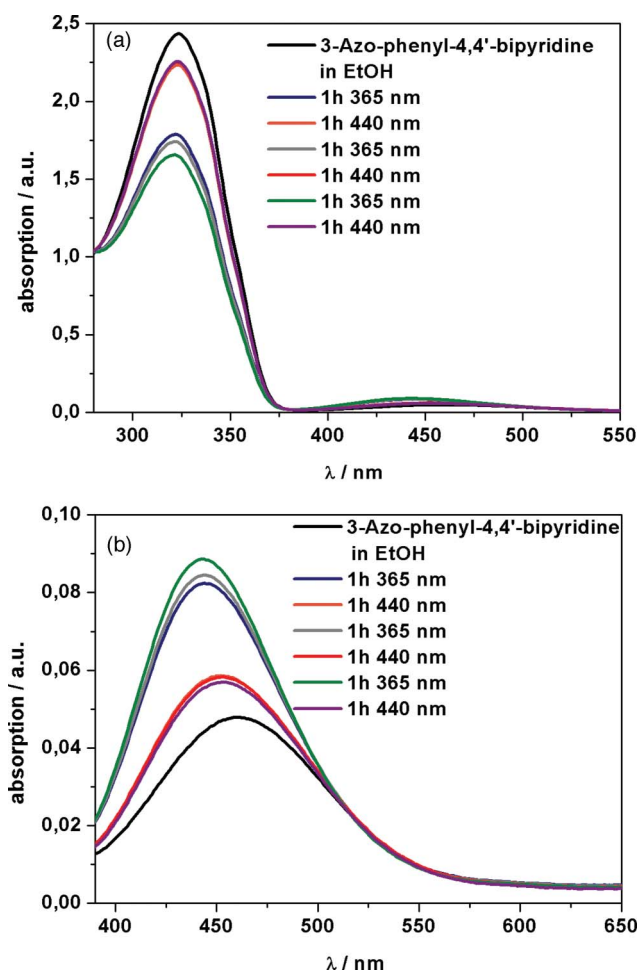


Fig. 6 Results of the UV/vis switching experiments of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine in ethanol. Top: UV/vis spectra recorded from 250–550 nm; bottom: detailed view from 390–650 nm.

The analogous UV/vis switching experiment was performed using well ground CAU-5 in a BaSO₄ matrix (Fig. 7). Upon irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm) the intensity of the band at $\lambda = 462$ nm increased and the band at $\lambda = 365$ nm decreased

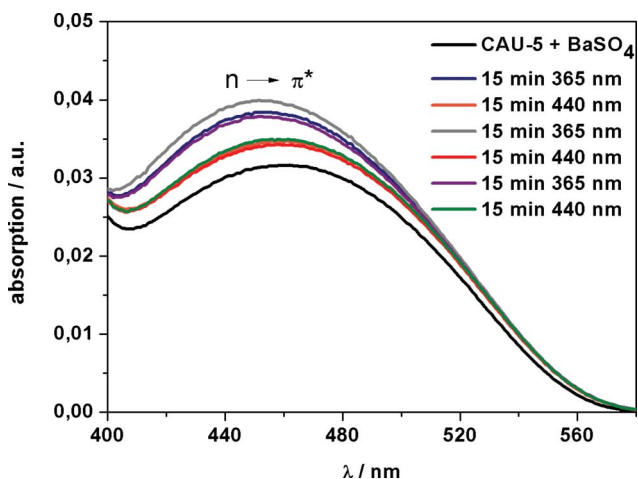


Fig. 7 Results of the UV/vis switching experiment of microcrystalline CAU-5 in a BaSO₄ matrix.

(Fig. 7, Fig. S8†). The back switching was achieved employing visible light ($\lambda = 440$ nm). The intensity of the band at $\lambda = 462$ nm decreased again, due to higher *trans*-isomer concentration. The results of repeated switching are shown in Fig. S9.†

Switching from the *cis*- to *trans*-isomer could also be achieved thermally (Fig. S10†). After switching from the *trans*- to the *cis*-isomer, the sample was left at room temperature in the dark for 24 h. The *cis*-isomer partially switched back to the *trans*-isomer.

To prove that the switching takes place in the crystalline network, switching experiments using pure microcrystalline powder of CAU-5 were performed. *Trans-cis*-isomerization should lead to changes in the reflection intensities of XRPD patterns. As expected, irradiation of the CAU-5 crystals with UV light ($\lambda = 365$ nm) led to small changes in the reflection intensities in the XRPD pattern (Fig. 8a). While no obvious shifts of the reflections positions are detected, two small broad reflections at 10.1 and 15.3° (2 theta) are observed. After the irradiation with visible light ($\lambda = 455$ nm) the XRPD patterns showed nearly the same intensities as before and the additional reflections were no longer present (Fig. 8b). The experiment was performed three times and showed the same results. Although a detailed crystallographic explanation is not possible at this stage, the results demonstrate unequivocally that the *trans-cis*-isomerization leads to changes in the crystal structure and therefore to changes in the XRPD patterns.

To the best of our knowledge, CAU-5 is the first MOF with a reversible switching azo-functionality inside the pores. In the past, different metal–organic frameworks with azo-functionalized linker molecules were described. For example MOF-9, which consists of Tb₂C₆O₁₂ clusters connected by azobenzenedicarboxylic acid molecules.²⁰ Another example was recently reported by Kuchár *et al.*, who synthesized a compound based on Zn(II) atoms, terephthalic acid and 4,4'-azo(bis)pyridine molecules.²² In both compounds, the azo-group is part of the rigid backbone of the MOF and therefore switching is strongly hindered.

Although we were able to show the first example of a switchable azo-functionality inside a metal–organic framework, the switching effect has to be improved. This could possibly be achieved by preventing the interpenetration of the network. Interpenetration can be prevented by using sterically demanding organic linker molecules. This was previously demonstrated for the compound Zn₂BDC₂(4,4'-bipy) which has a twofold interpenetrated structure.³⁰ Replacing terephthalic acid by tetramethylterephthalic acid, a non-interpenetrating, porous compound is obtained.³⁰ Present results show a similar trend. The combination of naphthalenedicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine leads to a threefold interpenetrated structure. By replacing 4,4'-bipyridine by the sterically more demanding linker molecule **1**, a twofold interpenetrated network structure is obtained, which shows permanent porosity. Therefore, to improve the switching properties in our system, one could imagine further increasing the steric demand of the linker molecules and thus avoid interpenetration.

Conclusions

The porous, air stable metal–organic framework compound, [Zn₂(NDC)₂(**1**)] (CAU-5) with a free, switchable azo-group inside the pores was obtained by solvothermal synthesis. Elemental and thermal analysis confirmed purity. Although the CAU-5 structure

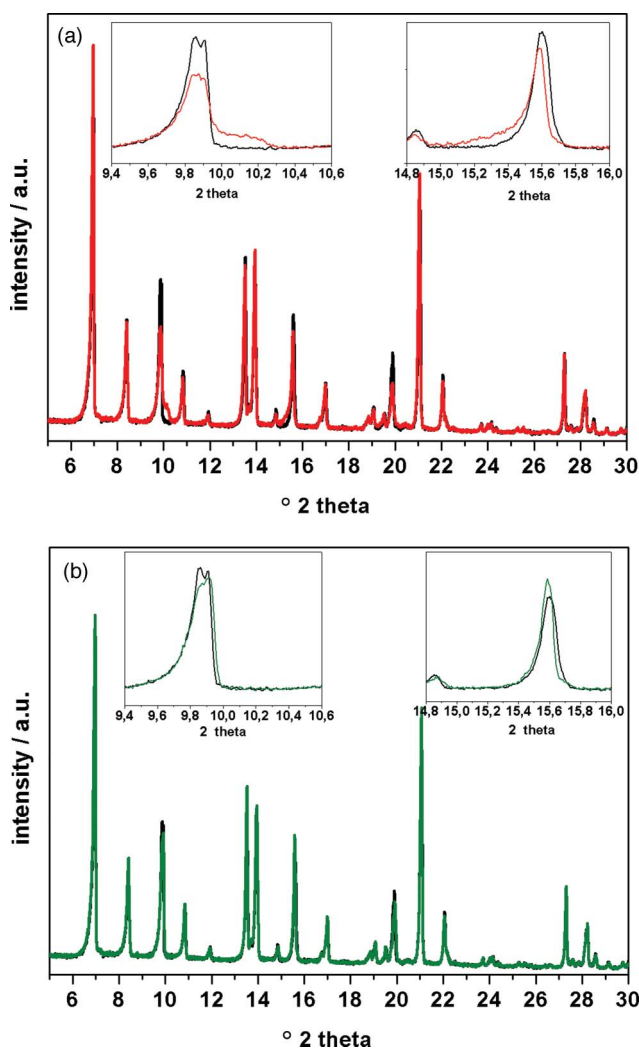


Fig. 8 (a) Powder pattern of CAU-5 before (black) and after irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm) (red line). The reflection intensities change and two new broad reflections occur at 10.1 and 15.3° (2θ). (b) Powder pattern of CAU-5 before (black) and after irradiation with visible light ($\lambda = 455$ nm) (green line). The recorded powder pattern of CAU-5 showed nearly the same intensities as before and the additional reflections are no longer present.

contains two interpenetrating networks, it exhibits microporosity that was demonstrated by sorption measurements. UV/vis experiments unequivocally showed the possibility of repeated reversible switching.

Acknowledgements

This work has been supported by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) via the SFB 677 *Function by Switching*. The authors thank Uschi Cornelissen and Stephanie Pehlke for supporting all spectroscopic measurements, Inke Jess and Christian Näther for single crystal measurements,

Adam Wutkowski for TG/DTA measurements, Christina Rutz for support in the preparation of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine and Mark Feyand for additional help solving the single crystal structure.

Notes and references

- R. E. Morris and P. S. Wheatly, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4966.
- R. Babarao and J. Jiang, *Langmuir*, 2008, **24**, 6270.
- A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Mueller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284.
- U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626.
- C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13526.
- H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y.-B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 2004, **427**, 523.
- K. Koh, A. G. W.-F. and A. J. Matzger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 677.
- X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16474.
- A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey and N. Stock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3791.
- H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **327**, 846.
- M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.
- S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16275.
- C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk and G. Férey, *Science*, 2007, **315**, 1828.
- C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13526.
- J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat and J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, (10), 1551.
- K. K. Tanabe, Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8508.
- Z. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315.
- Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. Ch. Kravtsov, R. Luebke and M. Eddaoudi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 3278.
- T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4843.
- Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B. F. Abrahams, X.-Z. You and C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, (17), 2453.
- V. Zelenák, Z. Vargová, M. Almáši, A. Zelenáková and J. Kuchár, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **129**, 354.
- C.-M. Jin, Z. Zhu, Z.-F. Chen, Y.-J. Hu and X.-G. Meng, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 2054.
- H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism*, 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- F. Lenci, W. Horspool, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2nd Edition, CRC Press LLC, Florida, 2004.
- J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, **1**, 481.
- B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 1390.
- XRED Version 1.19, X-SHAPE Version 1.06*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 1999.
- G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc. Madison, WI, 1992.
- H. Chun, N. Dybtsev, H. Kim and K. Kim, *Chem.-Eur. J.*, 2005, **11**, 3521.
- A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2005.

4.4.2 Systematic investigation of porous inorganic-organic hybrid compounds with photo switchable properties

Dieser Artikel wurde in der „Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie“ im Jahr 2012 (Copyright © 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) veröffentlicht und behandelt die systematische Untersuchung von vier zu Zn-CAU-5 isoretikulären Verbindungen. Die Verbesserung der *cis/trans* Isomerisierung der einzelnen Verbindungen wurde systematisch durch Variation des Metallions bzw. des verwendeten Linkermoleküls untersucht.^[164]

Zunächst wurden der Einfluss der Metallionen auf die Struktur und Schalteigenschaften untersucht, indem Zn^{2+} gegen Co^{2+} bzw. Cu^{2+} ausgetauscht wurde. Es wurden zwei kristalline, zu Zn-CAU-5 isostrukturelle, Verbindungen erhalten. Die Kristallstruktur von $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (NDC = Naphthalindicarboxylat, AzBIPY = 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin) wurde aus Einkristalldaten ermittelt. Von $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ konnten keine Einkristalle erhalten werden. Anhand des indizierten Pulverdiffraktogramms und des Pawley-Fits konnte dennoch gezeigt werden, dass die Verbindung isostrukturell zu Zn-CAU-5 ist. Die Hybridverbindungen wurden vollständig mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie, DTA/TG- und Elementaranalysen charakterisiert. Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde eine reversible *cis/trans* Isomerisierung nachgewiesen. Allerdings konnten keine größeren Intensitätsänderungen im Vergleich zu Zn-CAU-5 in den UV/Vis-Spektren beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, dass das Metallion nur geringe Einflüsse auf die Schalteigenschaften der Verbindung nimmt. Weiterhin wurde Naphthalindicarbonsäure gegen 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (H_2BPDC) und 4-Carboxy-Zimtsäure (H_2CCA) ausgetauscht. Es konnten zwei zu Zn-CAU-5 isoretikuläre Verbindungen erhalten werden: $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$ und $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$. Die Strukturen wurden aus Einkristalldaten bestimmt. Beide Strukturen weisen größere Porenvolumina im Vergleich zu Zn-CAU-5 auf, obwohl alle zweifach interpenetrierende Netzwerke ausbilden. Aufgrund der geringen Stabilität der Kristalle konnten keine weiteren Charakterisierungen durchgeführt werden, weswegen keine Aussage bezüglich der Schalteigenschaften getroffen werden konnte.

Systematic Investigation of Porous Inorganic-Organic Hybrid Compounds with Photo-Switchable Properties

Antje Modrow,^[a] Mark Feyand,^[a] Dordaneh Zargarani,^[b] Rainer Herges,^[b] and Norbert Stock*^[a]

Dedicated to Professor Rudolf Hoppe on the Occasion of His 90th Birthday

Keywords: Metal-organic frameworks; Paddle-wheel structure: *cis/trans*-Isomerisation; Zinc; Copper; Cobalt

Abstract. Four new compounds [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)] (1), [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)] (2), [Zn₂(BPDC)₂(AzBIPY)] (3) and [Zn₂(CCA)₂(AzBIPY)] (4) (with H₂NDC: 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, AzBIPY: 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine, H₂BPDC: 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and H₂CCA: 4-carboxy-cinnamic acid) were synthesized and characterized. All compounds have paddle-wheel units and

photo switchable linker molecules in common. In all four compounds the azo group of the AzBIPY linker molecule protrudes into the pores. For compound 1 and 2 isomerization can be accomplished upon irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm) to switch the thermodynamically stable *trans*-isomer into the *cis*-isomer. Back switching can be achieved thermally or by irradiation with visible light ($\lambda = 455$ nm).

Introduction

Since metal organic frameworks (MOFs) were discovered in the nineties of the last century, they have attracted more and more attention mainly due to potential application such as sensing, storage, catalysis and separation which are based on their porosity and their structural diversity.^[1] The modular assembly using inorganic bricks and organic linker molecules, often leads to highly porous structures where the pore size and pore chemistry can be adjusted.^[2–4] The synthesis of these compounds can be accomplished under various reaction conditions.^[5] A common motive for metal-vertices is the so-called paddle-wheel unit which contain typically metal(II)-ions that are bridged by four dicarboxylic acid molecules.^[6] Most of the MOFs which have been reported to contain paddle-wheel units are based on the metals zinc^[7–9] and copper.^[10–12] The incorporation of other ions such as iron,^[13] cobalt,^[14,15] nickel,^[16] cadmium,^[17] and rare earth metals^[18,19] is less common. In prominent examples of stable and highly porous paddle-wheel containing MOFs such as HKUST-1,^[10] MOF-14,^[20] and PCN-14^[21] only one organic linker molecule is incorporated. The use of mixed linker systems consisting of a dicarboxylic

acid and a diamine leads to the formation of MOFs with the general composition [M₂(dicarboxylate)₂(diamine)], which is composed of two-dimensional sheets of paddle wheel units connected by the dicarboxylate ions. Pillaring of the sheets by the diamines leads to the formation of three-dimensional structures. Commonly aryl dicarboxylic acids such as terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid and diamines, such as 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)^[7,16] and 4,4'-bipyridine^[7] have been used (Figure 1).

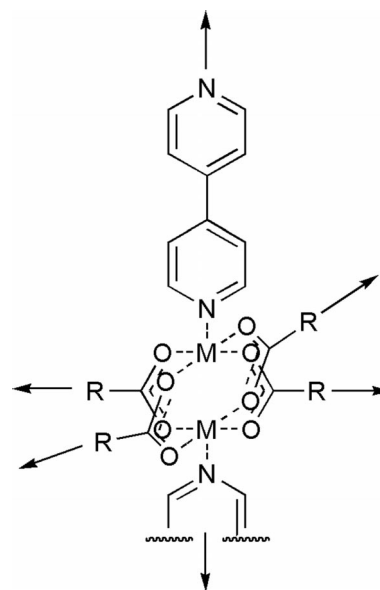


Figure 1. Schematic representation of the paddle-wheel unit and its interconnection as observed in mixed linker compounds [M₂(dicarboxylate)₂(diamine)]. M = metal ion, R = dicarboxylate.

* Prof. Dr. N. Stock
E-Mail: stock@ac.uni-kiel.de

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

[b] Otto Diels Institut für Organische Chemie
Christian-Albrechts Universität zu Kiel
Max-Eyth-Str. 2
24118 Kiel, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201200048> or from the author.

Depending on the organic linker molecules multiple interpenetrating structures have been reported.^[7] Interpenetration can be suppressed by using functionalized linker molecules.^[7] In some cases the incorporated functional groups can be used for post-synthetic modification reactions and thus more complex groups can be introduced in the pore space of the MOFs.^[22–24] Another route to incorporate complex functional groups is by using the corresponding pre-functional organic linker. Thus, we have recently been able to incorporate a photo-switchable azo-bipyridine linker into such a mixed linker MOF $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (H_2NDC = 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, AzBIPY = 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine, denoted CAU-5, CAU = Christian-Albrechts-University).^[25] The azo-phenyl-group protrudes into the pore space and *trans/cis*-isomerization can be observed upon irradiation with light (λ = 365 and 455 nm). In comparison to the pure azo-linker molecule in solution the switching efficiency within in the MOF is much lower. This behavior was attributed to structural aspects. Since twofold interpenetrated networks are observed for $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$, the isomerization of the azo-groups is hindered.

Here, we present the results of our investigation on the impact of the metal-ion and the size and shape of the dicarboxylic acid linker molecule on the structure of the compounds exhibiting the composition $[\text{M}_2(\text{dicarboxylate})_2(\text{AzBIPY})]$. In addition to structural aspects, the influence on the switching properties are in the focus of this study.

Results

The synthesis of mixed linker compounds $[\text{M}_2(\text{dicarboxylate})_2(\text{diamine})]$ was investigated using Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} in combination with the linker molecules, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (H_2NDC), 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid (H_2BPDC) and 4-carboxy-cinnamic acid (H_2CCA) (Figure 2).

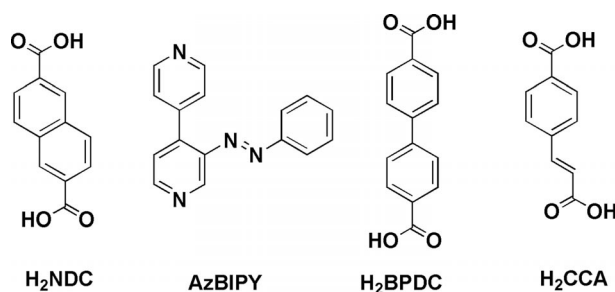


Figure 2. H_2NDC : 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, AzBIPY: 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine, H_2BPDC : 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid, H_2CCA : 4-carboxy-cinnamic acid.

The investigations led to the four new compounds $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (**2**), $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (**3**) and $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$ (**4**). All compounds are obtained from exactly the same synthesis procedures as previously reported for CAU-5 ($[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$) by just varying the metal ion or the organic linker. We were able to solve three of the four structures from single X-ray diffraction data; structure **2** was confirmed by X-

ray powder diffraction. The structures of **1–4** exhibit the same framework topology as observed for CAU-5.

Variation of the Metal Atom

By changing the metal from Zn^{2+} to Cu^{2+} or Co^{2+} the isostructural compounds of Zn-CAU-5 were obtained. This was demonstrated by XRD measurements (Table 2, Figure S1). While the use of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ led to single crystals of **1** suitable for a X-ray structure analysis, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gave rise a green microcrystalline powder of **2**. A Pawley fit was carried out and the following cell parameters were obtained $a = 18.795(2)$, $b = 17.969(2)$, $c = 13.947(1)$ Å, $\beta = 109.91(9)^\circ$, which are similar to the ones observed for Zn-CAU-5 ($a = 19.060(4)$, $b = 17.898(4)$, $c = 13.932(3)$ Å, $\beta = 111.66(1)^\circ$) (Figure 3)

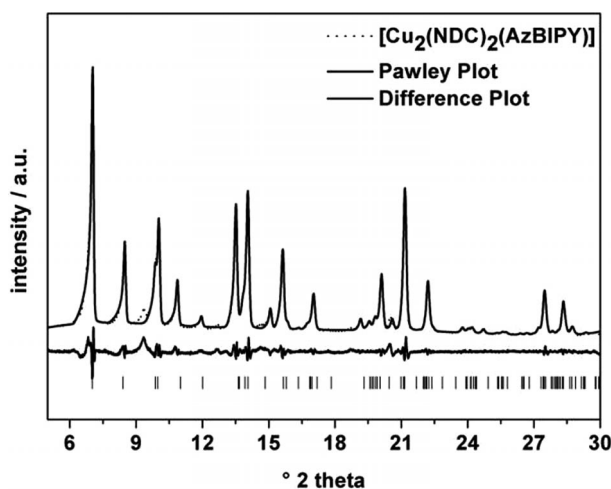


Figure 3. Collected powder pattern of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (dotted graph), Pawley fit (black graph) and the difference plot (below). A minor crystalline impurity exhibiting a reflection at 9.3° (2θ) is detected. For clarity, the colored figure is presented in the Supporting Information (Figure S2).

Based on the lattice parameters and the comparison of the simulated and measured XRPD patterns, **2** is isostructural to **1** and Zn-CAU-5. The compounds crystallize in the monoclinic space group $C2/c$ with one crystallographic independent metal ion one dicarboxylate ion and half an azobipyridine molecule in the asymmetric unit (Figure S3). Two metal ions are each bridged by four naphthalenedicarboxylate ions and the paddle-wheel units are formed, which are connected to a 2D net. The azobipyridine linker molecules occupy the axial sites and form a 3D network. Due to the large pore space a twofold interpenetrated structure is observed. Nevertheless, all three compounds exhibit permanent porosity after activation under vacuum (Figures S4 and S5). The calculated specific surface areas and micropore volumes for **1** and **2** are in accordance with the ones observed for Zn-CAU-5 with small variations due to the different molar masses (Table 1).

According to the results of the thermogravimetric analyses of activated **1** and **2** (Figures S6 and S7), the compounds are stable up to 350°C and 300°C , respectively. Above this tem-

Table 1. Specific surface area S_{BET} and micropore volume V_{m} of Zn-CAU-5^[25], **1** and **2**.

| | $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{m}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{m,calc}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|--------------------------|---|--|---|
| Zn-CAU-5 ^[25] | 554 | 0.23 | 0.23 |
| Co-CAU-5 (1) | 517 | 0.22 | 0.22 |
| Cu-CAU-5 (2) | 488 | 0.21 | – |

perature thermal composition in air leads to the formation of the corresponding metal oxides CoO and CuO as established by XRPD measurements. The calculated weight losses correspond well to the observed ones (85.4 % / 85.6 % for **1** and 84.4 % / 84 % for **2**). The Raman spectra of both compounds exhibit the characteristic vibration of both, the azobipyridine linker and the naphthalenedicarboxylic acid. The intense --N=N-- stretching vibration of the azo-group is clearly visible at 1449 and 1443 cm^{-1} for **1** and **2**, respectively (Figure S8).

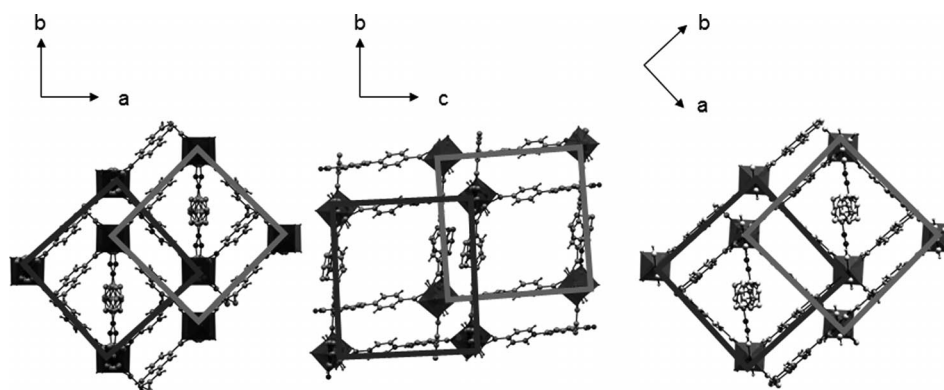
Variation of the Organic Linker Molecule

Changes of the organic linker can result in a more open or even a less-interpenetrated framework structure.^[7] Therefore, the reaction of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and AzBIPY in DMF/MeOH was carried out with 4-4'-biphenyl-dicarboxylic acid (H_2BPDC) and 4-carboxy-cinnamic acid (H_2CCA) instead of

naphthalenedicarboxylic acid, respectively. The synthesis resulted in the formation of well-developed orange crystals, which were characterized by single-crystal X-ray diffraction (Table 2). Based on the structure determination the compounds have the composition $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (**3**) and $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$ (**4**). The structures exhibit the same composition $[\text{M}_2(\text{dicarboxylate})_2\text{diamine}]$ and the same framework topology as the CAU-5 derivatives, but due to the different size and shape of the linker molecules the space group symmetry is reduced to $P\bar{1}$. In both compounds double interpenetrated framework structures are observed (Figure 4). The use of H_2BPDC results also in a structure with disordered AzBIPY molecules (Figure S9). The use of H_2CCA results in an even more disordered structure (Figures S10, S11). The CCA^{2-} ions are statistically incorporated which leads to partially occupied carbon atom positions and the resulting molecule resembles a naphthalenedicarboxylate ion (Figure S11). Based

Table 2. Crystal Data of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (**1**), $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (**3**) and $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$ (**4**).

| Chemical formula | $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ | $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$ | $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$ |
|---|--|---|--|
| Crystal system | monoclinic | triclinic | triclinic |
| Space group | $C2/c$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| $a / \text{Å}$ | 18.893(4) | 13.912(1) | 13.174(1) |
| $b / \text{Å}$ | 18.051(4) | 15.221(1) | 13.219(1) |
| $c / \text{Å}$ | 13.799(3) | 15.216(1) | 14.029(1) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 80.86(1) | 82.989(9) |
| $\beta / ^\circ$ | 110.72(3) | 81.06(1) | 82.369(8) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 76.49(1) | 84.054(9) |
| $V / \text{Å}^3$ | 4401.6(17) | 3069.7(5) | 2393.9(3) |
| Z | 8 | 2 | 2 |
| Formula weight / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 806.44 | 871.57 | 771.45 |
| Total number of data collected | 32343 | 33024 | 20691 |
| Unique/obsd. data [$I > 2\sigma(I)$] | 4578 / 4155 | 14418 / 10045 | 10033 / 6828 |
| $R(\text{int.})$ | 0.1087 | 0.0661 | 0.0437 |
| $R1, wR2$ [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0925, 0.1922 | 0.0642, 0.1838 | 0.0514, 0.1453 |
| $R1, wR2$ (all data) | 0.1018, 0.1972 | 0.0872, 0.1948 | 0.0750, 0.1546 |


Figure 4. Interpenetrated networks as observed in compound **1** (left), compound **3** (middle), and compound **4** (right).

on the structural data, the micropore volume changes with the size of the organic linker and the micropore volume of $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$ and $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$ was calculated to be 0.49 and $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively (Zn-CAU-5 : $V_{\text{mic}} = 0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Unfortunately, the stability of both compounds is limited and no further characterization regarding the porosity and switching behavior could be performed.

UV/Vis Switching Experiments

In analogy to Zn-CAU-5 ,^[25] compounds **1** and **2** were further characterized by UV/Vis spectroscopy and optical switching experiments were carried out. Due to the permanent porosity of **1** and **2** and the azo-phenyl group protruding into the pore space, *cis/trans* isomerization should be feasible. Successful switching of the azo-phenyl group can be confirmed by UV/Vis spectroscopy since both isomers exhibit distinct electronic spectra which are mainly dominated by $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions. In solution the thermodynamically stable *trans*-isomer of the free AzBIPY linker molecule exhibits two distinct maxima of the $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions at $\lambda = 321 \text{ nm}$ and $\lambda = 460 \text{ nm}$, respectively (Figure S12). After the irradiation with UV-light the intensity of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition ($\lambda = 321 \text{ nm}$) of the *trans*-isomer decreases while the intensity of the $n \rightarrow \pi^*$ transition of the *cis*-isomer ($\lambda = 440 \text{ nm}$) increases. Back switching can be achieved after the irradiation with visible light.

For the solids **1** and **2** switching experiments were performed as described in reference 25. The measurements were carried out in reflection geometry using a BaSO_4 matrix. The results of the switching experiments are shown in Figure 5 and Figure 6. Upon irradiation with UV light ($\lambda = 365 \text{ nm}$) and visible light ($\lambda = 455 \text{ nm}$) small intensity changes of the $n \rightarrow \pi^*$ transition band are observed. These are due to the different concentrations of the *cis*- and *trans*-isomers in the BaSO_4 matrix. Repeated alternating irradiation with UV and

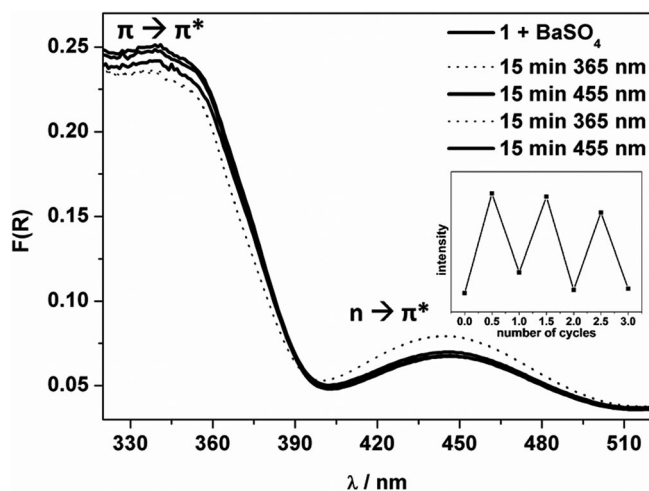


Figure 5. Results of the UV/Vis switching experiment of **1** in a BaSO_4 matrix. For clarity only two switching cycles are shown. Dotted graphs are in a line with each other. For clarity, the colored figure is presented in the Supporting Information (Figure S14).

visible light was carried out to demonstrate the partial reversibility of the *trans/cis* isomerization. In principle back switching from the *cis*- to the *trans*-isomer can also be accomplished at room temperature in the dark. The minor changes in the UV/Vis spectra after 12 h (Figures S13, S14) show that the back switching has long half-life times ($t_{1/2}$). These results are very similar to the ones observed for Zn-CAU-5 .^[25]

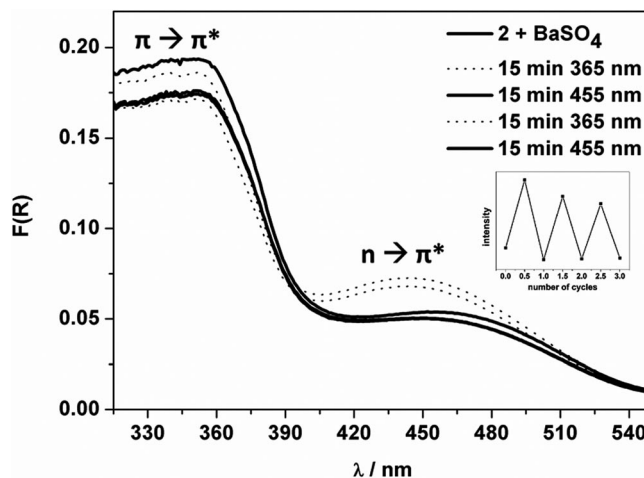


Figure 6. Results of the UV/Vis switching experiment of **2** in a BaSO_4 matrix. For clarity only two switching cycles are shown. For clarity, the colored figure is presented in the Supporting Information (Figure S15).

Discussion

So far we have been able to synthesize and characterize five compounds containing the switchable AzBIPY linker molecule. Variation of the metal ion lead to three isorecticular compounds $[\text{M}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (M-CAU-5 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$). These exhibit twofold interpenetrated frameworks. Nevertheless, N_2 sorption measurements confirmed microporosity. UV/Vis switching experiments demonstrated partial reversible *trans/cis* isomerization, but only small changes were observed. This could be attributed to the limited pore space which is due to the interpenetration. Since all three compounds show very similar switching properties the metal ions seem to have little influence on the *trans/cis* isomerization.

One possibility to accomplish more pronounced switching effects could be to increase the available pore space. Different strategies have been reported to accomplish this goal. The length of the linker,^[26] the steric demand,^[7] and the number of carboxylic acid groups^[27] have been varied in order to adjust the pore size. The systematic variation of the linker length lead to the so called IRMOF-series which exhibits interpenetrating structures for IRMOF-9, -10, -13 and -15.^[26] On the other hand in mixed linker MOFs, as presented in this contribution, the steric demand can be varied using diamine or dicarboxylate derivatives. Thus, $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(4,4'\text{-bipyridine})]$ forms a threefold interpenetrated network whereas $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ only shows two fold interpenetration.^[25] In the case of $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(4,4'\text{-bipy})]$ and $[\text{Zn}_2(\text{TMBDC})_2(4,4'\text{-bi-}$

pyridine)] (BDC = terephthalic acid, TMBC = tetramethylterephthalic acid) the exchange of BDC²⁻ by TMBDC²⁻ molecules lead to a non-interpenetrated framework structure.^[7] Interpenetration can also be prevented by using tetracarboxylic acid molecules instead of dicarboxylic acids. *Nguyen et al.* demonstrated this for [Zn₂(TCPB)(DPG)] (TCPB = 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)-benzene, DPG = meso-1,2-bis(4-pyridyl)-1,2-ethanediol).^[27]

Replacement of H₂NDC by other dicarboxylic acids have resulted in the formation of the title compounds **3** and **4** containing BPDC²⁻ and CCA²⁻ ions. Both structures exhibit two-fold interpenetrated networks. Due to the longer (BPDC²⁻) and sterically less demanding (CCA²⁻) linker molecules higher micropore volumes are expected and were in fact calculated based on the crystallographic data. Since both compounds are not stable upon removal of the guest molecules from the pores no optical switching experiments could be carried out.

Conclusions

Based on the structure of Zn-CAU-5 we investigated the influence of the metal ion and the organic linker molecule on the structure formation and the switching behavior. The variation of the metal ion has no influence on the switching behavior, whereas the replacement of NDC²⁻ by BPDC²⁻ and CCA²⁻ led to more open, but less stable structures. Current work focuses on the use of tetracarboxylic acid linker molecules in combination with AzBIPY to prevent the formation of interpenetrating structures.

Experimental Section

General

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and were used without further purification. 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid was synthesized by hydrolysis of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate (Sigma Aldrich). The compound H₂CCA was donated by BASF. All syntheses were carried out in 0.2–0.5 mL glass vials (Biotage). Elemental analyses were measured using a EuroVector EuroEA Elemental Analyzer. Raman spectra were recorded using a Bruker FRA 106 Raman spectrometer. UV/Vis measurements were performed with a Cary 5000 (Varian). Switching experiments were performed using two LED light sources from NICHIA ($\lambda = 365$ nm: NC4U133E and $\lambda = 455$ nm: NS6C083A). Thermogravimetric (TG) analyses were carried out in air (25 mL·min⁻¹, 25–900 °C, 4 K·min⁻¹) on a NETZSCH STA-449C thermal analyzer. Sorption measurements were realized with a BELSORP Max from Bel Japan. INC; for proper activation the samples were heated in vacuum (10⁻² kPa) for 3 h at 130 °C. XRPD measurements were carried out in transmission mode using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with an image-plate position-sensitive detector (IPSPD). Additional XRPD measurements were done with a PANalytical X'Pert diffractometer equipped with a PicCell semiconductor detector using Cu-K α radiation. These measurements were performed in reflection geometry.

Structure Determination and Refinement

A single crystal of **1** was isolated from the washed crystalline powder, whereas single-crystals of **3** and **4** had to be directly isolated from the

mother liquid due to their inferior stability. The single-crystal XRD measurements were performed with a STOE IPDS diffractometer. The instrument was equipped with a fine focus sealed tube (Mo-K α radiation, $\lambda = 71.073$ pm). For data reduction and absorption correction the programs X-Area, XRED and XSHAPE were used.^[28] The crystal structures were solved by direct methods and refined using the program package SHELXTL.^[29] The crystal structures of compound **3** and **4** were solved with SIR^[30] and refined using the program package SHELXTL.^[29] As-synthesized crystals were used for the single crystal measurement. These contain disordered guest (solvent) molecules in the pores of **1**, **3**, and **4** and therefore, for the final structure refinement the SQUEEZE procedure was applied as implemented in the PLATON software.^[31] Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication nos. CCDC-865843, -865844, and -865845 for **1**, **3**, and **4**, respectively. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033 or E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Pawley-Fit

Since for Cu-CAU-5 only a microcrystalline powder was obtained, the lattice parameter refinement was done with a Pawley fit. Therefore, the powder pattern was measured in reflection geometry with a PANalytical X'Pert diffractometer equipped with a PicCell semiconductor detector using Cu-K α irradiation. The Pawley fit was carried out starting from the lattice parameters obtained from Zn-CAU-5 using TOPAS Academics^[32] in an angular range of 5–30° 2theta. In the final stage, the refinement involved 116 parameters: six background parameters, one zero point, four profile parameters, four lattice parameters, one simple axial model and 100 peak intensity parameters. The final refinement led to a satisfying fit with an r_{wp} of 5.93 %.

Switching Experiments

All UV/Vis measurements for **1** and **2** were performed in a mixture of the microcrystalline powder and BaSO₄ in reflection geometry. The Kubelka–Munk equation was used to transform the data into adsorption spectra. Prior to the switching experiments, a UV/Vis spectrum of each sample was recorded. To convert the *trans*- into the *cis*-isomer the sample was irradiated with UV light ($\lambda = 365$ nm) for a period of 15 min (time to achieve the photo stationary state, Figure S16). Back switching was achieved with visible light ($\lambda = 455$ nm). The switching process was repeated several times.

Syntheses

3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridine (AzBIPY) was synthesized according to the procedure reported by us previously.^[25]

[Co₂(NDC)₂(AzBIPY)] (**1**): Co(NO₃)₂·6H₂O (11.0 mg, 0.037 mmol), 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (H₂NDC) (8.1 mg, 0.037 mmol) and 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine (AzBIPY) (4.8 mg, 0.019 mmol), were added to a mixture of DMF (0.375 mL) and CH₃OH (0.375 mL) in a 0.2–0.5 mL glass vial (Biotage). The sealed vial was stirred for one day at room temperature and transferred to an isothermal oven heated to 120 °C. After 2 days dark red, almost black single crystals were obtained. The product was dried at room temperature in air and activated in an isothermal oven at 80 °C overnight. Elemental analysis of the activated sample [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)] (M = 807 g·mol⁻¹) calc. (%): C 59.57, H 3.00, N 6.95; found (%): 58.67, H 3.02, N 7.05. TG/

DTA analysis of **1**: Between 350 and 500 °C, a total weight loss of 85.6 % (weight loss calc. 85.4 %) was observed in one step, which is due to the oxidative decomposition (see Figure S5). The final product was identified as CoO by X-ray powder diffraction (XRPD).

[Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)] (**2**): The starting materials Cu(NO₃)₂·3H₂O (9.0 mg, 0.037 mmol), 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (8.1 mg, 0.037 mmol) and AzBIPY (4.8 mg, 0.019 mmol) were added to a mixture of DMF (0.375 mL) and CH₃OH (0.375 mL) in a 0.2–0.5 mL glass vial (Biotage). The sealed vial was stirred for one day at room temperature and transferred to an isothermal oven heated to 120 °C. After two days the microcrystalline green product was filtered and washed three times with DMF (1 mL). The product was dried at room temperature in air and activated in an isothermal oven at 80 °C overnight. Elemental analysis of the activated sample [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)] (M = 816 g·mol⁻¹) calc. (%): C 58.40, H 2.97, N 6.87; found (%): C 58.24, H 2.90, N 6.82. TG/DTA analysis of **2**: Between 300 and 400 °C, a total weight loss of 84 % (weight loss calc. 84.4 %) was observed in one step, which is due to the oxidative decomposition (see Figure S6). The final product was identified as CuO by X-ray powder diffraction (XRPD).

[Zn₂(BPDC)₂(AzBIPY)] (**3**): The starting materials Zn(NO₃)₂·6H₂O (11.0 mg, 0.037 mmol), 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid (9.11 mg, 0.037 mmol) and AzBIPY (4.8 mg, 0.019 mmol) were stirred in a mixture of DMF (0.375 mL) and CH₃OH (0.375 mL) in a 0.2–0.5 mL glass vial (Biotage). The sealed vial was stirred for one day at room temperature and transferred to an isothermal oven heated to 120 °C. After two days the orange crystals were obtained. The single-crystal XRD measurement (at 200 K) was performed on a single crystal of **3**, which was directly mounted from the mother liquid. No further characterization was carried out due to the instability of the compound.

[Zn₂(CCA)₂(AzBIPY)] (**4**): The starting materials Zn(NO₃)₂·6H₂O (11.0 mg, 0.037 mmol), 4-carboxy-cinnamic acid (7.2 mg, 0.037 mmol) and AzBIPY (4.8 mg, 0.019 mmol) were stirred in a mixture of DMF (0.375 mL) and CH₃OH (0.375 mL) in a 0.2–0.5 mL glass vial (Biotage). The sealed vial was stirred for one day at room temperature and transferred to an isothermal oven heated to 120 °C. After two days orange crystals were obtained. The single-crystal XRD measurement (at 200 K) was performed on a single crystal of **4**, which was directly mounted from the mother liquid. No further characterization was carried out due to the instability of the compound.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Sorption isotherms, results of the TG/DTA measurements, Raman- and UV/Vis spectra, XRPD patterns, results of the Rietveld refinements as well as the ORTEP presentations.

Acknowledgments

This work has been supported by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) via the SFB 677 *Function by Switching*. The authors thank: *Uschi Cornelissen* and *Stephanie Pehlke* for supporting all spectroscopic measurements, *Inke Jess* and *Christian Näther* for single crystal measurements, *Adam Wutkowski* for TG/DTA measurements.

References

- [1] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [2] A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3791.
- [3] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518.
- [4] H. Reinsch, N. Stock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4164.
- [5] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- [6] S. I. Vagin, A. K. Ott, B. Rieger, *Chem. Ing. Technol.* **2007**, *79*, 767.
- [7] H. Chun, N. Dytsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521.
- [8] B. Q. Ma, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912.
- [9] E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- [10] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [11] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376.
- [12] B. Mu, F. Li, K. S. Walton, *Chem. Commun.* **2009**, 2493.
- [13] Y.-W. Li, J.-P. Zhao, L.-F. Wang, X.-H. Bu, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6002.
- [14] H. Chun, H. Jung, J. Seo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2043.
- [15] E.-Y. Choi, K. Park, C.-M. Yang, H. Kim, J.-H. Son, S. W. Lee, Y. H. Lee, D. Min, Y.-U. Kwon, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5535.
- [16] P. Maniam, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085.
- [17] R. Wang, M. Hong, D. Yuan, Y. Sun, L. Xu, J. Luo, R. Cao, A. S. C. Chan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 37.
- [18] X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3850.
- [19] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843.
- [20] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021.
- [21] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012.
- [22] T. Gadzikwa, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, S. B. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2009**, 3720.
- [23] Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296.
- [24] S. Han, Z. Ma, R. Hopson, Y. Wei, D. Budil, S. Gulla, B. Moulton, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *15*, 78.
- [25] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217.
- [26] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [27] T. Gadzikwa, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, S. B. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2009**, 3720.
- [28] *X-Area* Version 1.44, *XRED* Version 1.31, *X-SHAPE* Version 1.06/2.07, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2008**.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS* Crystallographic System, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc. Madison, WI, **1992**.
- [30] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 609.
- [31] A. L. Spek, *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2005**.
- [32] A. A. Coelho, *TOPAS*, Academic Version 4.1, Brisbane, Australia, **2007**.

Received: February 7, 2012

Published Online: ■

4.4.3 Verwendung eines Tetracarbonsäurelinkermoleküls und eines photo-schaltbaren Linkermoleküls zum Aufbau nicht interpenetrierender MOF Netzwerke.

Im vorherigen Teil der Arbeit (Kapitel 4.4.1 und 4.4.2) wurde die Synthese und Charakterisierung der Verbindung CAU-5 [$\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})$] (NDC = Naphthalindicarboxylat, AzBIPY = 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin) und ihrer Analoga vorgestellt. In den UV/Vis-Schallexperimenten wurden nur kleine Intensitätsänderungen aufgrund der *cis/trans* Isomerisierung beobachtet. Ein Grund hierfür könnte das Vorliegen interpenetrierender Gitter sein. Interpenetration zweier kristalliner Netzwerke kann auf unterschiedliche Weise verhindert werden. Zum einen führt der Einsatz von voluminösen Linkermolekülen zu nicht interpenetrierenden Gerüststrukturen.^[165] Zum anderen kann die "liquid-phase epitaxy" Synthesemethode verwendet werden. Bei dieser Syntheseart wachsen die kristallinen Strukturen Schritt für Schritt auf einer mit einer organischen Monolage bedeckten Oberfläche.^[166] Hupp et al. konnten unter Verwendung des voluminöseren Linkermoleküls 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (H_4TCPB) und/oder eines Diamins Strukturen mit nicht interpenetrierenden Netzwerken synthetisieren.^[167,168,169]

Durch Kombination von H_4TCPB und AzBIPY könnte eine kristalline Verbindung aufgebaut werden, die in die Poren ragende Azophenylgruppen trägt, aber keine interpenetrierenden Gitter aufweist (Abb. 4.47 und Abb. 4.48).

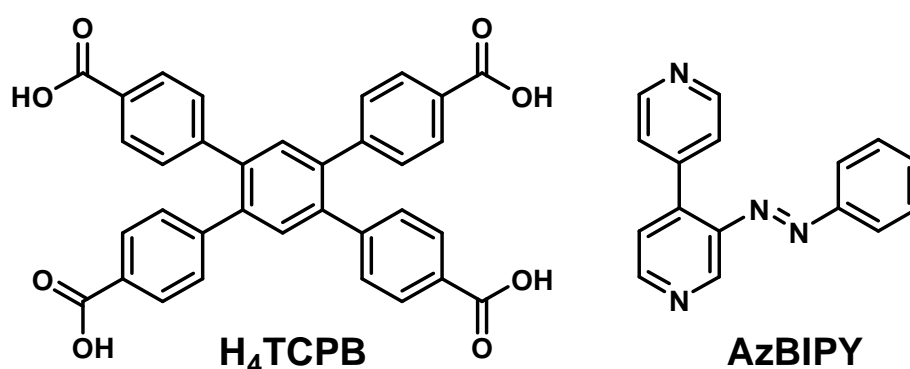


Abb. 4.47 Linkermoleküle 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (H_4TCPB) und 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin (AzBIPY).

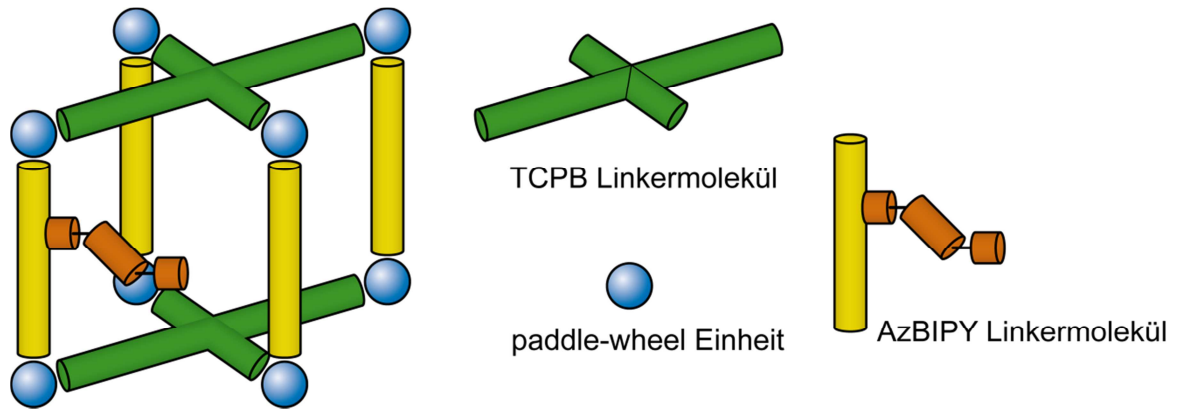


Abb. 4.48 Schematische Darstellung eines möglichen MOFs unter Verwendung von TCPB und AzBIPY- Linkermolekülen.

Die in die Poren ragenden Azophenylgruppen hätten dann genug Platz zum Isomerisieren, wodurch größere Intensitätsänderungen im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden könnten. Die effizientere *cis/trans* Isomerisierung könnte dann dazu beitragen, dass in Sorptionsexperimenten der belichteten Proben Unterschiede in den Adsorptionskapazitäten beobachtet werden könnten.

Im Folgenden wird zunächst die Synthese und Charakterisierung der Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ (BIPY = 4,4'-Bipyridin) sowie der partielle und vollständige Austausch von 4,4'-Bipyridin gegen 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin beschrieben. Der Austausch des Lösungsmittels Dimethylformamid gegen Methanol in der Synthese der Hybridverbindung führte zu einer weiteren, kristallinen Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{AzBIPY})(\text{OCH}_3)]$.

4.4.3.1 [Zn₂(TCPB)(BIPY)]

Nach der unter Punkt 7.5.1 beschriebenen Synthesevorschrift wurde ein weißes, mikrokristallines Pulver erhalten, indem 20 µm große Einkristalle gefunden wurden. Die Struktur der Verbindung [Zn₂(TCPB)(BIPY)] · 2 DMF wurde in der Literatur bereits beschrieben.^[170] Die Synthesemethoden unterscheiden sich allerdings in der Synthesetemperatur (hier: 100 °C, Lit.: 80 °C) und –zeit (hier: 72 h, Lit.: 24 h). Außerdem wird in der Literatursynthese konzentrierte HCl zur Reaktionsmischung hinzugegeben, die in der hier beschriebenen Synthese nicht zugesetzt wird. Hupp et al. gelang die Strukturbestimmung mittels Einkristallstrukturanalyse und unter Berücksichtigung eines Zwillingsgesetzes.^[170] Die zugehörigen Zellparameter und Gütekriterien sind in Tab. 4.11 angegeben, die asymmetrische Einheit ist in (Abb. 4.49) aufgeführt.

Tab. 4.11 Zellparameter und Gütekriterien der Hupp et al. publizierten Verbindung [Zn₂(TCPB)(BIPY)] · 2 DMF.^[170]

| Chemische Formel | [Zn ₂ (TCPB)(BIPY)] · 2 DMF |
|--|--|
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 14.008(3) |
| <i>b</i> / Å | 11.5210(13) |
| <i>c</i> / Å | 15.701(3) |
| <i>α</i> / ° | 90 |
| <i>β</i> / ° | 96.679(10) |
| <i>γ</i> / ° | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2516.8(7) |
| <i>Z</i> | 2 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 907.45 |
| Messtemperatur / K | 100 |
| R ₁ , wR ₂ / >2σ(<i>I</i>) | 0.1266, 0.3567 |
| R ₁ , wR ₂ (all data) | 0.1717, 0.3954 |

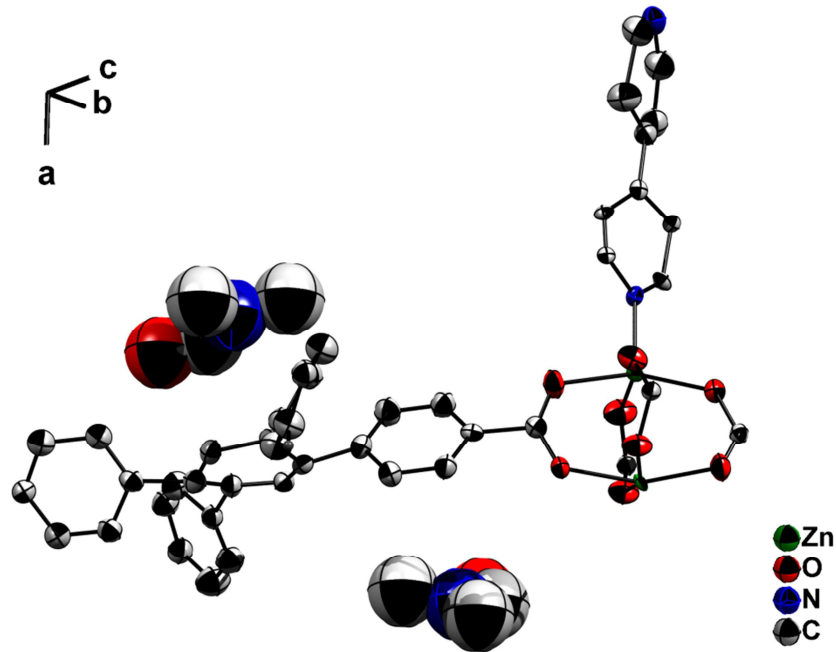


Abb. 4.49 Asymmetrische Einheit der literaturbekannten Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})] \cdot 2 \text{ DMF}$. Die Schwingungsellipsoide sind mit 80% Wahrscheinlichkeit angegeben. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.^[171]

Weiterhin konnten in der Struktur in der asymmetrischen Einheit auch zwei DMF-Moleküle lokalisiert werden.

Ausgehend von dem von Hupp aufgestelltem Strukturmodell wurde die Probe aus Kiel auf ihre Phasenreinheit untersucht. Dazu wurde ein Pawley Fit angefertigt. Wie in Abb. 4.50 zu sehen, werden einige Reflexe nur unzureichend berücksichtigt, diese sind mit einem * gekennzeichnet. Zwei mögliche Begründungen hierfür sind vorstellbar, entweder liegen Verunreinigungen in der Probe vor oder das publizierte Strukturmodell ist falsch. Um dies zu überprüfen, wurden weitere Untersuchungen bezüglich der Aufklärung der Kristallstruktur durchgeführt.

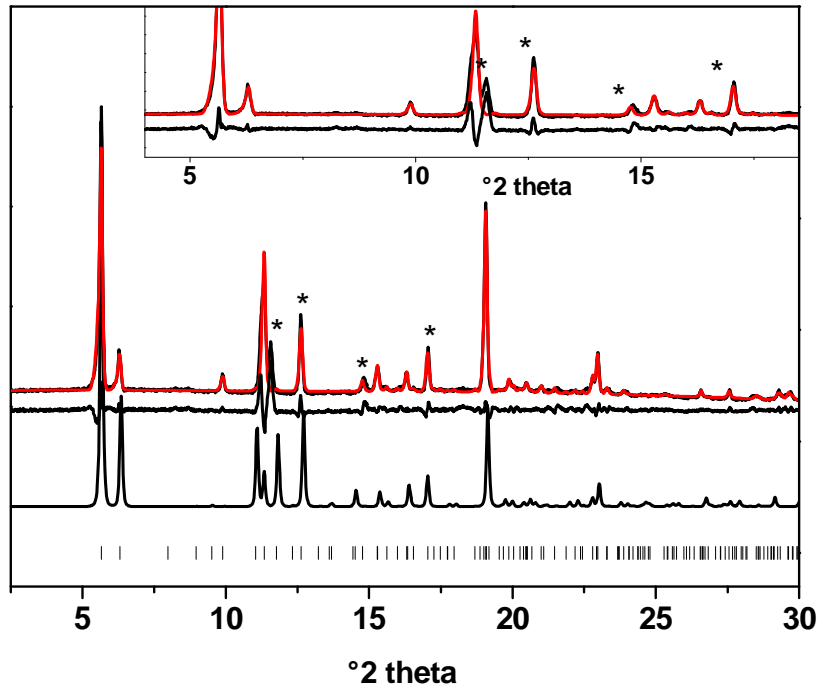


Abb. 4.50 Aus Einkristalldaten von Hupp et al. berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) und Reflexpositionen (sind als Balken dargestellt) von $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})] \cdot 2 \text{DMF}$, gemessenes Pulverdiffraktogramm der in dieser Arbeit angefertigten Probe (schwarz, oben), Pawley Fit (rot) und Differenzplot (schwarz). Verfeinerte Zellparameter aus dem Pawley Fit: Raumgruppe: $P2_1$, $a = 14.102(2) \text{ \AA}$, $b = 11.588(2) \text{ \AA}$, $c = 15.702(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.67(2)^\circ$, $R_{\text{wp}} = 11.53$.

Aufgrund der im Pawley Fit zu beobachtenden Abweichungen wurde ein weiterer Einkristall röntgenographisch untersucht. Trotz der geringen Größe der Einkristalle ($20 \times 20 \times 20 \text{ \mu m}$), konnte ein Datensatz mit den folgenden Zellparametern erhalten werden: $a = 19.569(2) \text{ \AA}$, $b = 11.480(1) \text{ \AA}$, $c = 22.280(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.57(7)^\circ$. Diese Zelle besitzt ein doppelt so großes Zellvolumen ($V = 4972.4(8) \text{ \AA}^3$) wie die bereits von Hupp et al. publizierte Zelle ($V = 2516.8(7) \text{ \AA}^3$).

Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P2_1/n$, mit dem doppelt so großen Zellvolumen unter Berücksichtigung der in Tab. 4.12 angegebenen Zellparametern gelöst.

Tab. 4.12 Zellparameter und Gütekriterien der Verbindung [Zn₂(TCPB)(BIPY)].

| | |
|---|--------------------------------|
| Chemische Formel | [Zn ₂ (TCPB)(BIPY)] |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P2₁/n</i> |
| <i>a</i> / Å | 19.569(2) |
| <i>b</i> / Å | 11.480(1) |
| <i>c</i> / Å | 22.280(2) |
| α / ° | 90 |
| β / ° | 96.57(7) |
| γ / ° | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 4972.4(8) |
| <i>Z</i> | 4 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 841.41 |
| Messtemperatur / K | 298(2) |
| <i>R</i> _{int} | 0.1658 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ / >2σ(<i>I</i>) | 0.1602, 0.4110 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) | 0.2039, 0.4298 |

In dem erhaltenen Strukturmodell konnten alle Atome den entsprechenden Elektronendichten zugeordnet werden. Die asymmetrische Einheit ist in Abb. 4.51 dargestellt. Es konnten keine DMF-Moleküle lokalisiert werden, sodass die SQUEEZE Routine, implementiert in PLATON,^[61] angewendet wurde.

Aufgrund der kleinen Einkristalle konnten nur Messdaten schlechter Qualität erhalten werden, was zu nicht befriedigenden Gütekriterien führte (*R*_{int} = 0.1658, vergleiche Tab. 4.12). Aufgrund der Größe der asymmetrischen Einheit und der damit verbundenen Anzahl an Parametern konnte das erhaltene Strukturmodell nicht mittels Rietveldmethoden verfeinert werden.

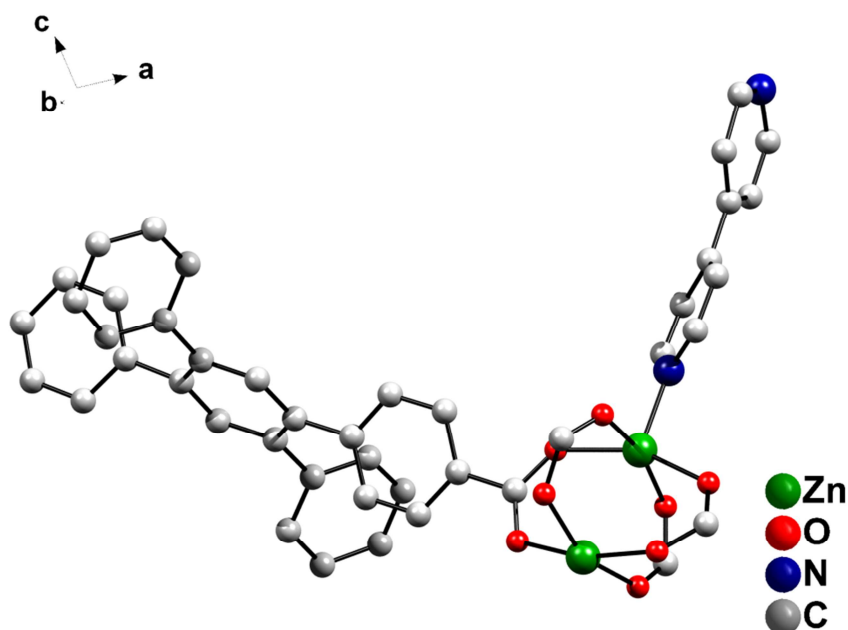


Abb. 4.51 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ mit dem Pawley Fit liefert eine gute Übereinstimmung (Abb. 4.52).

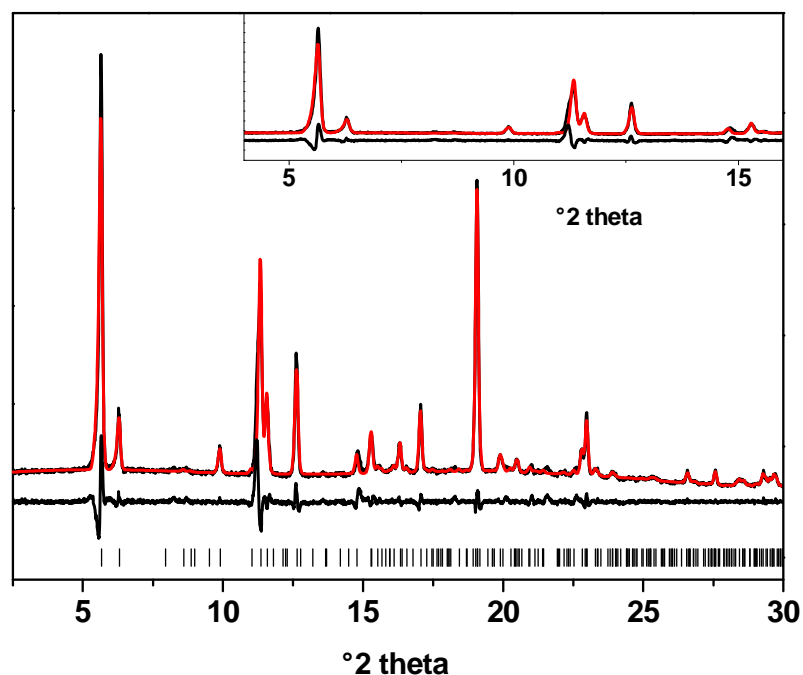


Abb. 4.52 Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ (schwarz), Pawley Fit (rot) und Differenzplot der beiden (darunter) sowie die erlaubten Reflexpositionen, die als Balken dargestellt sind. Verfeinerte Zellparameter aus dem Pawley Fit: Raumgruppe: $P2_1/n$, $a = 19.786(3) \text{ \AA}$, $b = 11.567(2) \text{ \AA}$, $c = 22.368(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.19(4)^\circ$, $R_{\text{wp}} = 7.96$.

Da alle Reflexe hinreichend gut beschrieben werden, kann davon ausgegangen werden, dass eine phasenreine Probe vorliegt. Obwohl für beide Elementarzellen die Strukturlösung- bzw. Verfeinerung nur zu schlechten Gütekriterien führte, zeigt sich, dass der Pawley Fit in der größeren Elementarzelle zu besseren Gütekriterien führt.

Im Folgenden konnte die Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ vollständig mittels Thermogravimetrie, Elementaranalyse und N_2 Sorptionsmessungen charakterisiert werden. Die Stabilität der Verbindung bis 380°C wurde durch thermogravimetrische Messungen bestätigt (Abb. 4.53).

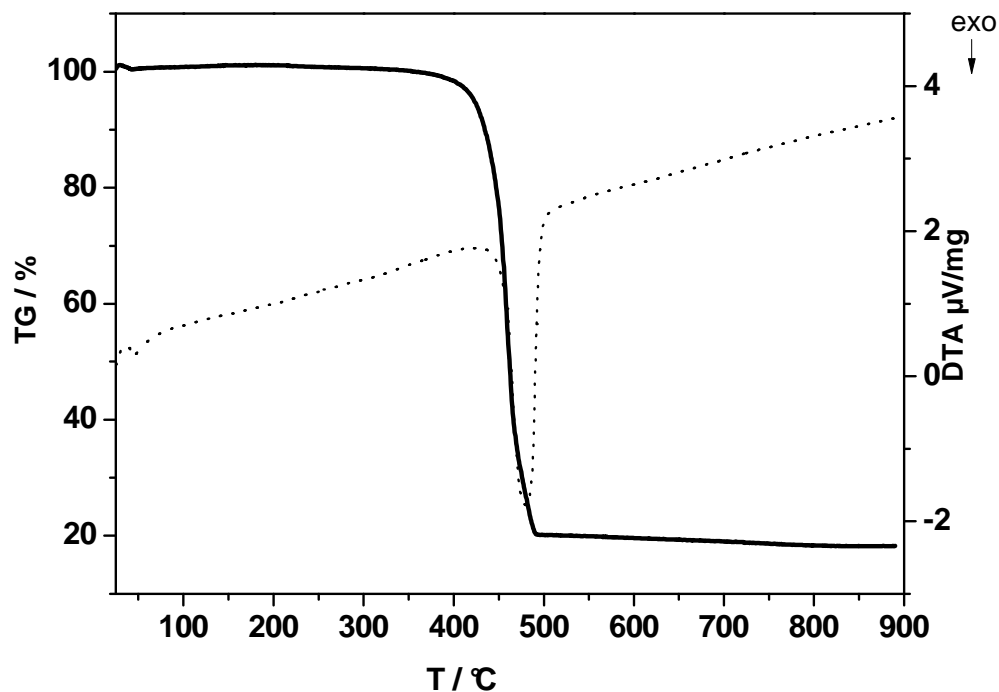


Abb. 4.53 TG und DTA Graph der thermischen Zersetzung von $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$.

Bei Temperaturen über 380°C zersetzt sich die Verbindung zu ZnO , welches mittels Röntgenpulverbeugung nachgewiesen wurde. Der gefundene Gesamtmassenverlust beträgt 82.8% und stimmt mit dem berechneten von 84.5% gut überein. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen sehr gut mit den berechneten überein: $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ ($M = 841.5 \text{ g/mol}^{-1}$) ber. (%): C 62.8 , H 3.1 , N 3.3 ; gemessen (%): C 62.2 , H 3.1 , N 3.5 .

Nach einer Aktivierung bei 130°C für vier Stunden unter Vakuum ($p = 10^{-2} \text{ kPa}$) bestätigte die aufgenommene N_2 Sorptionsisotherme die Porosität der Verbindung (Abb. 4.54).

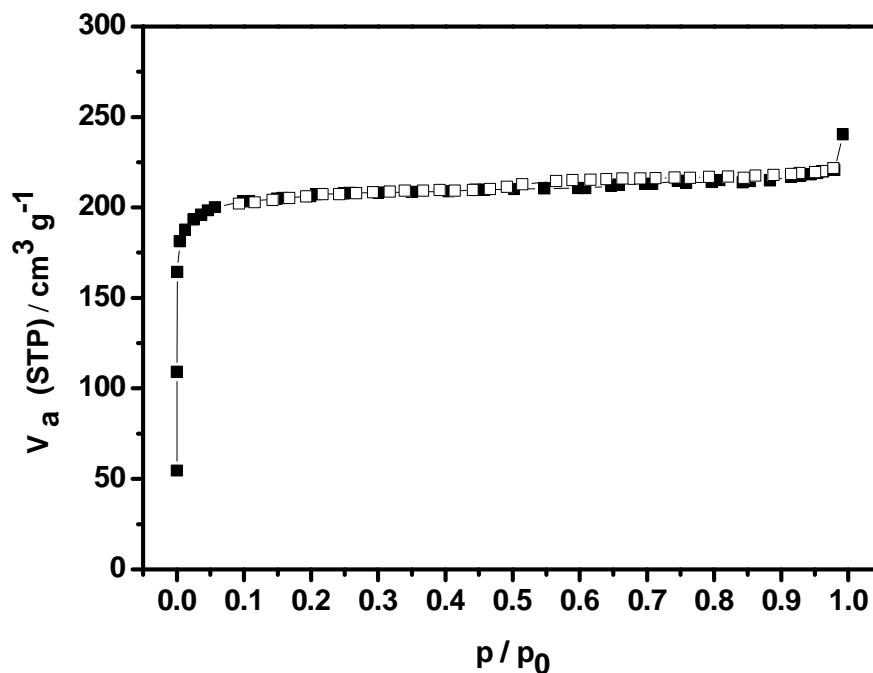


Abb. 4.54 N₂ Sorptionsisotherme von [Zn₂(TCPB)(BIPY)], ■ Adsorption, □ Desorption.

Nach der BET-Theorie und unter Verwendung des Roquerol Ansatzes wurde eine spezifische Oberfläche von 824 m²/g berechnet und ein Mikroporenvolumen bei $p/p_0 = 0.5$ von 0.33 cm³/g bestimmt. Für die Verbindung [Zn₂(TCPB)(BiPY)] · 2 DMF wurde in der Literatur nur eine spezifische Oberfläche von 535 m²/g angegeben. Die spezifische Oberfläche wurde aus der CO₂ Sorptionsisotherme, aufgenommen bei 273 K, bestimmt. Vor der CO₂ Sorptionsmessung wurde die Probe für 24 h bei 100 °C aktiviert.^[170]

4.4.3.2 Partieller und vollständiger Austausch von 4,4'-Bipyridin gegen 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin in $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$

In der Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ wurde 4,4'-Bipyridin partiell (3:1, 2:1 und 1:1) und vollständig (0:1) gegen 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin ausgetauscht, um eine photo-schaltbare Gruppe in die Verbindung einzubringen. Die Synthesen der Proben unter Angabe der eingesetzten Mengen sind in Abschnitt 7.5.2.1 beschrieben. Nach der Synthese wurden alle Proben mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Phasenreinheit untersucht (Abb. 4.55).

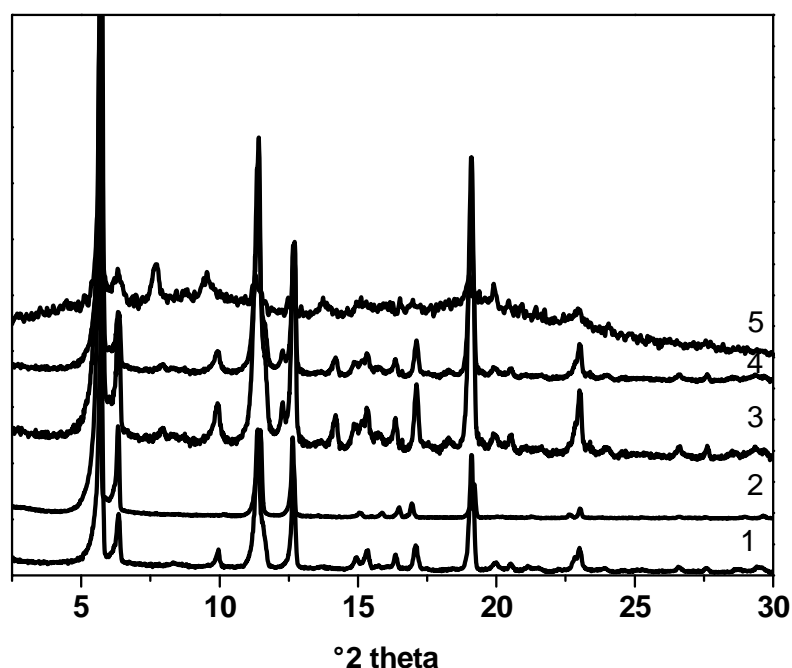


Abb. 4.55 Röntgenpulverdiffraktogramme der durch partiellen bzw. vollständigen Austausch erhaltenden Reaktionsprodukte: (1) $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ mit einem molaren Verhältnis von BIPY : AzBIPY (2) 3:1, (3) 2:1, (4) 1:1, (5) 0:1.

Anhand der Pulverdiffraktogramme ist zu erkennen, dass die Kristallinität der Proben mit zunehmender AzBIPY Konzentration abnimmt. Da alle Reflexe im Pulverdiffraktogramm der Probe (BIPY : AzBIPY = 1 : 1) beschrieben wurden und ähnliche Gitterparameter erhalten wurden (vergleiche Pawley Fit im Anhang 7.5.2.2), könnten die AzBIPY Moleküle in das Netzwerk eingebaut worden sein. Ob die AzBIPY Moleküle nur auf der Oberfläche absorbiert wurden oder als Teil des kristallinen Netzwerks vorliegen, kann optisch und mit Hilfe der Raman- bzw. UV/Vis-Spektroskopie geklärt werden. Die Proben mit einem molaren Verhältnis von BIPY : AzBIPY von 3 : 1 und 2 : 1 enthielten nur einige orange Kristallite und

in den aufgenommenen Raman-Spektren ist die sehr charakteristische -N=N- Schwingung nicht zu erkennen (Abb. 4.56). Daher muss in diesen Fällen davon ausgegangen werden, dass die AzBIPY Moleküle nur auf der Oberfläche adsorbiert worden sind. Die beiden anderen Proben mit einem molaren Verhältnis von BIPY : AzBIPY von 1 : 1 und 1 : 0 zeigen eine einheitliche orangene Farbe und die charakteristische -N=N- Streckschwingung im Raman-Spektrum (Abb. 4.56).

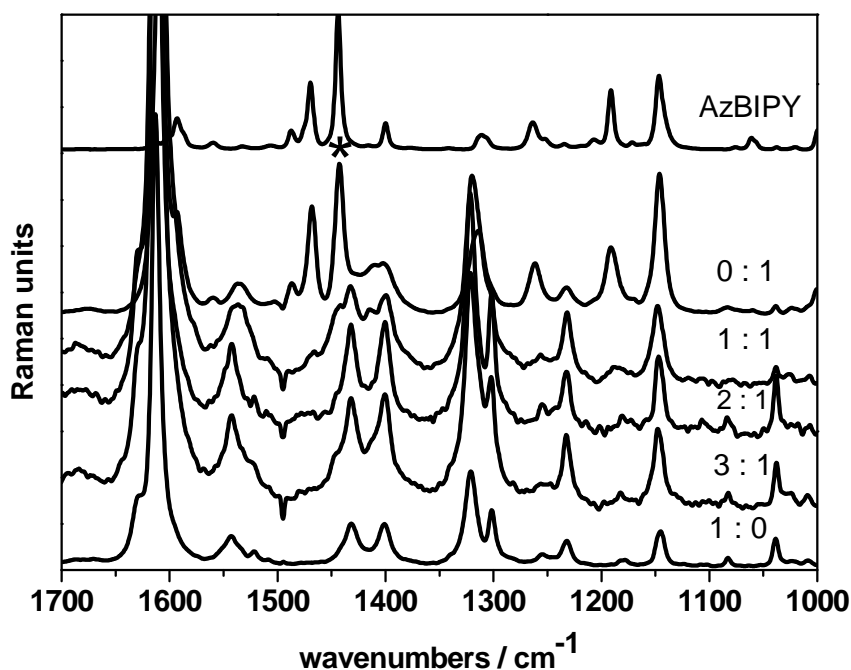


Abb. 4.56 Raman-Spektren von $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{BIPY})]$ (1:0) und der Verbindungen mit den Zusammensetzungen BIPY : AzBIPY 3:1, 2:1, 1:1 und 0:1 sowie das Raman-Spektrum von AzBIPY. Die Lage der sehr charakteristischen -N=N- Schwingung ist mit einem * markiert.

Die beiden Proben, in denen BIPY : AzBIPY in einem Verhältnis von 1 : 1 und reines AzBIPY vorliegt, wurden außerdem mit Hilfe der N₂ Sorptionsmessungen auf ihre Porosität untersucht. Die nach der BET-Theorie und mit dem Ansatz von Roquerol berechneten spezifischen Oberflächen bzw. die bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.5$ erhaltenen Mikroporenvolumina nehmen mit zunehmender AzBIPY Konzentration ab (Tab. 4.13). Das ausschließlich AzBIPY enthaltene Produkt ist nicht porös. Daher wurde Schallexperimente nur mit einer Probe (BIPY : AzBIPY = 1 : 1) durchgeführt.

Tab. 4.13 Spezifische Oberflächen und Mikroporenvolumina (bestimmt bei $p/p_0=0.5$) der Reaktionsprodukte.

| Molar Ratio BIPY : AzBIPY | S_{BET} [m ² /g] | V_m [cm ³ /g] |
|---------------------------------|---|-------------------------------|
| 1 : 0 | 824 | 0.33 |
| 1 : 1 | 704 | 0.29 |
| 0 : 1 | nicht porös | - |

Zunächst wurde die Probe mit BaSO₄ verrieben und anschließend abwechselnd mit UV- bzw. sichtbarem Licht belichtet. In den aufgenommenen UV/Vis-Spektren sollten sich die Intensitäten des $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs ändern, je nachdem, ob mehr *cis*- oder *trans*-Isomer in der Probe vorliegt. In Abb. 4.57 sind die zugehörigen UV/Vis-Spektren gezeigt.

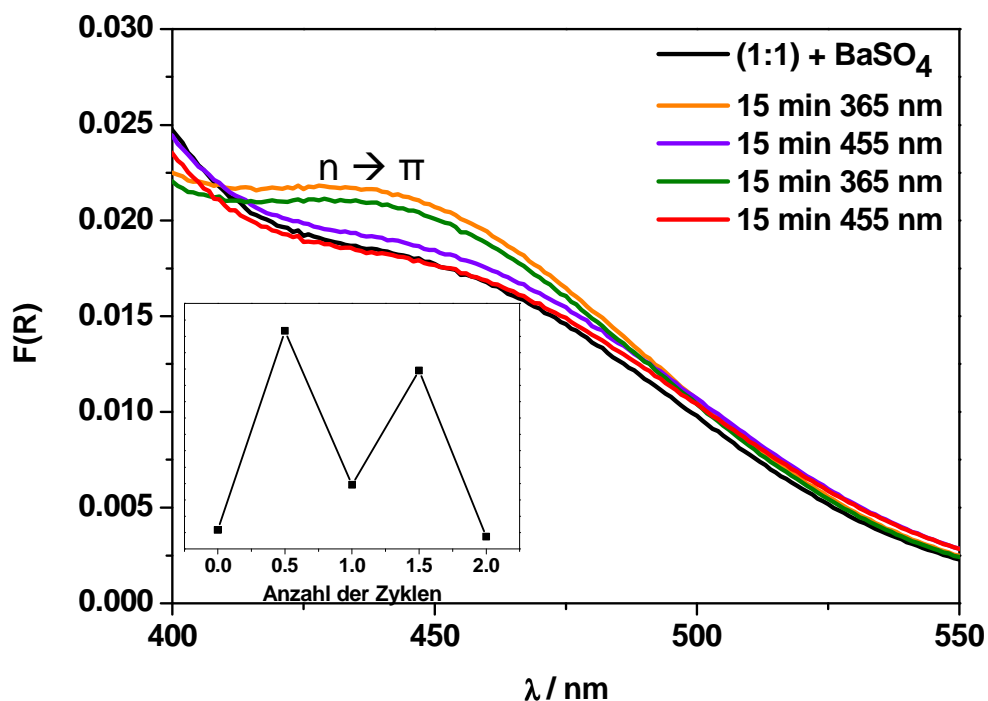


Abb. 4.57 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente für BIPY : AzBIPY 1 : 1.

Zur Verdeutlichung der auftretenden Intensitätsunterschiede des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ist nur ein Teil des UV/Vis-Spektrums in Abb. 4.57 gezeigt. Das Spektrum des kompletten Wellenlängenbereichs befindet sich im Anhang unter 7.5.2.3.

In den aufgenommenen UV/Vis-Spektren des Schaltexperiments (Abb. 4.57) sind geringe Intensitätsunterschiede des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs nach der Belichtung

mit UV-Licht zu erkennen. Nach der Bestrahlung mit sichtbarem Licht erniedrigt sich die Intensität des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs wieder. Trotz der kleinen Änderungen kann eine partiell reversible *cis/trans* Isomerisierung beobachtet werden. Dies wird durch den aufgetragenen „Zick-Zack“ Graphen verdeutlicht (Abb. 4.57).

4.4.3.3 [Zn₂(TCPB)(AzBIPY)(OCH₃)]

Wird statt DMF Methanol als Lösungsmittel in der Synthese eingesetzt, werden orangene Einkristalle erhalten. Die genaue Synthesevorschrift befindet sich unter 7.5.3.1. Mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse konnte die Kristallstruktur aufgeklärt werden. Die Zellparameter und Gütekriterien befinden sich in Tab. 4.14. Die asymmetrische Einheit ist in Abb. 4.58 dargestellt.

Tab. 4.14 Zellparameter und Gütekriterien der Verbindung [Zn₂(TCPB)(AzBIPY)(OCH₃)].

| | |
|---|---|
| Chemische Formel | [Zn ₂ (TCPB)(AzBIPY)(OCH ₃)] |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> / Å | 10.816(7) |
| <i>b</i> / Å | 14.415(10) |
| <i>c</i> / Å | 15.465(1) |
| α / ° | 98.21(8) |
| β / ° | 90.17(8) |
| γ / ° | 105.93(8) |
| <i>V</i> / Å ³ | 2292.74(30) |
| <i>Z</i> | 2 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 949.60 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0383 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ / >2σ(<i>I</i>) | 0.0556, 0.0949 |
| <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) | 0.0811, 0.0966 |

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Zn²⁺-Ionen, ein TCPB⁴⁻-, ein AzBIPY-Molekül und ein ⁻OCH₃-Ion. Ein Zn²⁺-Ion ist in einer trigonal-bipyramidalen Anordnung von drei Sauerstoffatomen der Carboxylat-Gruppen, einem Sauerstoffatom der Methoxygruppe und einem Pyridinstickstoffatom des AzBIPY Linkermoleküls umgeben (Abb. 4.58). Das andere Zn²⁺-Ion ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen der Carboxylat-Gruppen umgeben. Zwei ZnO₄ Polyeder sind über die Carboxylat-Gruppen miteinander verknüpft. Zusätzlich ist jeder ZnO₄-Polyeder mit einem ZnO₄N-Polyeder verknüpft, wodurch sich tetramere Baueinheiten ergeben (Abb. 4.59 und Abb. 4.60).

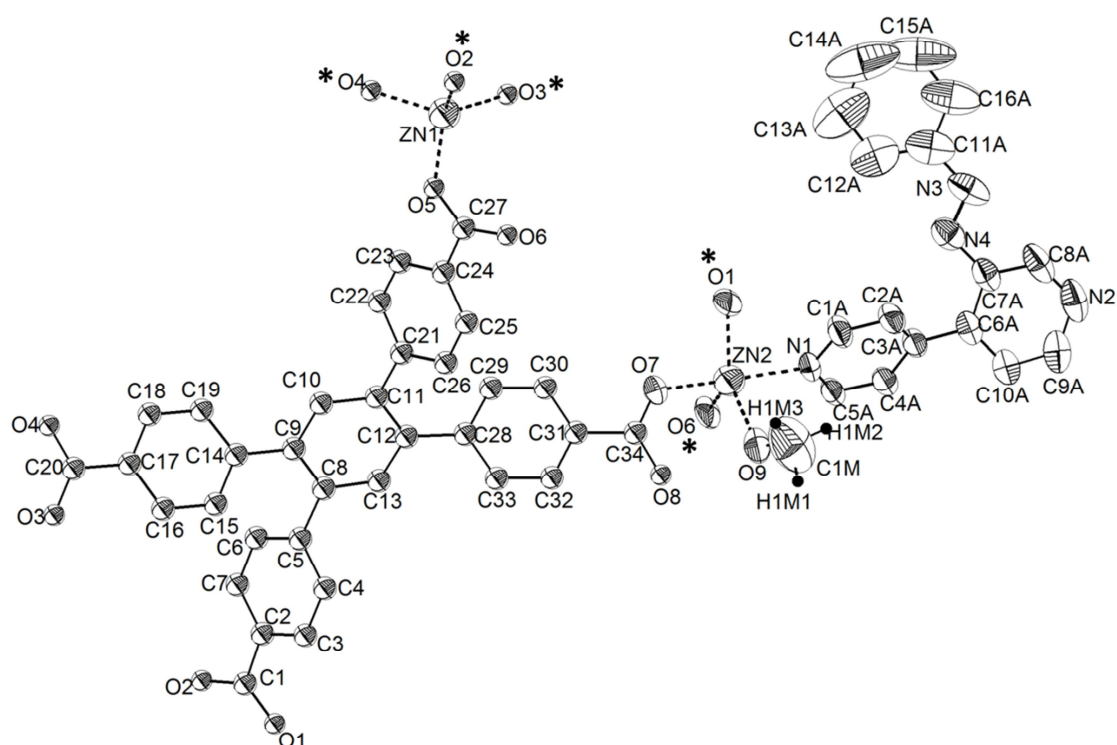


Abb. 4.58 ORTEP Darstellung von $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{AzBIPY})(\text{OCH}_3)]$. Die Schwingungsellipsoide sind mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen (mit Ausnahme der H-Atome an der Methoxygruppe), Die Atome mit einem * sind symmetrieäquivalente Atome.

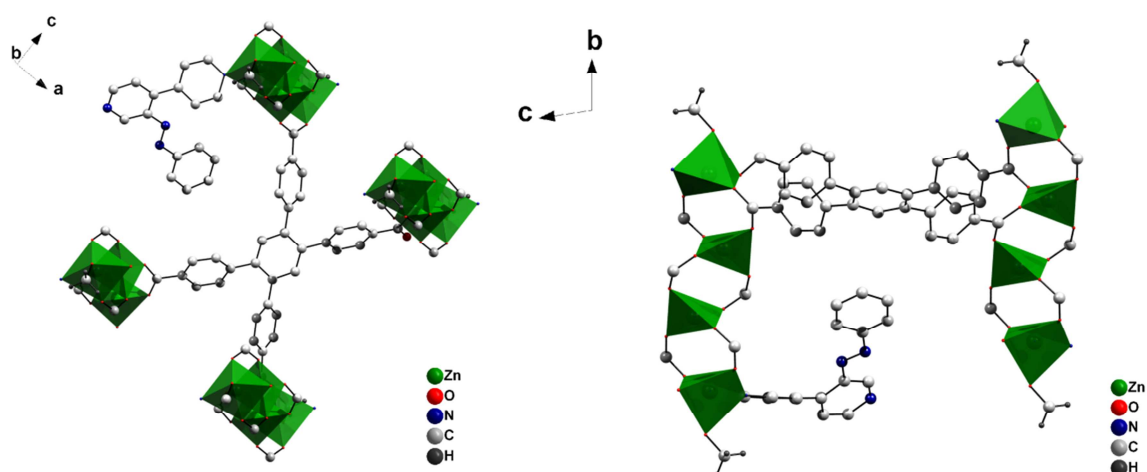


Abb. 4.59 Verknüpfungsmuster in $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{AzBIPY})(\text{OCH}_3)]$. Die Tetracarboxylat-Moleküle verknüpfen die anorganischen tetrameren Baueinheiten, das AzBIPY koordiniert nur mit einem Stickstoffatom an das fünffach koordinierte Zn^{2+} -Ion.

Die tetrameren Baueinheiten werden über die Tetracarboxylat-Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, wobei sich eindimensionale Kanäle bilden (Abb. 4.60). Die AzBIPY Linkermoleküle befinden sich in den Kanälen und binden nur mit einem Stickstoffatom an fünffach koordinierten Zn^{2+} -Ionen (Abb. 4.59 und Abb. 4.60).

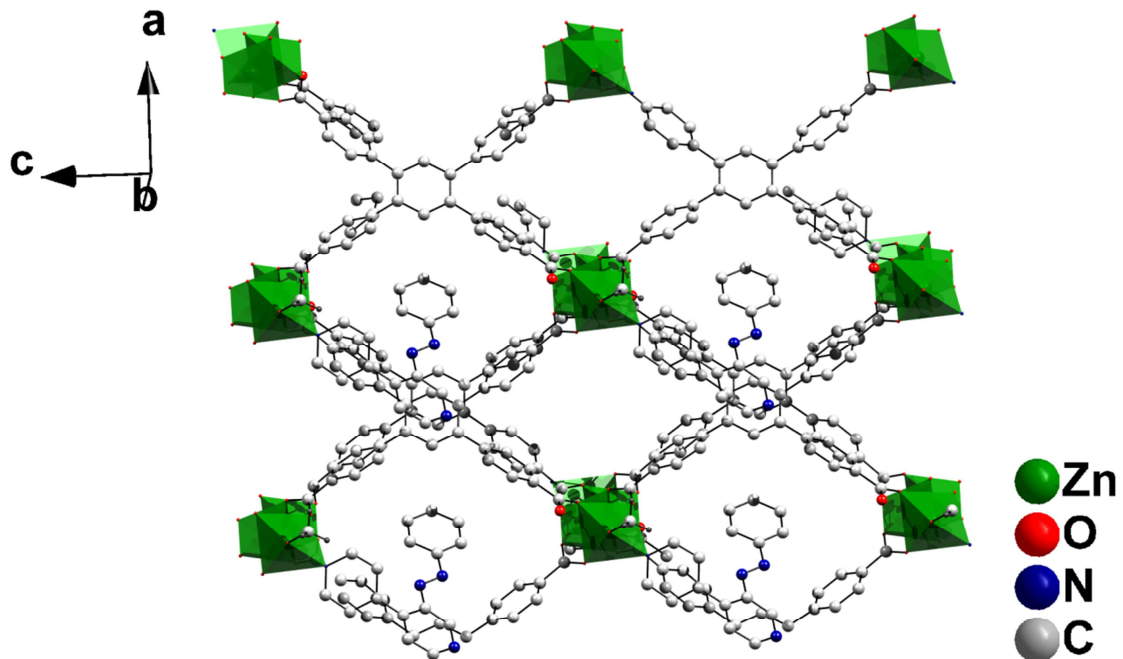


Abb. 4.60 Die Verknüpfung der tetrameren Baueinheiten in $[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{AzBIPY})(\text{OCH}_3)]$ führt zu einer dreidimensionalen Struktur.

Aufgrund der geringen Stabilität der Kristalle konnten keine weiteren Charakterisierungen durchgeführt werden. Daher ist an dieser Stelle keine Aussage möglich, ob die Verbindung Schalteigenschaften zeigt.

4.5 Post-synthetische Modifizierung von MOFs mit funktionellen Gruppen

4.5.1 Introducing a photo switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification

Der Artikel wurde im Jahr 2012 in der Zeitschrift „Dalton Transactions“ akzeptiert (*Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry*, <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/dt/c2dt30672g>).^[172] Die nachträgliche Funktionalisierung von Cr-MIL-101-NH₂ mit zwei unterschiedlichen Azobenzolderivaten führte zu zwei Verbindungen, deren photoschaltbaren Eigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie und Methansorptionsmessungen untersucht wurden. Nachdem Cr-MIL-101-NH₂ in zwei Syntheseschritten erhalten und charakterisiert wurde, konnte die Verbindung nachträglich mit den Azobenzolderivaten *p*-Phenylazobenzoylchlorid (**1**) und 4-(Phenylazo)phenylisocyanat (**2**) zu den entsprechenden Derivaten umgesetzt werden. Die Funktionalisierung wurde mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Beide Verbindungen zeigen die für Amide bzw. Harnstoffderivate charakteristischen IR-Schwingungen. Die ein- und zweidimensionalen ¹H-NMR-Spektren der extrahierten Linkermoleküle zeigten beide die charakteristischen Signale der modifizierten Terephthalsäuren. Auch die Integralintensitäten konnten eindeutig zugeordnet werden. Die *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppen in beiden Verbindungen wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Für Cr-MIL-101_{amid} wurden hierbei die größeren Intensitätsänderungen in den UV/Vis-Spektren beobachtet. Es konnte aber auch für Cr-MIL-101_{urea} eine partielle reversible *cis/trans* Isomerisierung in den UV/Vis-Spektren nachgewiesen werden. Neben der Funktionalisierung von Cr-MIL-101-NH₂ wurde zusätzlich der Einfluss der Schaltdichte (Anzahl der funktionalisierten Aminogruppen) auf das Schaltverhalten untersucht. Die größten Intensitätsänderungen in den UV/Vis-Spektren von Cr-MIL-101_{amide} und Cr-MIL-101_{urea} wurden erzielt, sobald das Azobenzolderivat bei der Synthese im Überschuss vorlag. Für diese Verbindungen war es ebenfalls möglich, den Einfluss der *cis/trans* Isomerisierung auf die Adsorption von Methan bei 298 K bis 1 bar nach zuweisen. Je nachdem welches Isomer vorlag, konnten reversibel unterschiedliche Mengen Methan adsorbiert werden.

Cite this: DOI: 10.1039/c0xx00000x

www.rsc.org/xxxxxx

ARTICLE TYPE

Introducing a photo switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modificationAntje Modrow^a Dordaneh Zargarani^b Rainer Herges^b and Norbert Stock^{a*}

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXX 20XX

DOI: 10.1039/b000000x

For the first time an azo functionality was covalently introduced into a MOF by post-synthetic modification. The reaction of Cr-MIL-101-NH₂ with *p*-phenylazobenzoylchloride (**1**) and 4-(phenylazo)phenylisocyanate (**2**) as the reactants led to the compounds Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea, with the azo groups protruding into the mesoporous cages. XRPD and N₂ sorption measurements confirm the intactness of the framework and the successful covalent modification was proven by IR- und NMR-spectroscopy. Furthermore, *cis/trans* isomerisation upon irradiation with light was demonstrated by UV/Vis spectroscopy. More distinct changes in the UV/Vis spectra were observed for Cr-MIL-101_amide compared to Cr-MIL-101_urea, while the degree of functionalization, i.e. the number of reacted NH₂-groups, seems to have a less pronounced effect. The variation of the sorption properties due to the *cis/trans* isomerisation was proven by methane adsorption measurements.

Introduction

The synthesis and characterization of metal organic frameworks (MOFs) have attracted considerable interest in recent years, because of their potential applications in catalysis, drug delivery, gas separation and storage.^[1-6] One of the most attractive feature of MOFs, compared to zeolites, is their even higher structural variability.^[7] MOFs are built up of inorganic building blocks which are bridged by organic linker molecules.^[8] Because of the modular assembly, the pore size, -window and -shape can be adjusted by choosing different linker molecules, which often do not influence the overall crystal structure.^[9,10] The synthesis of these compounds can be accomplished under various reaction conditions.^[11]

It is also possible to introduce additional functionalities inside the MOF. This can be achieved by choosing an already functionalized linker molecule^[12,13] or by post-synthetic modification (PSM).^[14,15] Since normally MOFs are synthesized in a solvothermal reaction, the usage of a functionalized linker molecule is limited, since the solubility and reactivity are changed or different crystal structures are obtained. Nevertheless, some examples of isoreticular MOFs containing linker molecules of different sizes and/or containing functional groups have been reported in the literature.^[16,17,18,19] For larger or more reactive functional groups the direct incorporation is not feasible.^[15] In some cases this can be achieved by post-synthetic modification the MOF. In principle three different ways are used for the functionalisation: (1) functional groups (e.g. -NH₂, -NO₂, -N₃) react with another reactive molecule inside the pores,^[20,21,22,23,24] (2) coordinative unsaturated sites are used,^[25] and (3) nucleophilic substitution take place at the aromatic ring.^[26]

Important requirements for the post-synthetic modification are

a high chemical stability and large, accessible pores of the host material. A good candidate for post-synthetic modification is Cr-MIL-101-NH₂ [Cr₃(μ₃O)(H₂O)₂(O₂CC₆NH₅CO₂)₃] · n H₂O due to its high specific surface area, large, accessible pores and chemical as well as thermal stability. Recently, the successful post-synthetic modification with ethyl isocyanate was shown.^[26]

Post-synthetic modification can also be initiated by light. Employing *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe)^[27] or 1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzene (bpeb)^[28] for the MOF-synthesis two compounds were obtained, which could be post-synthetically modified by a single-crystal to single-crystal light-driven reaction.

Introducing a photo switchable functional group, light can be used to reversibly modify the structure. This has been demonstrated by using azobenzene-functionalized dye molecules as linker molecules, i.e. azophenylbipyridine,^[12] azophenylterephthalic acid^[29] or azophenylimidazole.^[13] Azobenzene derivatives are molecules of choice since their *cis/trans* isomerisation is controlled by light and this class of photochromic compounds is thoroughly investigated.^[30,31,32] The thermodynamic stable *trans*-isomer can be switched by irradiation with UV light (λ = 365 nm) to the *cis*-isomer. The back switching can be achieved by irradiation with visible light (λ = 455 nm) or thermally. The *cis/trans* isomerisation of the azo group leads to changes in the geometry of the molecule, which were evidenced by X-ray powder diffraction measurements in case of Zn-CAU-5.^[12] The change of the polarity, dipole moment and required space leads to differences in the sorption behaviour.^[29]

Here, we present the post-synthetic modification of Cr-MIL-101-NH₂ with *p*-phenylazobenzoylchloride (**1**) and 4-(phenylazo)phenylisocyanate (**2**) to yield Cr-MIL-101_amide and

View Online

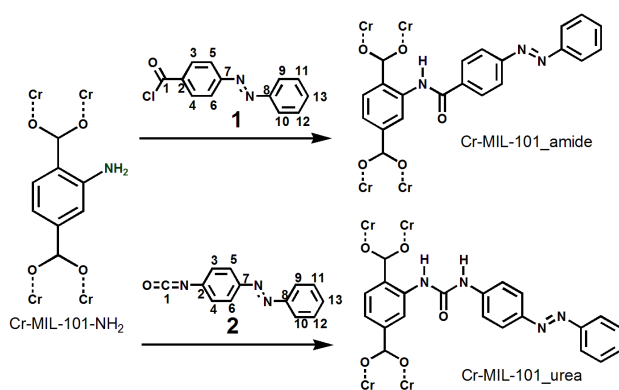


Fig. 1 Post-synthetic modification of Cr-MIL-101-NH₂ with *p*-phenylazobenzoylchloride (**1**) and 4-(phenylazo)phenylisocyanate (**2**).

Cr-MIL-101_urea, respectively (Fig. 1). The influence of the degree of functionalisation on the reversible *cis/trans* isomerisation of the covalent attached azobenzene derivatives was investigated using UV/Vis spectroscopy as well as methane gas adsorption measurements.

Experimental

Materials

The chemicals 4-aminoazobenzene (ABCR), phosgene (20% toluene, Sigma Aldrich), toluene (Merck), CrCl₃ · 6 H₂O (Sigma Aldrich), nitroterephthalic acid (Sigma Aldrich), and SnCl₂ · 2 H₂O (Merck) were obtained commercially and used as received.

Synthesis of *p*-phenylazobenzoylchloride (**1**)

p-Phenylazobenzoylchloride was synthesized in a two-step reaction as described in literature.^[33] The purity of the compound was confirmed with ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy.

¹H-NMR (220 MHz, DMSO, 300 K, TMS, numbering according to Figure 1): δ = 8.16 (d, 2H, *H*-3, *H*-4), 7.97 (d, 2H, *H*-5, *H*-6), 7.51 (d, 2H, *H*-9, *H*-10), 7.63 (m, 3H, *H*-11, *H*-12, *H*-13) ppm.

¹³C-NMR (500 MHz, DMSO-D₆, numbering according to Figure 1): δ = 167.1 (s, *C*-1), 154.7 (s, *C*-7), 152.4 (s, *C*-8), 133.3 (s, *C*-2), 132.7 (s, *C*-13), 131.1 (s, *C*-3, *C*-4), 130.0 (s, *C*-11, *C*-12), 123.3 (s, *C*-5, *C*-6), 123.0 (s, *C*-9, *C*-10) ppm.

Synthesis of 4-(phenylazo)phenylisocyanate (**2**)^[34,35]

4-(Phenylazo)phenylisocyanate was synthesized starting from phosgene and 4-aminoazobenzene: In a three-necked flask 20 mL phosgene solution (20% in toluene) was cooled at -10 °C. 2.48 g 4-aminoazobenzene were dissolved in 50 mL dry toluene and added drop wise into the cooled phosgene. While adding 4-aminoazobenzene, the colour changed immediately from orange to dark red-brown. The reaction mixture was stirred for one hour at -10 °C and afterwards at room temperature (24 °C) for about 45 min. The flask was equipped with a condenser (-20 °C) and the reaction mixture was refluxed at 100 °C. After 30 min HCl bubbles were observed in the oil trap and the reaction mixture turned dark. After five hours the reaction mixture was cooled to

room temperature and filtered. The filtrate was treated with N₂ gas for 45 min to remove phosgene. The toluene was evaporated under reduced pressure and about 1.12 g orange crystals of 4-(phenylazo)phenylisocyanate were obtained. The purity of the compound was confirmed with ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy:

¹H-NMR (220 MHz, DMSO-D₆, 300 K, TMS, numbering according to Figure 1): δ = 7.9 (dd, 4H, *H*-5, *H*-6, *H*-9, *H*-10), 7.5 (m, 3H, *H*-11, *H*-12, *H*-13), 7.2 (d, 2H, *H*-3, *H*-4) ppm.

¹³C-NMR (500 MHz, DMSO-D₆, numbering according to Figure 1): δ = 152.5 (s, *C*-6), 150.2 (s, *C*-7), 135.9 (s, *C*-12), 131.2 (s, *C*-1), 129.1 (s, *C*-3), 129.1 (s, *C*-3), 125.4 (s, *C*-13), 125.3 (s, *C*-10, *C*-11), 124.3 (s, *C*-8, *C*-9), 122.9 (s, *C*-4, *C*-5) ppm.

Synthesis of Cr-MIL-101-NO₂

Cr-MIL-101-NO₂ was synthesized in a hydrothermal reaction of 211 mg (1 mmol) nitroterephthalic acid and 266 mg (1 mmol) CrCl₃ in 5 mL H₂O at 180 °C for 96 h. The green product was centrifuged and transferred in a microwave vessel (Biotage, 10-20 mL) with EtOH. The vessel was heated for 30 min at 150 °C in the microwave. The green product was centrifuged and dried.

Synthesis of Cr-MIL-101-NH₂

Cr-MIL-101-NH₂ was synthesized in a 6 h reaction at 80 °C from 100 mg (0.148 mmol) Cr-MIL-NO₂ and 700 mg (3 mmol) SnCl₂ · 2 H₂O in 30 mL absolute EtOH.^[26] The mixture was cooled to room temperature, 10 mL concentrated HCl were added and the mixture was stirred overnight. The mixture was centrifuged and the solid was washed several times with H₂O and EtOH.

Post-synthetic modification

For each PSM reaction, 80 mg (0.36 mmol NH₂-groups) Cr-MIL-101-NH₂ were placed in a microwave vial (2-5 mL, Biotage) and activated overnight in an isothermal oven at 80 °C. Afterwards the sample was evacuated for about 1 h at 10⁻² kPa. The dye was dissolved in 2 mL dry acetonitrile and the solution was injected through a septum. The microwave vial was vented with air, sealed and placed in the microwave oven (Biotage, Initiator) for 3 h at 130 °C. The mixture was centrifuged and washed thoroughly with EtOH until the EtOH was colourless. For the reactions with dye molecule **2** all steps were carried out under a N₂ atmosphere. Four different molar ratios were used (Tab. 1).

Table 1 molar ratios and amounts of reactants used in the PSM reactions. The amount of Cr-MIL-101-NH₂ was kept constant (80 mg, which corresponds to 0.36 mmol -NH₂ groups).

| Molar ratio -NH ₂ : dye | Dye [mmol] | Dye 1 [mg] | Dye 2 [mg] |
|---------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 2 : 1 | 0.18 | 44 | 40 |
| 1.5 : 1 | 0.24 | 59 | 54 |
| 1 : 1 | 0.36 | 88 | 80 |
| 1 : 2 | 0.71 | 174 | 158 |

NMR measurements

All Cr-MIL-101 samples were decomposed with NaOH after the post-synthetic modification reaction.^[26] Precipitated Cr(OH)₃ was removed by filtration. Afterwards HCl was added to the yellow

solution and an orange (dye molecule 1) or red (dye molecule 2) precipitation was obtained after centrifugation. The precipitated solids were only soluble in dimethylsulfoxide (DMSO), therefore all NMR spectra were recorded in DMSO- D_6 . All NMR-measurements were performed using a Bruker FT-NMR-spectrometer, Avance 600 (1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz).

XRPD measurements

All XRPD measurements were carried out in transmission mode using a STOE high-throughput powder diffractometer equipped with an image-plate position-sensitive detector (IPPSD).

IR-measurements

All IR-measurements were performed with a Bruker ALPHA-FT-IR spectrometer.

Sorption measurements

All samples were activated in vacuo (10^{-2} kPa) at 140 °C for 6 h before the sorption measurements. The measurements were carried out with a BELSORP-Max apparatus from BEL Japan INC.

UV/Vis measurements

All UV/Vis spectra of the modified Cr-MIL-101-NH₂ samples were carried out in a BaSO₄ matrix and measured in reflection geometry. Therefore, 3 mg of the respective compound were ground with 150 mg BaSO₄. The UV/Vis spectra were converted into absorption spectra using the Kubelka Munk equation. All UV/Vis measurements were performed with a Cary 5000 from Varian.

Switching experiments

For all switching experiments two different LED light sources from NICHIA were used. UV light was obtained with a LED of 365 nm (NC4U122E), visible light was obtained from a LED of 455 nm (NS6C083A). For the UV/Vis switching experiments the sample was mixed with BaSO₄ and transferred into the sample holder. After the first measurement, the sample holder was irradiated with UV light and a UV/Vis spectrum was recorded again. The back switching was achieved by irradiation of the sample holder with visible light or placing the sample holder in the dark for 16 h before a UV/Vis spectrum was recorded.

Methane adsorption measurements

Before the first measurement at 298 K was carried out, the samples were activated at 140 °C for 6 h. *Cis/trans* isomerisation was achieved at room temperature under vacuum (~ 0.1 mbar). The samples were irradiated for 90 min in the quartz glass sorption sample holders which were connected the whole time to the sorption apparatus.

Results and Discussion

The starting compound for the post-synthetic modification (Cr-MIL-101-NH₂) was synthesized in a two-step procedure. First Cr-MIL-101-NO₂ was synthesized in a hydrothermal reaction starting from CrCl₃·6 H₂O and nitroterephthalic acid.^[26] The dark green powder was washed and dried and in the second step, the nitro groups were subsequently reduced with SnCl₂·2 H₂O in EtOH. The light green powder was washed several times with H₂O and EtOH and dried in air. X-ray powder diffraction (XRPD) confirmed the purity of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂ (S1).

The successful reduction of the nitro group was proven by IR spectroscopy. The asymmetric and symmetric NH₂- ($\nu = 3486$

and 3366 cm⁻¹) as well as the N-H-deformation ($\nu = 1586$ cm⁻¹) and the C-N-stretching ($\nu = 1256$ cm⁻¹) vibrations are clearly visible in the IR spectrum of Cr-MIL-101-NH₂ (S2). Permanent porosity was demonstrated employing N₂ sorption measurements. The specific surface area and the micropore volume increased after the reduction of NO₂ group, from $S_{BET} = 1687$ m²/g and $V_m = 0.88$ cm³/g (at $p/p_0 = 0.5$) for Cr-MIL-101-NO₂ to $S_{BET} = 1850$ m²/g and $V_m = 0.96$ cm³/g (at $p/p_0 = 0.5$) for Cr-MIL-101-NH₂ (S3). The specific surface area was calculated from the BET-plot using the approach introduced by Rouquerol et al.^[36]

Post-synthetic modification was accomplished by treating the activated, evacuated Cr-MIL-101-NH₂ sample with the respective dye solution in a microwave oven. In order to accomplish the maximum *cis/trans* isomerisation, the degree of PSM, i.e. the available space per switch, was optimized. Therefore, four molar ratios BDC-NH₂²⁻ : dye = 2:1, 1.5:1, 1:1, and 1:2 were employed in order to vary the switch density. We are aware of the fact that we cannot predict the exact position of PSM (uniform functionalisation across the crystal). To ensure that no unreacted dye molecules are left within the pores, these were removed by washing with large amounts of ethanol. The modified Cr-MIL-101-NH₂ samples were characterized by XRPD measurements. Only reflections of the host compound were observed, though the relative reflection intensities changed due to the PSM with the dye molecules (S4).

Table 2 Specific surface areas S_{BET} and micro pore volumes V_m of Cr-MIL-101_{amide} and Cr-MIL-101_{urea}.

| Molar Ratio NH ₂ : dye | S_{BET} Cr-MIL- 101 _{amide} [m ² /g] | V_m Cr-MIL- 101 _{amide} [cm ³ /g] | S_{BET} Cr-MIL- 101 _{urea} [m ² /g] | V_m Cr-MIL- 101 _{urea} [cm ³ /g] |
|--------------------------------------|---|--|--|---|
| 1:0 | 1850 | 0.96 | 1850 | 0.96 |
| 2:1 | 956 | 0.46 | 1194 | 0.58 |
| 1.5:1 | 898 | 0.43 | 948 | 0.46 |
| 1:1 | 800 | 0.38 | 847 | 0.43 |
| 1:2 | 792 | 0.37 | 733 | 0.36 |

The correlation between the switch density and accessible porosity was established by N₂ sorption measurements (Tab. 2, S5). As expected, higher switch densities lead to a decrease of the specific surface area and micropore volume. At molar ratios BDC-NH₂²⁻ : dye = 1 : 2 maximum functionalisation seems to be accomplished, but there are still free -NH₂ groups present in the sample as proven by NMR spectroscopy.

For further confirmation of the successful PSM of Cr-MIL-101-NH₂ IR- and NMR-spectroscopic investigations were carried out. IR spectra of the modified MOFs exhibit the characteristic bands of amide and urea groups. For Cr-MIL-101_{amide} three additional signals $\nu_{C=O} = 1668$ cm⁻¹, $\delta_{N-H} = 1508$ cm⁻¹ and $\nu_{C-N} = 1277$ cm⁻¹ are observed (Fig. 2). Accordingly two new signals $\nu_{C=O} = 1695$ cm⁻¹ and $\delta_{N-H} = 1543$ cm⁻¹ are found for Cr-MIL-101_{urea} (Fig. 3). These changes are accompanied by a decrease of the intensities ν_{NH_2} and ν_{C-NH_2} (data not shown).

Successful PSM is often demonstrated by dissolution of the modified MOF followed by NMR spectroscopic identification/characterization of the linker molecules.

View Online

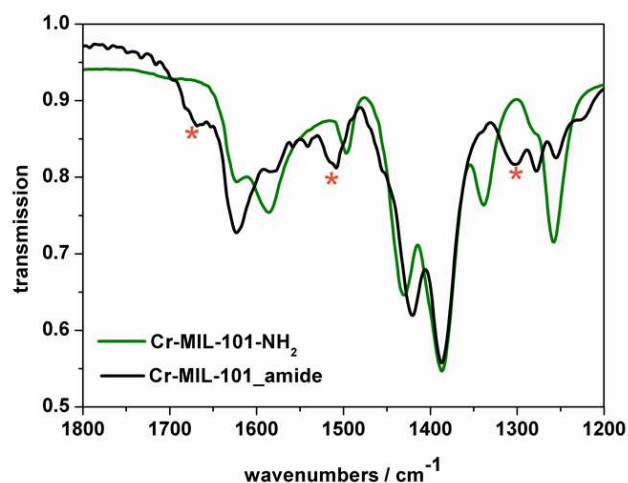


Fig. 2 IR spectra of Cr-MIL-101-NH₂ (green graph) and of Cr-MIL-101_amide (black graph). Characteristic amide-bands are marked by an asterisk.

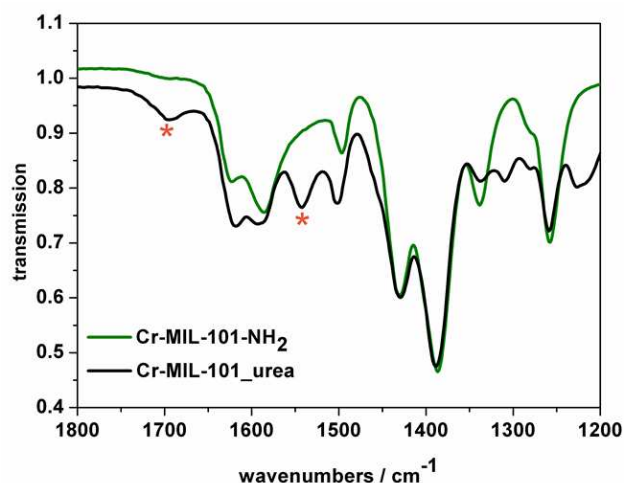


Fig. 3 IR spectra of Cr-MIL-101-NH₂ (green graph) and of Cr-MIL-101_urea (black graph). Characteristic urea-bands are marked by an asterisk.

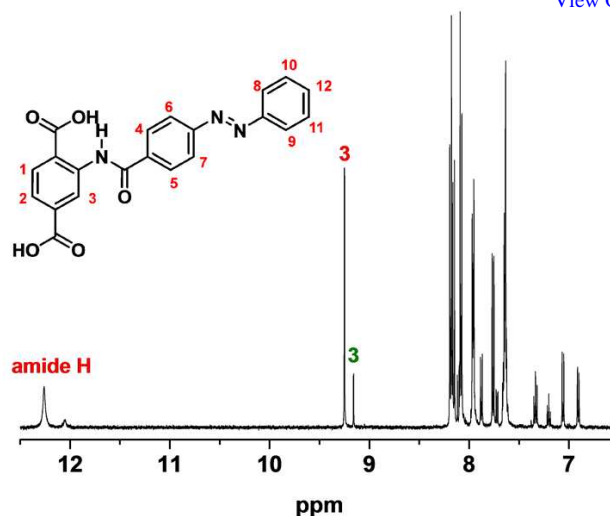


Fig. 4a ¹H NMR spectrum of H₂-BDC_amide (600 MHz, DMSO-D₆, 297 K, TMS): δ = 12.3 (s, 1H, H-amide), 9.25 (d, 1H, H-3), 8.18 (d, 2H, H-4, H-5), 8.15 (d, 1H, H-1), 8.08 (d, 2H, H-6, H-7), 7.96 (dd, 2H, H-8, H-9), 7.54 (dd, 1H, H-2), 7.63 (m, 3H, H-10, H-11, H-12) ppm.

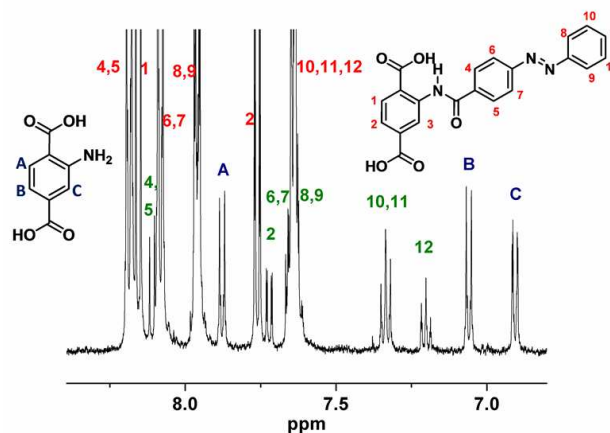


Fig. 4b ¹H NMR spectrum of H₂-BDC_amide (600 MHz, DMSO-D₆, 297 K, TMS), red labels were assigned to the *trans*-H₂-BDC_amide and green labels to *cis*-H₂-BDC_amide protons, the protons of H₂-BDC-NH₂ are marked in blue.

Therefore, the Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea samples were decomposed by adding NaOH. After separation of Cr(OH)₃ by filtration and addition of HCl a red and an orange solid was obtained, respectively. The NMR spectra of these solid are shown in Figure 4 and 5. The ¹H spectra of the extracted linker molecules exhibit signals due to aminoterephthalic acid (H₂BDC-NH₂), as well as the *cis* and *trans* isomers of the functionalized aminoterephthalic acid (H₂BDC-amide and H₂BDC-urea). One of the isomers is only present in small amounts. The observed relative integrals of the ¹H signals correspond to the expected values. The signals were assigned using additional information from the HSQC-/HMBC- and COSY-NMR spectra (S6 and S7). These results were confirmed by carrying out reference reactions using aminoterephthalate dimethylester instead of Cr-MIL-101-NH₂. The ¹H-NMR spectra of the resulting products are almost identical to the ones obtained

from the PSM of Cr-MIL-101-NH₂ (Fig. S8 and S9). Photochemical isomerisation of the dye molecules and the functionalized Cr-MIL-101-NH₂ compounds were demonstrated by UV/Vis spectroscopy. The *cis/trans* isomerisation of the pure dye molecules were performed in solution and in a BaSO₄ matrix (S10, S11). Both dye molecules showed reversible *cis/trans* isomerisation in solution over several cycles, but no isomerisation reactions were observed in the BaSO₄ matrix. In solution both dye molecules exhibit distinct bands of each isomer (Fig. S10). The bands at lower wavelength can be assigned to π → π* transition and at higher wavelength to the n → π* transition of the azo-group. Upon irradiation with UV light, the intensity of the π → π* transition decreases and the intensity of the n → π* transition increases. The reversible back switching can be achieved using visible light or thermally.

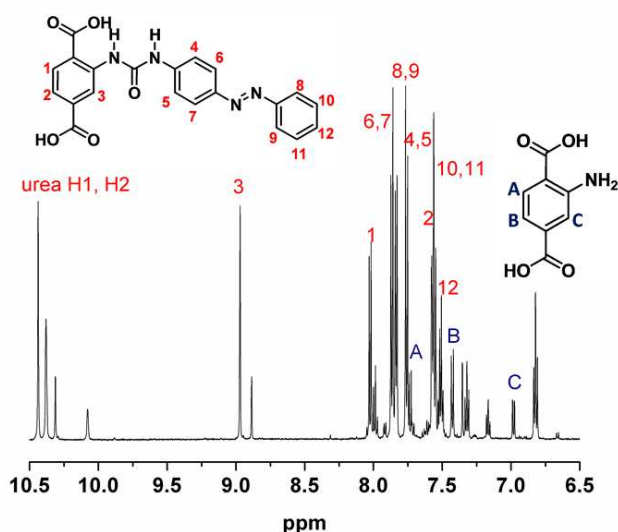


Fig. 5 ^1H NMR spectrum of $\text{H}_2\text{-BDC_urea}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, TMS): $\delta = 10.43$ (s, 1H, H-urea1), 10.38 (s, 1H, H-urea2), 8.97 (s, 1H, H-3), 8.0 (d, 1H, H-1), 7.86 (d, 2H, H-6, H-7), 7.84 (d, 2H, H-8, H-9), 7.76 (d, 2H, H-4, H-5), 7.58 (d, 1H, H-2), 7.56 (m, 2H, H-10, H-11), 7.51 (d, 1H, H-12) ppm.

To investigate the influence of the host-guest and guest-guest interactions on the switching efficiency, the switch density was varied. As determined by N_2 sorption experiments the decrease of the molar ratios $-\text{NH}_2 : \mathbf{1}$ or $\mathbf{2}$ in the PSM reaction from 2 : 1 to 1 : 2 leads to an increase of the linker densities (Fig. S5, Table 1). At molar ratios $\text{BDC-NH}_2^{2-} : \text{dye} = 1 : 2$ maximum functionalisation is accomplished. Assuming a statistical distribution of the covalently attached dye molecules throughout the crystal, smaller linker densities should lead to more free space per molecule and thus less steric hindrance and therefore better switching properties. On the other hand smaller switch densities will show a less pronounced change in the UV/Vis spectra due to the lower concentration of chromophores. The UV/Vis spectra of all Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea compounds in a BaSO_4 matrix are presented in Figure S12a-d and S13a-d. Almost no influence of the switch density on the switching behaviour is observed. Samples with maximum functionalisation showed the most distinct switching behaviour (Figure 6 and 7) in the UV spectra and were also used for the methane sorption experiments. All UV/Vis spectra show the characteristic changes in the band positions and intensities upon irradiation ($\lambda = 365$ nm, 455 nm). In analogy to the linker molecules **1** and **2**, the band positions can be assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transition of the *cis* and the *trans* products. The intensities of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions were used for the qualitative evaluation. The pristine, well ground samples of Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea in the BaSO_4 matrix, were alternately irradiated with UV ($\lambda = 365$ nm) and Vis light ($\lambda = 455$ nm) for 15 min.

For Cr-MIL-101_amide irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm) leads to an increase of the intensity of the band at $\lambda = 434$ nm, while the intensity for the band at $\lambda = 335$ nm decreased (Fig. 6). Back switching was achieved employing visible light. The intensity of the band at $\lambda = 434$ nm decreased and the intensity of

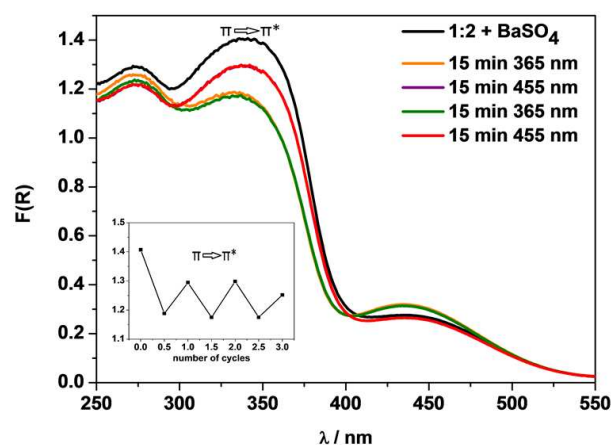


Fig. 6 Results of the UV/Vis switching experiment for Cr-MIL-101_amide (1:2).

the band at $\lambda = 335$ nm increased again, due to higher *trans*-isomer concentration. The results of repeated switching experiments are summarised Figure 6.

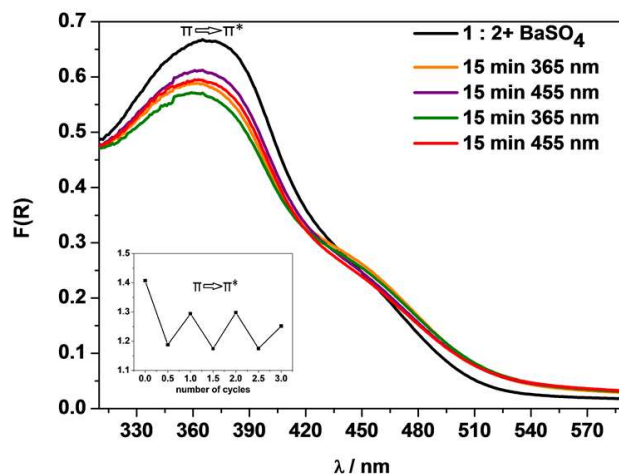


Fig. 7 Results of the UV/Vis switching experiment for Cr-MIL-101_urea (1:2).

For Cr-MIL-101_urea irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm) leads to a decrease of the intensity of the band at $\lambda = 363$ nm. Only small changes in the intensity of the band at $\lambda = 435$ nm are observed (Fig. 7). Back switching was achieved employing visible light. The intensity of the band at $\lambda = 363$ nm increased again, due to higher *trans*-isomer concentration. The results of repeated switching experiments are summarised Figure 7.

For both compounds Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea only a partial reversibility of the switching process is found. This phenomenon could be attributed to a photo-bleaching effect or it is due to the steric hindrance of the switching process, the confinement effect. The strong influence of the host is confirmed by the observation that the *cis/trans* isomerization of the extracted PSM reaction products in solution is fully reversible (S14 and S15).

Furthermore, we investigated the thermal back switching of the *cis*-isomer in Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea at room

View Online

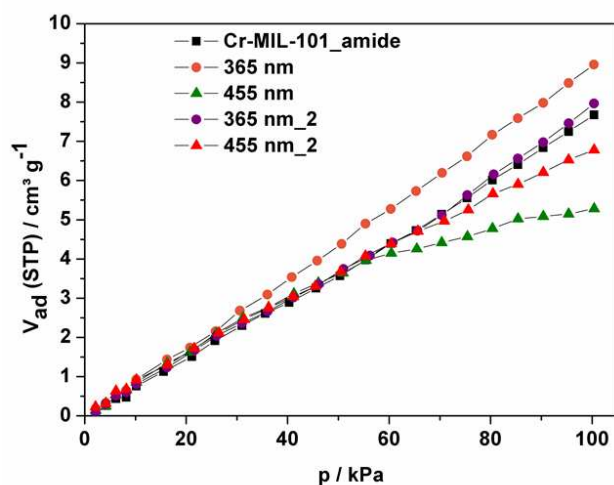


Fig. 8 Results for the methane sorption switching experiments of Cr-MIL-101_amide.

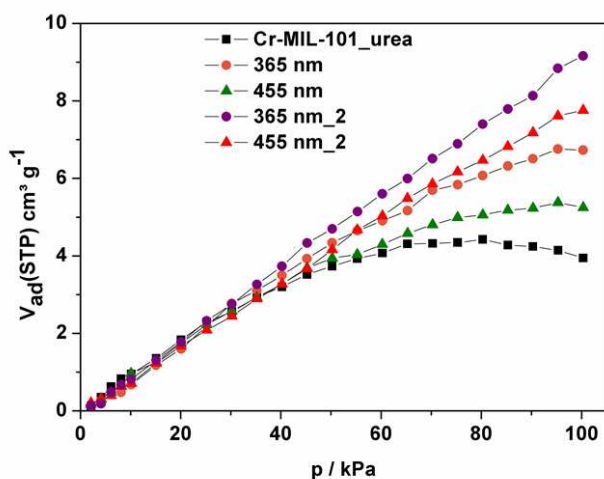


Fig. 9 Results of the methane sorption switching experiments of Cr-MIL-101_urea.

temperature. After irradiation with UV light the samples were left in the dark for 16 h, before the third UV/Vis spectrum was recorded (S16 and S17). No or only small changes are observed for Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea, respectively. Therefore, large half-lives for the *cis/trans* isomerisation are expected and both compounds are suitable to investigate the sorption properties of the isomers.

Methane sorption experiments were carried out using Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea. Although only small changes are observed in the sorption isotherms, a general trend is clearly visible (Fig. 8 and Fig. 9). In both cases, the first sorption isotherm was recorded at 298 K after activation of the samples at 140 °C for 6 h. Subsequently the samples were again evacuated and irradiated for 90 min directly at the sorption instrument. Irradiation with UV light, i.e. increase of the *cis* isomer concentration, leads for both compounds to an increase in the CH₄ adsorption capacity. Irradiation with visible light results in a decrease of the maximally adsorbed amount of CH₄. This

experiment was performed a second time with the same samples. As observed in the UV/Vis spectra *cis/trans* isomerisation is not fully reversible and switching efficiency decreases over the number of switching cycles. This trend is confirmed by the CH₄ sorption isotherms of Cr-MIL-101_amide. For Cr-MIL-101_urea slightly different results are observed. Irradiation leads always to larger amounts of adsorbed CH₄ molecules. Nevertheless, alternating irradiation with UV / Vis light leads always to an increase / decrease in the sorption capacity, respectively.

The inclusion of azo-based switchable molecules has so far been accomplished using three different approaches. The adsorption of azobenzene in a flexible MOF has led changes in the crystal structures.³⁷ The conformational change in the guest molecule upon irradiation triggers a structural transformation of the MOF and opens the pores for N₂ guest molecules. The use of azo-functionalized linker molecules for the synthesis of porous MOFs has also been reported.^[12,13,29] Although *cis/trans* isomerisation was clearly demonstrated only for the MOF-5 based system differences in the CO₂ sorption behaviour were reported.^[29] In the present paper, we have demonstrated, that post-synthetic modification reactions can be used to introduce photo-switchable groups into MOFs. Reversible switching leads to small but distinct changes in the CH₄ sorption properties. Since there are only a limited number of systems containing photo-switchable azo-dyes no general trends can be established. Large structural changes of the host upon *cis/trans* isomerisation seem to improve changes in the sorption properties substantially. Further work using rigid hosts will focus on the influence of the mode of attachment, the azo-dye and the use of other photo-switchable molecules.

Conclusions

In conclusion, we have shown that azo functionalized molecules can be introduced into MOFs by PSM. Different modes of attachment lead to different switching behaviour. Although *cis/trans* isomerization of the azo group has been demonstrated, the effect is small and only partial reversibility is observed. These small changes lead also to variations in the CH₄ sorption behaviour.

Acknowledgement

This work has been supported by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) via the SFB 677 *Function by Switching*. The authors thank: Stephan Bernt for support in the synthesis of Cr-MIL-101-NH₂, Uschi Cornelissen and Stephanie Pehlke for supporting all spectroscopic measurements, the NMR-department for recording all NMR-spectra and Arne Klinkebiel for the help in the evaluation of the NMR-data.

Notes and references

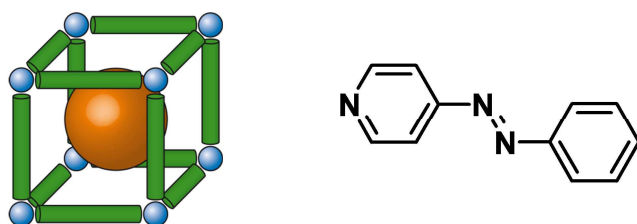
- ^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany
 Fax: (+49) 0431-880-1775; Tel: (+49) 0431-880-1675; E-mail: stock@ac.uni-kiel.de
^b Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel, Germany.

- [1] R. E. Morris and P. S. Wheatly, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4966.
- [2] R. Babarao and J. Jiang, *Langmuir*, 2008, **24**, 6270.
- [3] A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Mueller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284.
- [4] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626.
- [5] R. Babarao, J. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 18287.
- [6] Q. M. Wang, D. Shen, M. Bülow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff and J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, **55**, 217.
- [7] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Cryst. Eng. Comm.*, 2002, **68**, 401.
- [8] M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 4900.
- [9] J. L.C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 3.
- [10] A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey and N. Stock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3791.
- [11] N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- [12] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4217.
- [13] S. Bernt, M. Feyand, A. Modrow, J. Wack, J. Senker and N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 5378.
- [14] S. M. Cohen, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 32.
- [15] S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, DOI: 10.1021/cr200179u.
- [16] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.
- [17] H. Reinsch, M. Feyand, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 4164.
- [18] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2006, 284.
- [19] S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9518.
- [20] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai and K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14354.
- [21] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3057.
- [22] K. K. Tanabe, Seth M. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 7424.
- [23] M. J. Ingleson, J. Perez Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak and M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 2680.
- [24] Z. Wang and S. M. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4699.
- [25] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4144.
- [26] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre and N. Stock, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2838.
- [27] M. H. Mir, L. L. Koh, G. K. Tan and J. J. Vittal, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 390.
- [28] D. Liu, Z.-G. Ren, H.-X. Li, J.-P. Lang, N.-Y. Li and B. F. Abrahams, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 4767.
- [29] J. Park, D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 99.
- [30] K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, W. J. Ebenezer and A. C. Jones, *J. Photochem. Photobiol.*, 2003, **154**, 179.
- [31] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder and K. Morgenstern, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **47**, 603.
- [32] H. Musterroph, R. Haessner and J. Epperlein, *J. Prakt. Chem.*, 1984, **326**, 259.
- [33] G. H. Coleman, G. Nichols, C. M. McCloskey and H. D. Ansporn, *Org. Synth.*, 1955, **3**, 712.
- [34] W. Siefgen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1948, 362, 6.
- [35] L. C. Raiford, H. B. Freyermuth, *J. Org. Chem.* 1943, **8**, 230.
- [36] J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 2007, **160**, 49.
- [37] N. Yanai, T. Uemura, M. Inoue, R. Matsuda, T. Fukushima, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4501.

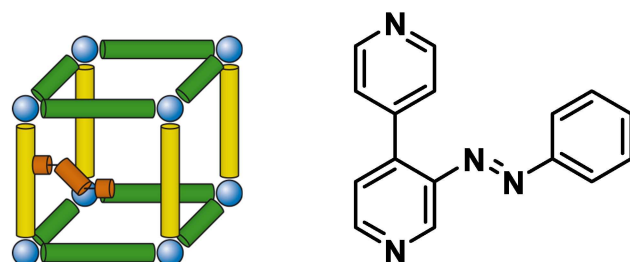
5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einbringung einer photoschaltbaren Azogruppe in anorganisch-organische Hybridverbindungen systematisch untersucht. Es wurden drei unterschiedliche Synthesewege etabliert.

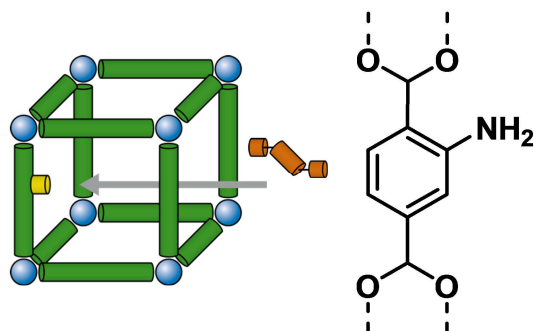
1. Adsorption von Farbstoffen in porösen Wirtmaterialien



2. Direkter Einbau eines schaltbaren Linkermoleküls in einen MOF

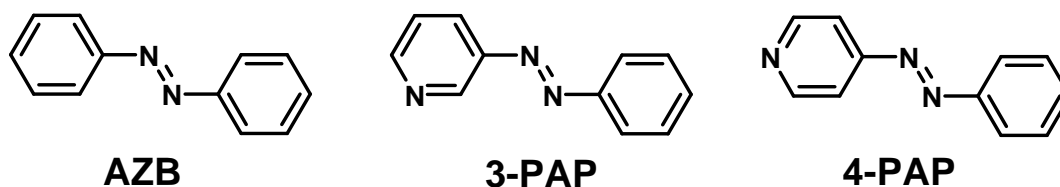


3. Post-synthetische Modifizierung von MOFs mit funktionellen Gruppen



1. Adsorption von Farbstoffen in porösen Wirtmaterialien

HKUST-1 und Al-MIL-100 wurden aufgrund ihrer zugänglichen Poren, den damit verbunden hohen Mikroporenvolumina und ihrer thermischen sowie chemischen Stabilität als Wirtverbindungen gewählt. Beide Verbindungen wurden solvothermal synthetisiert und mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung, N₂ Sorptionsmessungen, Thermogravimetrie und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Zur Einlagerung wurden drei Azofarbstoffe ausgewählt: Azobenzol (AZB), 3-Phenylazopyridin (3-PAP) und 4-Phenylazopyridin (4-PAP)



Es sollte der Fragestellung nachgegangen werden, ob das zusätzliche Pyridinstickstoffatom einen Einfluss auf die Schalteigenschaften der Wirt-Gast Systeme hat. Die Farbstoffe wurden durch Adsorption aus Lösung bzw. über die Gasphase in die MOFs eingebracht. Alle Wirt-Gast Systeme wurden mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung, N₂ Sorptionsmessungen, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Die erfolgreiche Einlagerung der Farbstoffe konnte zunächst an einer Farbänderung der Wirtverbindungen nach der Synthese beobachtet werden. HKUST-1 änderte seine Farbe von violett (vor der Einlagerung) zu dunkel-grün (nach der Einlagerung). Al-MIL-100 zeigte nach der Einlagerung der Farbstoffe eine orangene Farbe.
2. Mithilfe der Röntgenpulverbeugung konnte gezeigt werden, dass nach der Synthese die Struktur des Wirts erhalten geblieben ist und phasenrein vorliegt. Es sind keine Reflexe der kristallinen Farbstoffe zu beobachten. Lediglich die relativen Intensitäten der Reflexe haben sich aufgrund der Einlagerung der Farbstoffe geändert.

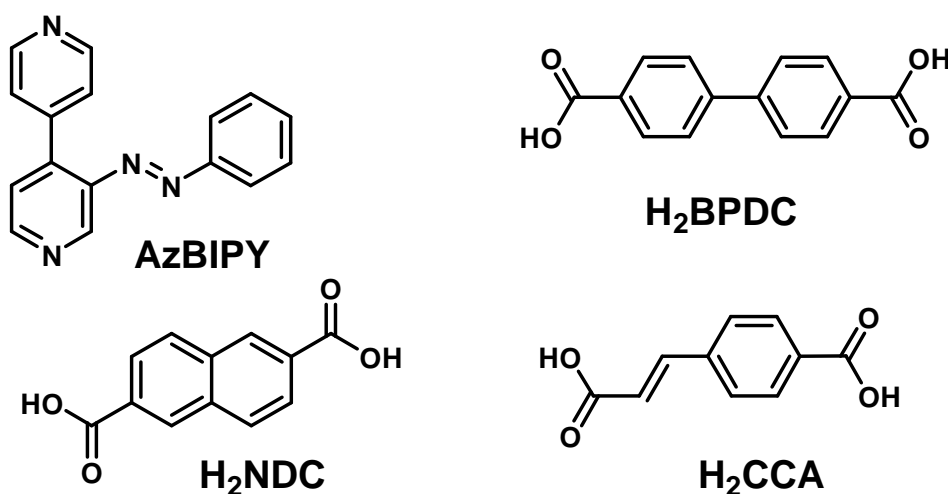
3. Aufgrund der charakteristischen Schwingungen der Farbstoffe in den Raman-Spektren konnte gezeigt werden, dass sich die Farbstoffe in den Wirtverbindungen befinden.
4. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche und den Mikroporenvolumina korreliert bei allen Proben mit dem berechneten Beladungsgrad. Je mehr Moleküle adsorbiert wurden, desto geringer sind die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen.
5. Die HKUST-1 Proben, die über die Adsorption aus der Gasphase synthetisiert wurden, weisen einen höheren Beladungsgrad auf als theoretisch möglich ist. Eine Erklärung hierfür könnte die Adsorption von Farbstoffmolekülen auf der äußeren Oberfläche geben.
6. UV/Vis-Schaltexperimente der reinen Farbstoffe ergaben, dass diese nur in Lösung, nicht aber in einer BaSO₄-Matrix, einer reversiblen *cis/trans*-Isomerisierung unterliegen können.
7. Die Ergebnisse der UV/Vis-Schaltexperimente der Wirt-Gast Systeme ergaben, dass nur eingelagertes AZB und 3-PAP reversibles Schaltverhalten zeigen. Für eingelagertes 4-PAP konnte weder in HKUST-1, noch in Al-MIL-100 reversibles Schaltverhalten beobachtet werden. Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren der Al-MIL-100 Wirt-Gast Systeme zeigen eine größere Änderung zwischen dem *trans*- und *cis*-Isomer.
8. In HKUST-1 wurde keiner der ausgewählten Farbstoffe bevorzugt adsorbiert. Al-MIL-100 besitzt eine deutliche Affinität zu 4-PAP, welche durch die Sorptionsmessungen und UV/Vis-Spektren verdeutlicht wird.
9. Soxhletextraktionen mit CHCl₃ bestätigten, dass die vorhandenen Van der Waals und π-π Wechselwirkungen nicht ausreichen, die Farbstoffmoleküle im Wirt zu stabilisieren. Die Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit dem verwendeten Lösungsmittel sind stärker und sorgen für eine

Auswaschung der Farbstoffmoleküle. Dies konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie gezeigt werden, da in keinem Fall eine *cis/trans* Isomerisierung der Farbstoffe in den nach der Soxhletextraktion aufgenommenen UV/Vis-Spektren beobachtet werden konnte.

2. Direkter Einbau eines schaltbaren Linkermoleküls in einen MOF

Im zweiten Teil der Arbeit lag der Fokus auf dem Aufbau neuer anorganisch-organischer Hybridverbindungen mit azofunktionalisierten Linkermolekülen. Das azofunktionalisierte Linkermolekül 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin (AzBIPY) konnte in einer fünfstufigen Synthese erhalten werden und wurde spektroskopisch charakterisiert.

Unter Verwendung des AzBIPY Linkermoleküls und geeigneter Dicarbonsäuren konnten sechs neue Verbindungen erhalten werden (Tab. 5.1).



Tab. 5.1 Liste der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen.

| Verbindung | CCDC Nummer | Bemerkung |
|---|-------------|---------------------|
| [Zn ₂ (NDC) ₂ (AzBIPY)] | 801833 | Zn-CAU-5, EK |
| [Cu ₂ (NDC) ₂ (AzBIPY)] | | Cu-CAU-5 |
| | - | Pawley Verfeinerung |
| [Co ₂ (NDC) ₂ (AzBIPY)] | 865843 | Co-CAU-5, EK |
| [Zn ₂ (BPDC) ₂ (AzBIPY)] | 865844 | EK |
| [Zn ₂ (CCA) ₂ (AzBIPY)] | 865845 | EK |
| [Zn ₂ (TCPB)(AzBIPY)(OCH ₃)] | - | EK |

CAU: Christian-Albrechts-Universität; EK: Einkristallstrukturanalyse

1. Zn-CAU-5

Ausgehend von $\text{Zn}(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 2,6-Naphthalindicarbonsäure (H_2NDC) und 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin (AzBIPY) konnte in einer Mischung aus Dimethylformamid und Methanol die Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (Zn-CAU-5) hergestellt werden. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten gelöst und verfeinert ($C2/c$, monoklin, $a = 19.060(4) \text{ \AA}$, $b = 17.898(4) \text{ \AA}$, $c = 13.932(3) \text{ \AA}$, $\beta = 111.66(1)^\circ$, $V = 4417.1(15) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0545$ und $wR_2 = 0.1288$). Die Struktur ist aus $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{C-R})_4]$ paddle-wheel Einheiten aufgebaut, wodurch sich ein zweidimensionales Netz ausbildet. An den axialen Stellen der paddle-wheel Einheiten befinden sich die AzBIPY Moleküle. Das freie Porenvolumen wird durch zwei sich durchdringende (interpenetrierende) Netzwerke reduziert. Mittels N_2 Sorptionsmessungen wurde dennoch Porosität nachgewiesen ($a_{\text{spz.}} = 554 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{Mik.}} = 0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$). Das freie Porenvolumen reicht zur reversiblen *cis/trans* Isomerisierung der in die Poren ragenden Azogruppen aus. Dies wurde mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen. Weiterhin konnte unter Verwendung der Röntgenpulverbeugung gezeigt werden, dass die *cis/trans* Isomerisierung zu strukturellen Änderungen führt. Trotz der messbaren und reversiblen *cis/trans* Isomerisierung konnte keine Änderungen der Sorptionseigenschaften nach der Bestrahlung mit UV-Licht bzw. sichtbarem Licht nachgewiesen werden.

2. Cu-CAU-5 und Co-CAU-5

Die beiden Verbindungen Cu-CAU-5 $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ und Co-CAU-5 $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ sind isostrukturell zu Zn-CAU-5 und weisen ebenfalls interpenetrierende Netzwerke auf. Die Struktur von Co-CAU-5 wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt (Co-CAU-5: $C2/c$, monoklin, $a = 18.893(4) \text{ \AA}$, $b = 18.051(4) \text{ \AA}$, $c = 13.799(3) \text{ \AA}$, $\beta = 110.72(3)^\circ$, $V = 4401.6(17) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.1018$ und $wR_2 = 0.1972$). Im Fall von Cu-CAU-5 wurden keine Einkristalle erhalten, aber anhand des indizierten Pulverdifraktogramms und des Pawley-Fits konnte gezeigt werden, dass Cu-CAU-5 ebenfalls isostrukturell zu Zn-CAU-5 ist (Cu-CAU-5: $C2/c$, monoklin, $a = 18.795(2) \text{ \AA}$, $b = 17.969(2) \text{ \AA}$, $c = 13.947(1) \text{ \AA}$,

$\beta = 109.91(9)^\circ$). Beide Verbindungen wurden mit Hilfe der Röntgenpulver-Röntgenpulverbeugung, Thermogravimetrie, N_2 Sorptionsmessungen, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die reversible *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppen konnte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden, allerdings zeigte sich kein Einfluss des Metallions auf die Schalteigenschaften.

3. $[Zn_2(BPDC)_2(AzBIPY)]$ und $[Zn_2(CCA)_2(AzBIPY)]$

$[Zn_2(BPDC)_2(AzBIPY)]$ und $[Zn_2(CCA)_2(AzBIPY)]$ konnten ausgehend von $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, H_2BPDC bzw. H_2CCA und 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin in einer Mischung aus Dimethylformamid und Methanol erhalten werden. Aus geeigneten Kristallen wurde die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bei tiefen Temperaturen aufgeklärt ($[Zn_2(BPDC)_2(AzBIPY)]$): *P*-1, triklin, $a = 13.912(1) \text{ \AA}$, $b = 15.221(1) \text{ \AA}$, $c = 15.216(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.86(1)^\circ$, $\beta = 81.06(1)^\circ$, $\gamma = 76.49(1)^\circ$, $V = 3069.7(5) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0642$, $wR_2 = 0.1838$ und $[Zn_2(CCA)_2(AzBIPY)]$: *P*-1, triklin, $a = 13.174(1) \text{ \AA}$, $b = 13.219(1) \text{ \AA}$, $c = 14.029(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.989(9)^\circ$, $\beta = 82.369(8)^\circ$, $\gamma = 84.054(9)^\circ$, $V = 2393.9(3) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0514$, $wR_2 = 0.1453$. Beide Verbindungen sind isoretikulär zu Zn-CAU-5 und weisen ebenfalls interpenetrierende Netzwerke auf. Aufgrund der längeren bzw. weniger voluminösen Linkermoleküle ergaben Berechnungen, dass beide Verbindungen größere, freie Porenvolumina haben sollten ($[Zn_2(BPDC)_2(AzBIPY)]$: $V_{Mik.} = 0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$, $[Zn_2(CCA)_2(AzBIPY)]$: $V_{Mik.} = 0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ und Zn-CAU-5: $V_{Mik.} = 0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$). Aufgrund ihrer Instabilität gegenüber Luft konnte keine weitere Charakterisierung durchgeführt werden. Somit konnte keine Aussage über das Schaltverhalten getätigt werden.

4. $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$

Unter Verwendung von Zn^{2+} -Ionen, 4,4'-Bipyridin (BIPY) und 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol (H_4TCPB) konnte die kristalline, poröse Verbindung $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$ synthetisiert werden. Im Vergleich zur literaturbekannten Verbindung $[Zn_2(TCPB)(BIPY) \cdot 2 DMF]$ wurden mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse und Röntgenpulverbeugung Hinweise

darauf gefunden, dass die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/n$ und nicht in der Raumgruppe $P2_1$ kristallisiert.

Für $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$ konnte mittels TG/DTA Untersuchung eine Stabilität bis 350 °C beobachtet werden und die Auswertung der N_2 Sorptionsmessungen bei 77 K ergab eine spezifische Oberfläche von 824 m²/g und ein Mikroporenvolumen (bei $p/p_0 = 0.5$) von 0.33 cm³/g.

5. Partieller und vollständiger Austausch von BIPY gegen AzBIPY

Der partielle und vollständige Austausch von BIPY gegen 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin (AzBIPY) in $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$ wurde für die molaren Verhältnisse 3:1, 2:1, 1:1 und 0:1 (BIPY : AzBIPY) untersucht. Die Ergebnisse der Raman- und N_2 Sorptionsmessungen deuten darauf hin, dass in den Proben mit den Verhältnissen 1:1 und 0:1 (BIPY : AzBIPY) AzBIPY partiell bzw. in Fehlstellen eingebaut wurde.

Mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte die Verbindungen mit einem molaren Verhältnis von 1:1 BIPY : AzBIPY ein partiell reversibles Schaltverhalten der Azophenylgruppen beobachtet werden.

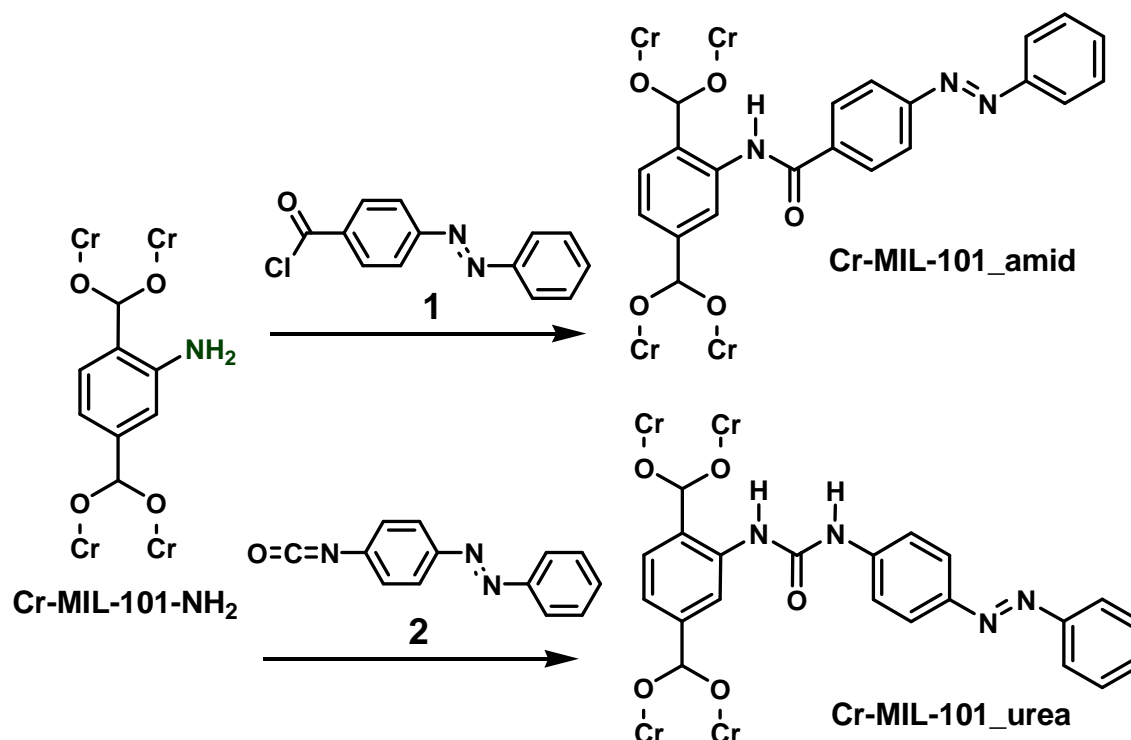
6. $[Zn_2(TCPB)(AzBIPY)(OCH_3)]$.

Die Verwendung von Methanol anstelle von DMF führte zu orangen Einkristallen mit der Zusammensetzung $[Zn_2(TCPB)(AzBIPY)(OCH_3)]$. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern: $a = 10.816(7) \text{ \AA}$, $b = 15.465(10) \text{ \AA}$, $c = 15.465(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.21(8)^\circ$, $\beta = 90.17(8)^\circ$, $\gamma = 105.93(8)^\circ$, $V = 2292.7(3) \text{ \AA}^3$ aus. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Zn^{2+} -Ionen, ein $TCPB^{4-}$ - ein AzBIPY-Molekül und ein $^-OCH_3$ -Ion. Die ZnO_4 -Polyeder sind mit jeweils einem ZnO_4N -Polyeder verknüpft, wodurch sich tetramere Baueinheiten ergeben, die über die Tetracarboxylat-Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Durch diese Anordnung bilden sich eindimensionale Kanäle, in denen sich die AzBIPY-Moleküle befinden.

Aufgrund der geringen Stabilität der Kristalle konnten keine weiteren Charakterisierungen durchgeführt werden und daher kann keine Aussage über die möglichen Schalteigenschaften getroffen werden.

3. Post-synthetische Modifizierung von MOFs mit funktionellen Gruppen

Im dritten Teil der Arbeit wurde die post-synthetische Modifizierung von Cr-MIL-101-NH₂ mit *p*-Phenylazobenzoylchlorid (**1**) und 4-(Phenylazo)phenylisocyanat (**2**) untersucht.



Zunächst wurde Cr-MIL-101-NO₂ unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert und anschließend wurden die Nitrogruppen mit Hilfe von Zinnchlorid zu Aminogruppen reduziert. Das erhaltene Cr-MIL-101-NH₂ wurde mittels Röntgenpulverbeugung, N₂ Sorptionsmessungen und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Umsetzung mit **1** und **2** erfolgte in einem Mikrowellenofen. Die erhaltenen Verbindungen Cr-MIL-101_amid und Cr-MIL-101_urea wurden ebenfalls mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung, N₂ Sorptionsmessungen und IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme weisen keine zusätzlichen Reflexe auf, lediglich die Intensitäten änderten sich aufgrund der chemischen Modifizierung.

2. Die erfolgreiche Funktionalisierung wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen. In den IR-Spektren der modifizierten MILs weisen die Banden der NH_2 Streckschwingungen und NH_2 Deformationsschwingungen geringere Intensitäten auf. Für Cr-MIL-101_amid treten drei neue, für Amide charakteristische, Banden im IR-Spektrum auf. Im IR-Spektrum von Cr-MIL-101_urea wurden zwei neue, für Harnstoffe charakteristische Banden detektiert.
3. In den NMR-Spektren der extrahierten, modifizierten Aminoterephthalsäuren lassen sich alle Signale eindeutig zuordnen. Auch die Integralintensitäten stimmen mit den erwarteten Werten überein. Dadurch kann erfolgreich die Modifizierung der Aminogruppen zum Amid- bzw. Harnstoffderivat eindeutig bewiesen werden. Es treten zusätzlich die Signale der reinen Aminoterephthalsäure auf, daher ist von einer nicht vollständigen Umsetzung auszugehen.
4. Der Einfluss der funktionellen Gruppe, über die die Azophenylderivate im MIL verankert ist, wurde UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Es konnte partiell reversibles Schaltverhalten sowohl für Cr-MIL-101_amid als auch für Cr-MIL-101_urea nachgewiesen werden. Für Cr-MIL-101_amid wurden stärkere Intensitätsänderungen sowie eine größere Reversibilität der *cis/trans* Isomerisierung in den UV/Vis-Spektren beobachtet.
5. Weiterhin wurde der Einfluss der „Schalterdichte“ auf die Schalteigenschaften untersucht. Hierfür wurde das Verhältnis der eingesetzten Farbstoffe in Bezug auf die freien Aminogruppen im MIL variiert. Anhand der durchgeführten UV/Vis-Schaltextperimente konnte kein Einfluss der Schalterdichte nachgewiesen werden. Sobald der Farbstoff im Überschuss eingesetzt wurde, wurden sowohl für Cr-MIL-101_amid als auch für Cr-MIL-101_urea die stärksten Intensitätsänderungen in den UV/Vis-Spektren beobachtet.

6. Anhand von Methansorptionsmessungen bei 298 K konnte der Einfluss der *cis/trans* Isomerisierung auf die maximal adsorbierte Gasmenge nachgewiesen werden. Nachdem die Proben unter Vakuum mit UV-Licht belichtet wurden, nahm die adsorbierte Menge an Methan zu. Die Belichtung mit sichtbarem Licht führte anschließend zu einer geringeren Aufnahme an Methan. Da dieses Experiment mehrfach durchgeführt wurde und jeweils eine partiell reversible Änderung beobachtet werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppen im MIL die Sorptionseigenschaften reversibel beeinflussen kann.

6 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Metall-organische Gerüstverbindungen hervorragend für die Einbringung photoschaltbarer Azofunktionalitäten eignen. Die Verbesserung der Schalteigenschaften der azofunktionalisierten MOFs könnte in Zukunft durch die Synthese und Charakterisierung nicht interpenetrierender Strukturen bzw. Verbindungen mit großen Porenvolumina erreicht werden. Aufgrund der dadurch erhaltenen großen Hohlräume in den Strukturen, könnte ausgeschlossen werden, dass die *cis/trans* Isomerisierung der eingebrachten Azogruppen sterisch gehindert wird. Interpenetration könnte auf unterschiedliche Weise verhindert werden: Durch Verwendung voluminöser Linkermoleküle oder durch Änderung der Synthesemethode. Die „Reduktion“ von dreifach auf zweifach interpenetrierende Netzwerke konnten wir unter Verwendung des im Gegensatz zu 4,4'-Bipyridin voluminöseren 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridins zeigen. Die Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{BIPY})]$ weist eine dreifach interpenetrierende Struktur auf. Im Vergleich dazu findet man im CAU-5 $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ nur zweifach interpenetrierende Netzwerke. Die vollständige Unterdrückung der interpenetrierenden Netzwerke könnte durch eine Modifizierung der Naphthalindicarbonsäure erfolgen. Hierfür würden sich Sulfon-, Nitro- oder Methylgruppen als Seitengruppen anbieten (Abb. 6.1).

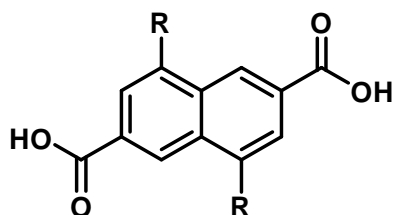


Abb. 6.1 Modifizierte 2,6-Naphthalindicarbonsäure. R = -SO₃, -NO₂ oder -CH₃.

Durch die Verwendung von modifizierten Tetracarbonsäuren könnte ebenfalls die Entstehung von interpenetrierenden Netzwerken unterdrückt werden. Wird 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol in Kombination mit 3-Azo-phenyl-4,4'-bipyridin zum Aufbau neuer MOFs verwendet, könnte der sterische

Anspruch der Tetracarbonsäure zu einer nicht interpenetrienden Struktur führen (Abb. 6.2.).

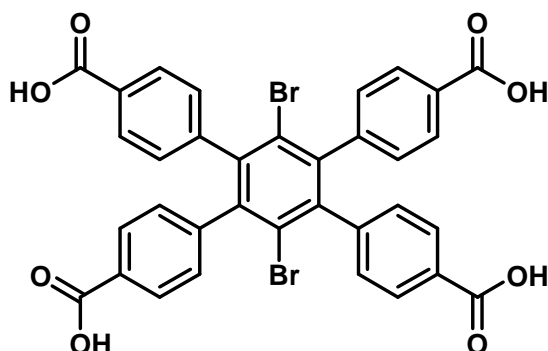


Abb. 6.2 1,4-Dibromo-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol

Weiterhin scheinen elektronische Einflüsse einen großen Einfluss auf die Effizienz der *cis/trans* Isomerisierung zu haben. Um dieses Gebiet systematisch zu untersuchen, sollte die Azogruppe über unterschiedliche funktionelle Gruppen an das MOF-Gerüst kovalent gebunden werden. Hierfür eignet sich die post-synthetische Modifizierung geeigneter anorganisch-organischer Hybridverbindungen. Es könnte unter anderem ein MOF, der aus Hydroxyterephthalsäure aufgebaut ist, mit *para*-Bromazobenzol unter Bildung einer Ethergruppe umgesetzt werden (Abb. 6.3).

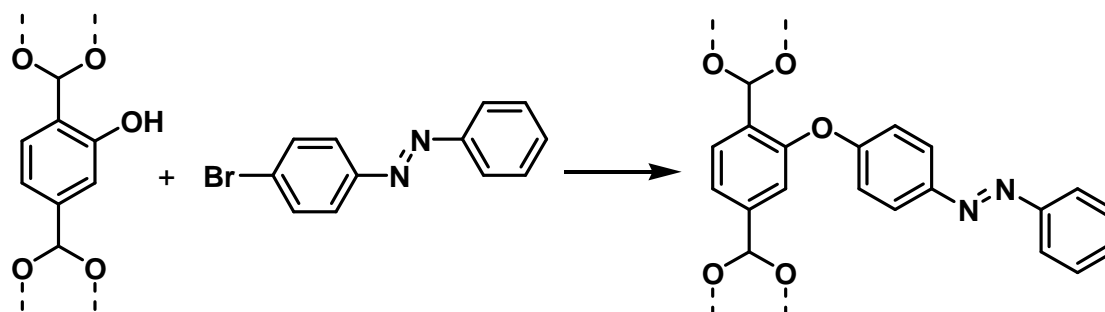


Abb. 6.3 Mögliche post-synthetische Modifizierung eines aus Hydroxyterephthalsäure aufgebauten MOFs mit *para*-Bromazobenzol.

Eine weitere Möglichkeit wäre die post-synthetische Modifizierung von *para*-Hydroxyazobenzol mit einem MOF, der aus Brommethylterephthalsäure aufgebaut ist. Die Umsetzung würde durch eine nucleophile Substitutionsreaktion ablaufen (Abb. 6.4).

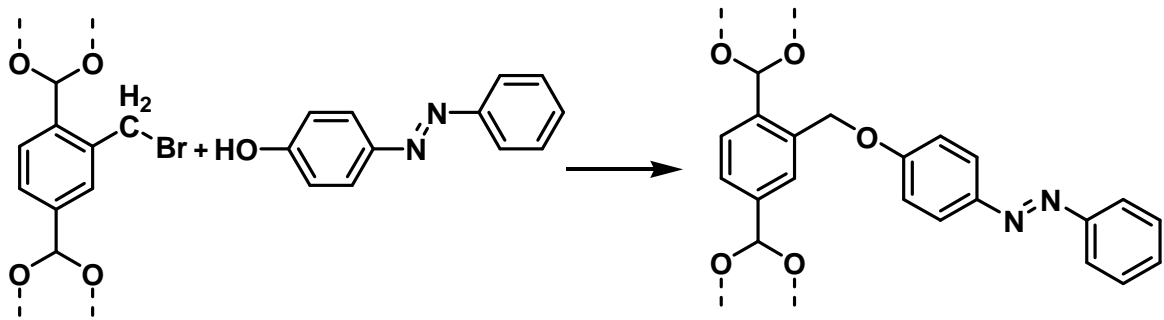


Abb. 6.4 Mögliche post-synthetische Modifizierung eines aus Brommethylterephthalsäure aufgebauten MOFs mit *para*-Hydroxyazobenzol.

Eine andere Möglichkeit der Funktionalisierung könnte unter Verwendung eines MOFs erfolgen, in dem Sulfonsäuregruppen in die Poren ragen. Die Sulfonsäure müsste in-situ zur Chlorsulfonsäure umgesetzt werden, damit diese mit 4-Aminoazobenzol zum Sulfonsäureamid reagieren kann (Abb. 6.5).

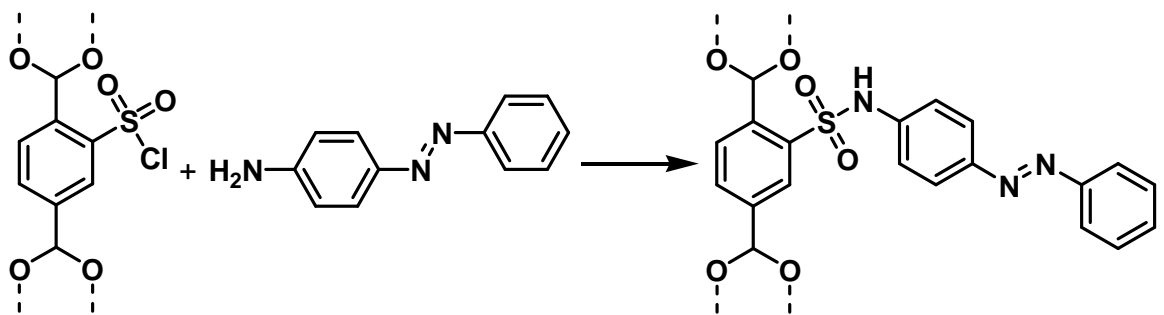


Abb. 6.5 Mögliche post-synthetische Modifizierung eines MOFs, in die Chlorsulfonsäure in die Poren ragt, mit *para*-Aminoazobenzol zum entsprechenden Sulfonsäureamid.

Um den Einfluss des MOF-Gerüsts auf die Azogruppe zu verringern, könnten auch „Abstandshalter“ eingebracht werden. Hierfür müsste das Azobenzol entweder mit einer Alkylkette oder einem weiteren Phenylring in *para*-Stellung funktionalisiert werden, die am Ende eine funktionelle Gruppe trägt (Abb. 6.6).



Abb. 6.6 Mögliche Azobenzolderivate zur post-synthetischen Modifizierung geeigneter MOFs.

Zusätzlich sollte die *cis/trans* Isomerisierung der Azogruppen innerhalb der MOF-Strukturen auf ihre „Funktion durch Schalten“ hin untersucht werden. Es wurden in dieser Arbeit bereits erste Einflüsse der *cis/trans* Isomerisierung auf die Sorptionseigenschaften präsentiert. Allerdings sollten sowohl andere Gase (z.B. CO₂ oder H₂) als auch Dämpfe (EtOH, MeOH, Aceton) bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen werden. Hierbei könnten nicht nur die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Gase und Dämpfe, sondern auch die Messtemperaturen einen Einfluss auf die Adsorption haben.

Es wäre außerdem interessant, Sorptionsexperimente gekoppelt mit Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen (z. B. am BESSY in Berlin) durchzuführen. Hierdurch könnte der genaue Einfluss der strukturellen Änderung auf die Sorptionseigenschaften gezeigt werden.

Neben den Gassorptionsmessungen könnten auch fest-flüssig Experimente durchgeführt werden. Hierbei würden die Änderungen der hydrophoben (*trans*-Isomer) bzw. hydrophilen (*cis*-Isomer) Oberflächen innerhalb des MOFs ausgenutzt werden. Je nach vorliegendem Isomer würden mehr hydrophobe bzw. hydrophile Moleküle adsorbiert. Nach dem Belichten würden die adsorbierten Moleküle dann gezielt freigesetzt werden können.

Die Synthese von MOFs mit photoschaltbaren Linkermolekülen auf Oberflächen könnte für die Anwendung als Sensormaterialien geeignet sein. Hierzu wären nur geringe Mengen an Linkermolekül nötig, um den MOF auf Gold- oder Siliciumoberflächen, die mit geeigneten SAMs (= selbstorganisierte Monoschicht) beschichtet sind, aufwachsen zu lassen. Die Bestrahlung mit Licht müsste ausreichen, um alle Azogruppen innerhalb des MOFs zu isomerisieren, wodurch aussagekräftige Änderungen der Polarität bzw. des Platzbedarfs registriert würden. Ein solches System könnte dann zur Gastrennung oder –speicherung verwendet werden.

Neben den Azobenzolderivaten könnten auch andere photoschaltbare Moleküle in MOFs eingebracht werden. Spiropyrane können, je nach Verwendung des eingestrahlten Lichts, in einer geschlossenen, dreidimensionalen oder in einer offenen, planaren Struktur vorliegen (Abb. 6.7).

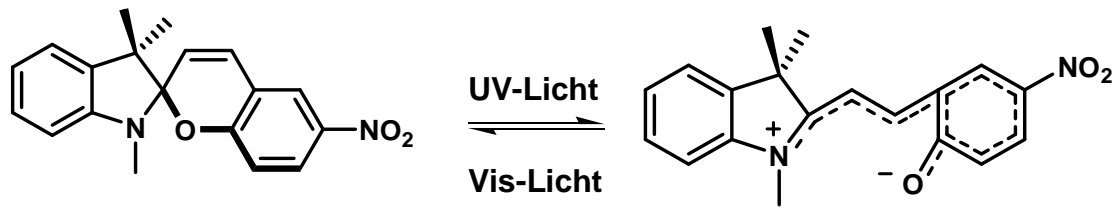


Abb. 6.7 Spiropyrane können je nach verwendetem Licht als geschlossenes, farbloses Isomer (SP, links) oder als offenes, farbiges Isomer (MC, rechts) vorliegen.

Das geschlossene Spiropyran (SP) ist farblos, das offene, geladene Merocyanin (MC) ist farbig. Daher können die beiden Isomere mit bloßem Auge unterschieden werden. Würden die Isomere in einen farblosen MOF eingebracht werden, könnte mit bloßem Auge festgestellt werden, welches Isomer vorliegt. Diese Eigenschaft könnte die Sorptionsuntersuchungen vereinfachen.

Literatur

- [1] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249.
- [2] K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6834.
- [3] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
- [4] S. Horike, M. Dincă, K. Tamaki, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854.
- [5] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838.
- [6] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- [7] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832.
- [8] Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2009**, 1025.
- [9] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- [10] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4966.
- [11] J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 38.
- [12] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [13] Y.-S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2131.
- [14] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
- [15] K. M. L. Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14261.
- [16] J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376.
- [17] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [18] A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3791.
- [19] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [20] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846.
- [21] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518.
- [22] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284.
- [23] S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 32.
- [24] S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970.

-
- [25] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057.
- [26] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4699.
- [27] K. K. Tanabe, Seth M. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7424.
- [28] M. J. Ingleson, J. Perez Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 2680.
- [29] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4212.
- [30] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre, N. Stock, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2838.
- [31] M. Kim, S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 729.
- [32] M. H. Mir, L. L. Koh, G. K. Tan, J. J. Vittal, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 390.
- [33] D. Liu, Z.-G. Ren, H.-X. Li, J.-P. Lang, N.-Y. Li, B. F. Abrahams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4767.
- [34] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 806.
- [35] R. Medishetty, L. L. Koh, G. K. Kole, J. J. Vittal, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10949.
- [36] K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9730.
- [37] H. Sato, R. Matsuda, K. Sugimoto, M. Takata, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 661.
- [38] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [39] K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, W. J. Ebenezer, A. C. Jones, *J. Photochem. Photobiol.* **2003**, *154*, 179.
- [40] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *47*, 603.
- [41] H. Musterroph, R. Haessner, J. Epperlein, *J. Prakt. Chem.* **1984**, *326*, 259.
- [42] J. I. Anzai, T. Osa, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4039.
- [43] T. Nakagama, K. Hirasawa, K. Uchiyama, T. Hobo, *Anal. Sci.* **2011**, *17*, 119.
- [44] G. S. Hartley, R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* **1939**, 531.
- [45] J. G. Victor, J. M. Torkelson, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2241.
- [46] C. Schomburg, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Zeolites* **1996**, *17*, 232.
- [47] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1731.
- [48] T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* **2007**, *23*, 11417.
- [49] S. Angelos, E. Choi, F. Vögtle, L. De Cola, J. I. Zink, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6589.

-
- [50] K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 567.
- [51] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 160.
- [52] K. Weh, M. Noack, R. Ruhmann, K. Hoffmann, P. Toussaint, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, *70*, 718.
- [53] K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K.-P. Schröder, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 15.
- [54] H. Matsuoka, T. Nakagama, T. Hobo, *J. High Resol. Chromatogr.* **1998**, *21*, 25.
- [55] J. Park, D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 99.
- [56] N. Yanai, T. Uemura, M. Inoue, R. Matsuda, T. Fukushima, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4501.
- [57] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1997**.
- [58] STOE & Cie GmbH Darmstadt, WinXPOW Version 2.11.
- [59] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS Crystallographic System, Siemens, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1992**.
- [60] STOE & Cie GmbH Darmstadt, XStep 32 Version 1.05b.
- [61] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht Universität, Utrecht, Niederlande, **2005**.
- [62] X-Red Version 1.11/1.31, STOE & Cie GmbH Darmstadt, Germany, **2008**.
- [63] X-SAPE Version 1.06/2.07, STOE & Cie GmbH Darmstadt, Germany, **2008**.
- [64] X-Area Version 1.44, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2008**.
- [65] K. Brandenburg, Diamond Version 3.2f, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **1997-2010**.
- [66] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, EX-PO2009, Version 1.19.10.
- [67] A. A. Coelho, TOPAS-Academic Version 4.1, Brisbane, Australien, **2007**.
- [68] H. Kirschner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 4. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1990**.
- [69] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [70] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [71] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [72] D. Louër, M. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 271.
- [73] A. Boulton, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987.

-
- [74] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724.
- [75] R. Allmann, Röntgenpulverdiffraktometrie, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2003**.
- [76] H. Haken, H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [77] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**.
- [78] W. Bechmann, J. Schmidt, *Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden*, 1. Aufl. Teubner, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, **2000**.
- [79] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse in der Bio- und Prozessanalytik*, 1. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2007**.
- [80] K.S.W. Sing, *Pure&Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [81] W. Ewald, *Dissertation*, CAU Kiel, **1995**.
- [82] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1. Aufl., Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, **1997**.
- [83] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [84] J. Rouquerol, P. Llewellyna, F. Rouquerol, *Studies in surface science and catalysis* **2007**, *160*, 49.
- [85] J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi, M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 345.
- [86] P. Klobes, K. Meyer, R. G. Munro, *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*, National Institute of Standards and Technology, Washington, DC, USA, **2006**.
- [87] A. Rabenau, *Angew. Chem*, **1985**, *97*, 1017.
- [88] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter GmbH & Co., Berlin, **2003**.
- [89] E. Müller, *Neuere Anschauungen der organischen Chemie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin **1957**.
- [90] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.
- [91] M. Tsuda, K. Kuratani, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1964**, *37*, 1284.
- [92] Reprinted (adapted) with permission from G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc* **1958**, *80*, 3528. Copyright 2012 American Chemical Society.
- [93] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc* **1958**, *80*, 3528.
- [94] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481.
- [95] H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248.

-
- [96] H. Knoll, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2. Aufl. CRC Taylor & Francis Group, USA, **2003**.
- [97] R. S. H. Liu, A. E. Asato, *Proc. Nati. Acad. Sci.* **1985**, *82*, 259.
- [98] R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4537.
- [99] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 489.
- [100] V. Zeleňák, Z. Vargová, M. Almáši, A. Zeleňáková, J. Kuchár, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 354.
- [101] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843.
- [102] Y. Han, X. Li, C. Ma, Z. Shen, Y. Song, X. You, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10781.
- [103] C. Volkringer, T. Loiseau, T. Devic, G. Férey, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekkel, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 3225.
- [104] Z.-F. Chen, Z.-L. Zhang, Y.-H. Tan, Y.-Z. Tang, H.-K. Fun, Z.-Y. Zhou, B. F. Abrahams, H. Liang, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 217.
- [105] B. Chen, S. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8490.
- [106] H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11650.
- [107] Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B. F. Abrahams, X.-Z. You, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2453.
- [108] L. Zhang, C. Lu, S. Chen, F. Yu, X. Li, J. Tan, X. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 143.
- [109] Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. Ch. Kravtsov, R. Luebcke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3278.
- [110] J. P. S. Mowat, S. R. Miller, A. M. Z. Slawin, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 322.
- [111] M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1288.
- [112] T. K. Maji, K. Uemura, H.-C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3331-3334, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3269.
- [113] S. Noro, S. Kitagawa, T. Nakamura, T. Wada, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3960.
- [114] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762.
- [115] R. Szostak, *Molecular Sieves*, 2. Aufl., Blackie Academic & Professional, London, UK, **1998**.

-
- [116] T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5963.
- [117] T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5972.
- [118] L. Puppe, W. Büchner, *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 192.
- [119] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*, 117.
- [120] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- [121] D. Farrusseng, *Metal-Organic Frameworks*, 1. Aufl., Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**.
- [122] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207.
- [123] Y.-S. Bae, O.K. Farha, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Chem. Commun.* **2008**, 4135.
- [124] M. Xue, S. Ma, Z. Jin, R. M. Schaffino, G.-S. Zhu, E.B. Lobkovsky, S.-L. Qiu, B. Chen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6825.
- [125] H. R. Moon, N. Kobayashi, M. Paik Suh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8672.
- [126] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, *283*, 1148.
- [127] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- [128] S. Galli, N. Masciocchi, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, F. J.López-Garzón, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1664.
- [129] S. Achmann, G. Hagen, M. Hämmerle, I. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 275.
- [130] Y. Li, R. T. Yang, *Langmuir* **2007**, *23*, 12937.
- [131] J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6010.
- [132] S. K. Ghosh, J.-P. Zhang, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7965.
- [133] M. I. H. Mohideen, B. Xiao, P.S. Wheatley, A. C. McKinlay, Y. Li, A. M. Z. Slawin, D. W. Aldous, N. F. Cessford, T. Düren, X. Zhao, R. Gill, K. M. Thomas, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, R. E. Morris, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 304.
- [134] Strukturdaten wurden dem cif-file der Verbindung STAM-1 entnommen: M. I. H. Mohideen, B. Xiao, P.S. Wheatley, A. C. McKinlay, Y. Li, A. M. Z. Slawin, D. W. Aldous, N. F. Cessford, T. Düren, X. Zhao, R. Gill, K. M. Thomas, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, R. E. Morris, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 304.
- [135] Strukturdaten wurden dem CCDC-Datenbankeintrag CCDC-800070 entnommen.
- [136] S. Wang, L. Li, J. Zhang, X. Yuan, C.-Y. Su, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7098.

-
- [137] S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 487.
- [138] S. Yang, S. K. Callear, A. J. Ramirez-Cuesta, W. I. F. David, J. Sun, A. J. Blake, N. R. Champness, M. Schröder, *Faraday Discuss.* **2011**, *151*, 19.
- [139] Strukturdaten wurden den CCDC-Datenbankeinträgen CCDC-712920 und CCDC-712921 entnommen.
- [140] D. Balasubramaniam, S. Subramani, C. Kumar, *Nature* **1975**, *254*, 252.
- [141] H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Komizu, E. Manda, H. Niino, A. Yabe, Y. Kawabata, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3080.
- [142] Y. Okahata, H. Lim. S. Hachiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 989.
- [143] K. Weh, M. Noack, I. Sieber, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 27.
- [144] Reprinted (adapted) with permission from N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1731.. Copyright 2012 John Wiley and Sons.
- [145] Reprinted (adapted) with permission from T. Tanaka, H. Ogino, M. Iwamoto, *Langmuir* **2007**, *23*, 11417. Copyright 2012 American Chemical Society.
- [146] J. Lu, E. Choi, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Small* **2008**, *4*, 421.
- [147] M. Fujiwara, M. Akiyama, M. Hata, K. Shiokawa, R. Nomura, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1671.
- [148] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695.
- [149] Strukturdaten wurden dem CCDC-Datenbankeintrag CCDC-112954 entnommen.
- [150] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **2005**, *309*, 2040.
- [151] Strukturdaten wurden dem cif-file der Verbindung Al-MIL-100 entnommen: C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695.
- [152] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304.
- [153] Y. Li, R. T. Yang, *AIChE J.* **2008**, *54*, 269.
- [154] Q. M. Wang, D. Shen, M. Bülow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217.
- [155] P. Long, H. Wu, Q. Zhao, Y. Wang, J. Dong, J. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 489.
- [156] X. Lin, N. R. Champness, M. Schröder, *Top Curr Chem* **2010**, *293*, 35.

-
- [157] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung, G. Férey, *Langmuir* **2008**, *24*, 7245.
- [158] K.-S. Cheon, R. A. Cox, S.-R. Keum, E. Buncel, *Perkin. Trans 2* **1998**, *5*, 1231.
- [159] C. Bornholdt, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [160] E. V. Brown, G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 621.
- [161] C. Bornholdt, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2005**.
- [162] Materials Studio Version 4.3.0.0., Accelrys Software Inc., San Diego, **2008**
- [163] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217.
- [164] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/zaac.201200048.
- [165] H. Chun, N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 3521.
- [166] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zache, R. A. Fischer, C. Wöll, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 481.
- [167] O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10223.
- [168] O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166.
- [169] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866.
- [170] O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 950.
- [171] Strukturdaten wurden dem cif-file der Verbindung [Zn₂(TCPB)(BIPY) · 2 DMF] entnommen: O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 950.
- [172] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2012**, DOI: 10.1039/c2dt30672g.

7 Anhang

7.1 Verwendete Chemikalien

In Tab. 7.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien aufgeführt. Alle weiteren Chemikalien, die verwendet wurden, sind in den jeweiligen Publikationen angegeben.

Tab. 7.1 Liste der verwendeten Chemikalien.

| Chemikalie | CAS-Nummer | Firma |
|---|------------|---------------|
| 3-Aminopyridin $\geq 98\%$ | 462-08-8 | Fluka |
| 4-Aminopyridin $\geq 98\%$ | 504-24-5 | Acros |
| 4,4'-Bipyridin | 553-26-4 | ABCR |
| 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol | 71-52-98 | Sigma Aldrich |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ | 7784-27-2 | Merck |
| Chloroform | 67-66-3 | ABCR |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ reinst $\geq 99\%$ | 7758-99-8 | Grüssing |
| Cyclohexan reinst | 110-82-7 | ABCR |
| Dimehtylformamid | 68-12-2 | ABCR |
| Essigester | 141-78-6 | Merck |
| Ethanol absolut zur Analyse | 64-17-5 | Roth |
| Magnesiumsulfat $\geq 99\%$ | 7487-88-9 | Grüssing |
| Nitrosobenzol $\geq 97.5\%$ | 586-96-9 | Fluka |
| Pyridin $\geq 99\%$ | 110-86-1 | Acros |
| Salpetersäure | 7697-37-2 | Merck |
| Tetra-methylammoniumhydroxidlösung (25 wt. %) | 75-59-2 | Aldrich |
| Toluol reinst | 108-88-3 | Merck |
| Trimisinsäure $\geq 98\%$ | 554-95-0 | ABCR |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 10196-18-6 | Sigma Aldrich |

7.2 Adsorption von Farbstoffen in porösen Wirtmaterialien

7.2.1 Synthese der Wirtmaterialien

HKUST-1

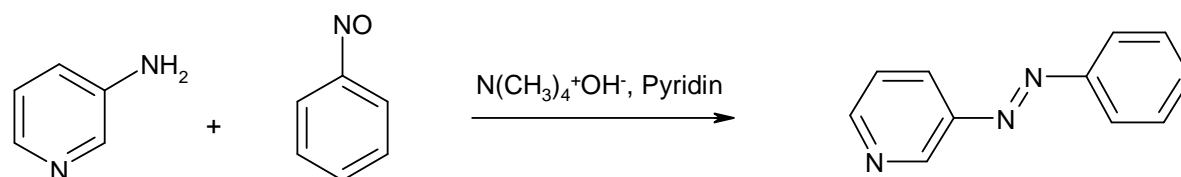
Eine Mischung von 674 mg (2.70 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (674 mg) in 9 mL H_2O wurde in einem 23 mL Tefloneinsatz mit einer Mischung aus 315 mg (1.60 mmol) Trimesinsäure in 9 mL EtOH vermischt und kurz gerührt. Anschließend wurde der Tefloneinsatz verschlossen und in einen Stahlautoklaven überführt und fest verschlossen. Der Autoklave wurde in einen Ofen überführt, der innerhalb einer Stunde auf 120 °C erwärmt wurde. Anschließend wurde die Temperatur für 12 h gehalten und innerhalb von fünf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein türkiser Feststoff wurde erhalten, der mit H_2O und EtOH gewaschen und anschließend getrocknet wurde.

AI-MIL-100

Eine Mischung von 2.3 g (6.13 mmol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 1.04 g (5.25 mmol) Trimesinsäure, 3.50 mL 2 M HNO_3 und 31.17 mL Wasser wurden in einen 100 mL Tefloneinsatz eingewogen. Der Tefloneinsatz wurde in einen Stahlautoklaven überführt, fest verschlossen und im vorgeheizten Ofen bei 210 °C für drei Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. Das hellgelbe Produkt wurde abfiltriert und anschließend mit DMF und EtOH in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert.

7.2.2 Synthese der Farbstoffe

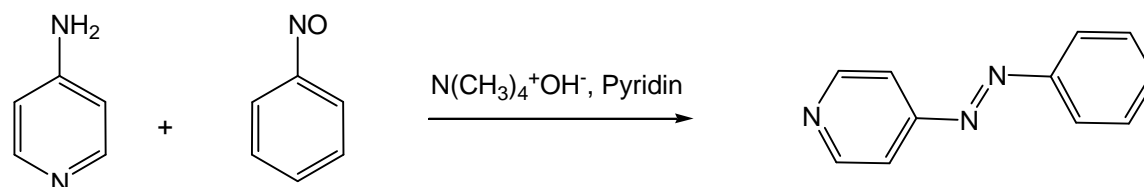
3-Phenylazopyridin^[1,2]



2.00 g (21.2 mmol) 3-Aminopyridin, 57.0 mL (156 mmol) einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxidlösung und 25 mL Pyridin wurden auf 80 °C erhitzt. Innerhalb von 45 min wurden 3.00 g (28.0 mmol) Nitrosobenzol, gelöst in 50 mL Pyridin), zuge tropft. Nach 30 min wurde die Lösung abgekühlt und einmal mit 100 mL und dreimal mit 50 mL Toluol extrahiert.

Die vereinigten org. Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan:Essigester = 1:1 ($R_f = 0.56$) gereinigt.

4-Phenylazopyridin^[3,4]



57.0 mL (156 mmol) einer 25 proz. wässr. Tetramethylammoniumhydroxidlösung, 25 mL Pyridin und 2.00 g (21.2 mmol) 4-Aminopyridin wurden auf 80 °C erhitzt. Innerhalb von 45 min wurden 3.00 g (28.0 mmol) Nitrosobenzol in 50 mL Pyridin zuge tropft und weitere 30 min erhitzt. Die wässr. Lösung wurde zweimal mit je 100 mL und zweimal mit 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan: Essigester = 1 : 1, $R_f = 0.47$).

- [1] K.-S. Cheon, R. A. Cox, S.-R. Keum, E. Buncel, *Perkin. Trans 2* **1998**, 5, 1231-1239.
 [2] C. Bornholdt, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
 [3] E. V. Brown, G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 621-627.
 [4] C. Bornholdt, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2005**.

7.2.3 Synthese der Wirt-Gast Systeme

Adsorption aus Lösung M1

Es wurden 100 mg HKUST-1 (0.152 mmol) bzw. Al-MIL-100 (0.177 mmol) in einen Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der Kolben evakuiert und im Ölbad für 3 h bei 120 °C erwärmt. Es wurden für die Imprägnierung von HKUST-1 27.7 mg AZB bzw. 27.8 mg 3-PAP/4-PAP (0.152 mmol) jeweils in ein Schnappdeckelgläschen eingewogen. Für die Imprägnierung von Al-MIL-100 wurden 32.2 mg AZB bzw. 32.4 mg 3-PAP/4-PAP (0.177 mmol) eingewogen. Die Farbstoffe wurden einzeln in 2 mL trockenem Chloroform gelöst und anschließend auf eine Spritze aufgezogen. Die Farbstofflösung wurde über ein Septum auf den Wirt gespritzt. Danach wurde die Lösung über mehrere Tage gerührt. Die Mischung wurde anschließend abfiltriert und zweimal mit 1 mL Chloroform gewaschen.

Synthese über die Gasphase M2

In der Synthese über die Gasphasen wurden die gleichen molaren Verhältnisse der Ausgangsstoffe eingesetzt wie zur Imprägnierung. Die Wirtverbindungen wurden in Schnappdeckelgläschen eingewogen und über Nacht in einem isothermalen Ofen bei 120 °C aktiviert. Anschließend wurde die Schnappdeckelgläschen in einem Tefloneinsatz platziert und der jeweilige Farbstoff wurde am Rand in den Tefloneinsatz gestreut. Danach wurde der Einsatz verschlossen und in einen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde für zwei Tage bei 140 °C in einem isothermalen Ofen gehalten. Die erhaltenen Wirt-Gast Systeme wurden anschließend aus dem Ofen genommen und nicht weiter aufgearbeitet.

7.2.4 Berechnung der Beladung

Um eine Aussage über die Beladung (Verhältnis von Wirt : Gast) der Wirtverbindungen zu treffen, wurden folgende Überlegungen aufgestellt:

Da beide Wirtverbindungen keinen Stickstoff enthalten, kann die Beladung aus den CHNS-Ergebnissen der Wirt-Gast-Systeme berechnet werden. Der gemessene Massenanteil des Stickstoffs in der CHNS Analyse (V) ergibt sich aus dem Verhältnis der Stickstoffmasse $m(N)$ zur Gesamtmasse M_{ges} des Wirt-Gast-Systems und kann mit folgender Formel ausgedrückt werden (A1):

$$V = \frac{m(N)}{M_{ges}} \quad (A1)$$

V = Massenanteil N aus der CHNS Analyse

$m(N)$ = Masse des Stickstoffs in der Probe

M_{ges} = Gesamtmasse des Wirt-Gast-Systems

Die Gesamtmasse M_{ges} setzt sich aus der Summe der Anteile der Wirtverbindung und des Gasts zusammen (A2):

$$M_{ges} = g \cdot G + w \cdot W \quad (A2)$$

G = molare Masse des Gastes

W = molare Masse des Wirts

$g : w$ = Verhältnis von [Gast] : [Wirt], relative Stoffmenge

Die Masse $m(N)$ ist gegeben durch (A3):

$$m(N) = n_g \cdot g \cdot M(N) \quad (A3)$$

n_g = Anzahl der Stickstoffatome im Gastmolekül

g = relative Stoffmenge des Gastes

$M(N)$ = molare Masse von Stickstoff (14.0067 g/mol)

Werden die Gleichungen A2 und A3 in Gleichung A1 eingesetzt, ergibt sich (A4):

$$V = \frac{m(N)}{M_{ges}} = \frac{n_g \cdot g \cdot M(N)}{g \cdot G + w \cdot W} \quad (A4)$$

Durch Umformungen ergeben sich die Gleichungen A5-A7:

$$g \cdot G + w \cdot W = \frac{n_g \cdot g \cdot M(N)}{V} \quad (A5)$$

$$g \cdot \left(\frac{n_g \cdot M(N)}{V} - G \right) = w \cdot W \quad (A6)$$

$$\frac{g}{w} = \frac{W}{\left(\frac{n_g \cdot M(N)}{V} - G \right)} \quad (A7)$$

Der Kehrwert von A7 ergibt dann die Beladung und entspricht dem Verhältnis von Wirt / Gast (A8):

$$\frac{Wirt}{Farbstoff} = \frac{\left(\frac{n_g \cdot M(N)}{V} - G \right)}{W} \quad (A8)$$

n_g = N Atome im Farbstoffmolekül (AZB = 2, 3-PAP/4-PAP = 3)

$M(N)$ = Molmasse N (14.01 g/mol)

V = Massenanteil N aus der CHNS Analyse

G = Molmasse des Farbstoffs (AZB = 182 g/mol, 3-PAP/4-PAP = 183 g/mol)

W = Molmasse des Wirts (Al-MIL-100 [Al₃O(OH)(H₂O)₂(BTC)₂] = 546 g/mol,
HKUST-1 [Cu₃(BTC)₂] = 605 g/mol)

Die Beladung in mol/g (f) wird durch die folgende Formel erhalten:

$$B = \frac{\frac{Farbstoff}{Wirt}}{W}$$

Weiterhin wurden die Moleküle pro Formeleinheit (F) angegeben, die sich wie folgt berechnen lassen:

$$Moleküle \text{ pro Formeleinheit } (F) = B \cdot W$$

AI-MIL-100

AI-MIL-100 bildet eine MTN analoge Struktur, die in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ kristallisiert. In der Elementarzelle befinden sich 816 Aluminiumatome. Weiterhin befinden sich in einer Elementarzelle 16 kleinere (5^{12}) und 8 größere ($5^{12}6^4$) Käfige, d.h. insgesamt 24 Käfige. Mithilfe dieser Angaben können die adsorbierten Moleküle pro Elementarzelle (h) und pro Käfig (j) berechnet werden:

$$\text{Moleküle pro Elementarzelle (h)} = F \cdot \frac{816}{3}$$

$$\text{Moleküle pro Käfig (j)} = \frac{h}{24}$$

HKUST-1

In der Elementarzelle befinden sich 48 Kupferatome. Die Struktur besitzt 8 zugängliche Käfige, doch in nur 4 Käfigen befinden sich koordinierte Wassermoleküle und auch nur hier passen Azobenzolmoleküle hinein, d.h. es können nur 4 Käfige besetzt werden.

Mithilfe dieser Angaben können die Moleküle pro Elementarzelle (k) und pro Käfig (l) berechnet werden:

$$\text{Moleküle pro Elementarzelle (k)} = F \cdot \frac{48}{3}$$

$$\text{Moleküle pro Käfig (l)} = \frac{k}{4}$$

7.2.5 UV/Vis-Spektren nach der Soxhletextraktion

Alle Wirt-Gast Proben wurden für 24 h mit Chloroform im Soxhlet extrahiert. Nachdem die Proben getrocknet wurden, wurde ein UV/Vis-Spektrum in einer BaSO₄ Matrix aufgenommen (Abb. 7.1, Abb. 7.2).

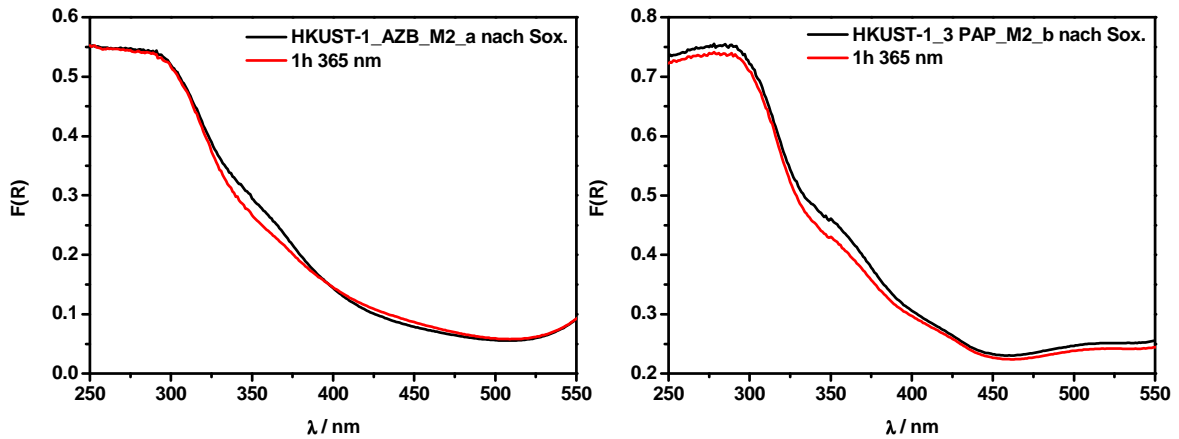


Abb. 7.1 UV/Vis-Spektren nach der Soxhletextraktion von HKUST-1_AZB_M2_a (links) und HKUST-1_3 PAP_M2_b (rechts).

In allen Spektren sind keine ausgeprägten Maxima der $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge zu erkennen. Es herrscht nur eine geringe Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen und den Wirten, sodass mit der Soxhletextraktion alle Farbstoffmoleküle ausgewaschen wurden.

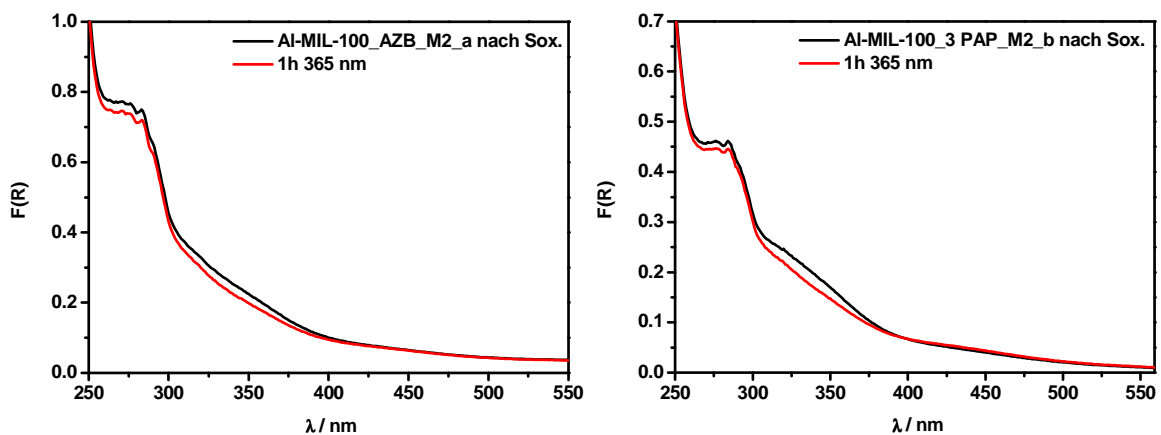


Abb. 7.2 UV/Vis-Spektren nach der Soxhletextraktion von Al-MIL-100_AZB_M2_a (links) und Al-MIL-100_3 PAP_M2_b (rechts).

7.3 Supplementary Material : The First Porous MOF with Photoswitchable Linker Molecules

Supplementary Material

The First Porous MOF with Photoswitchable Linker Molecules

Antje Modrow,^a Dordaneh Zargarani,^b Rainer Herges,^b and Norbert Stock^{a,*}

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

Fax: (+49) 0431-880-1775

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

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

- (1) Synthesis of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine**
- (2) Results of the TG/DTA investigation of CAU-5**
- (3) UV/Vis spectrum of CAU-5**
- (4) XRPD patterns of the synthesis products obtained from the variation of the molar ratio of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine : 4,4'-bipyridine**
- (5) Raman-spectra of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine, naphthalenedicarboxylic acid and CAU-5**
- (6) CO₂ adsorption isotherm of CAU-5**
- (7) Ar adsorption isotherm of CAU-5**
- (8) Results of the multiple switching experiment of CAU-5**
- (9) UV/Vis spectrum of CAU-5, thermal relaxation**

(1) Synthesis of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine

The synthesis of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine was accomplished in a 5 step synthesis procedure. All reaction steps, except the last one were carried out according to the literature (references [1] to [4]).

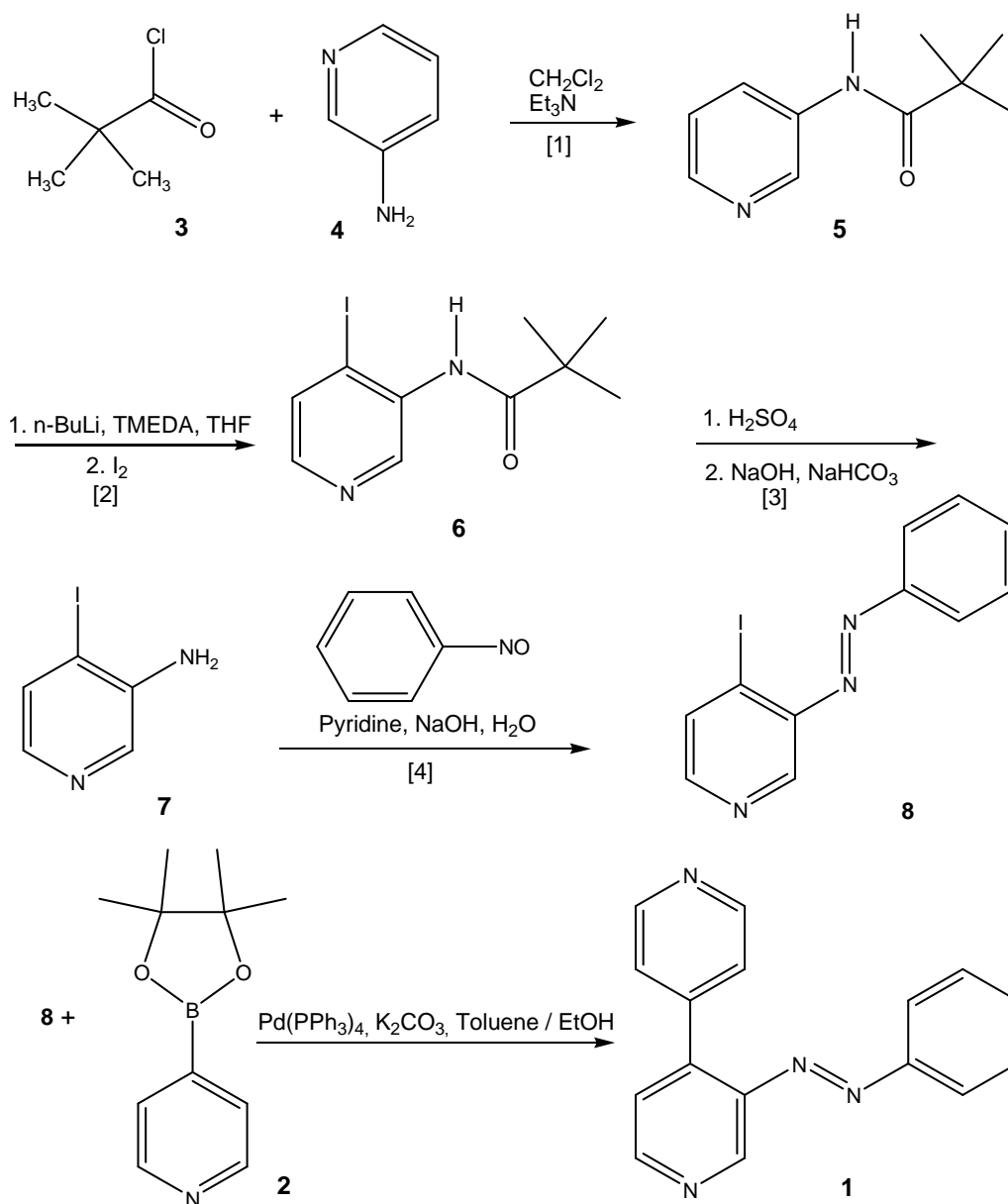


Figure S1. Five-step synthesis of the switchable azobipyridine linker molecule (1). The first four reaction steps were performed according to the literature.

[1] J. A. Turner, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3401.

[2] L. Estel, F. Marsais, G. Quéguiner, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2740.

[3] J. Malm, B. Rehn, A.-B. Hörnfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocyclic Chem.* **1994**, 31, 11.

[4] C. Bornholdt, *Ph. D. Thesis*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.

(2) Results of the TG/DTA investigation of CAU-5

Figure S2 shows the results of the TG/DTA experiment. A total weight loss of 80.6 % is observed between 390 and 510°C. This is due to the decomposition of the network. The final product was identified as ZnO by PXRD and the calculated weight loss (80.1 %) corresponds well with the measured one.

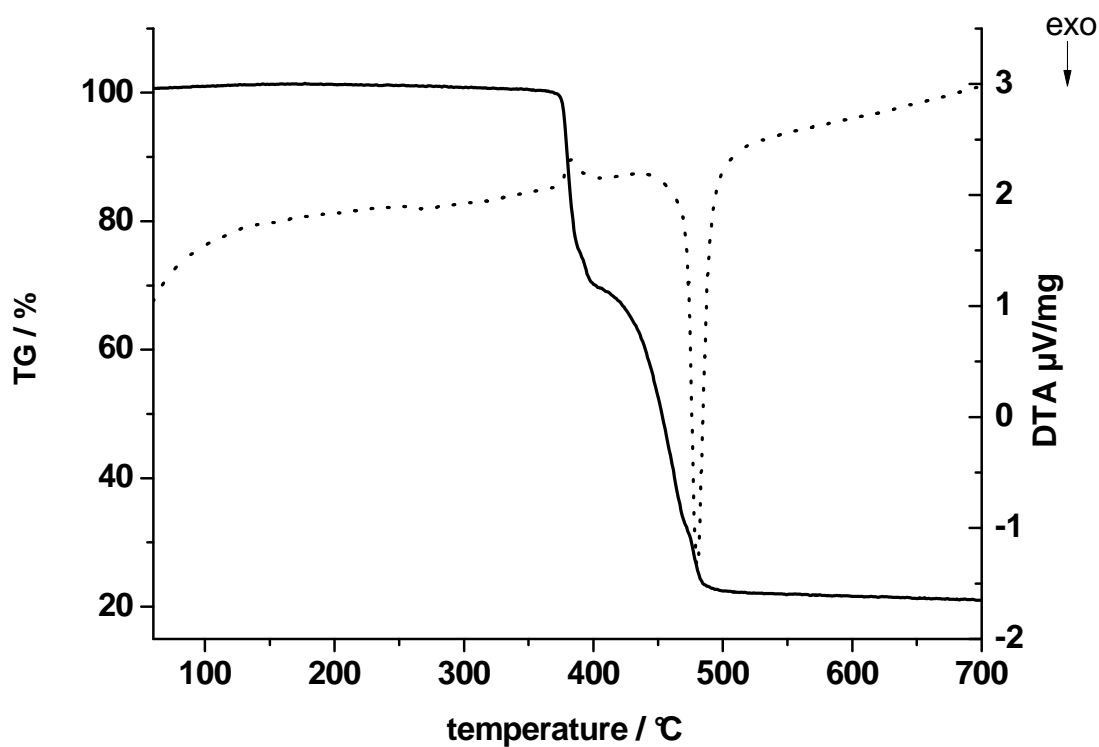


Fig. S2. TG and DTA curve of the thermal decomposition of CAU-5.

(3) UV/Vis spectrum of CAU-5

Figure S3 shows the results of the UV/Vis switching experiment of CAU-5 microcrystals in a BaSO₄ matrix. After an irradiation period of 5 min with UV light ($\lambda = 365$ nm) the blue UV/Vis spectrum was recorded. Another 5 min of irradiation with the same wavelength led to the green UV/Vis spectrum. The red UV/Vis spectrum was recorded after an irradiation period of 15 min. This experiment shows, that after an irradiation period of 15 min with UV light ($\lambda = 365$ nm), the UV/Vis spectrum of CAU-5 in BaSO₄ does not show any further changes. Therefore, 15 min of irradiation was chosen for all switching experiments.

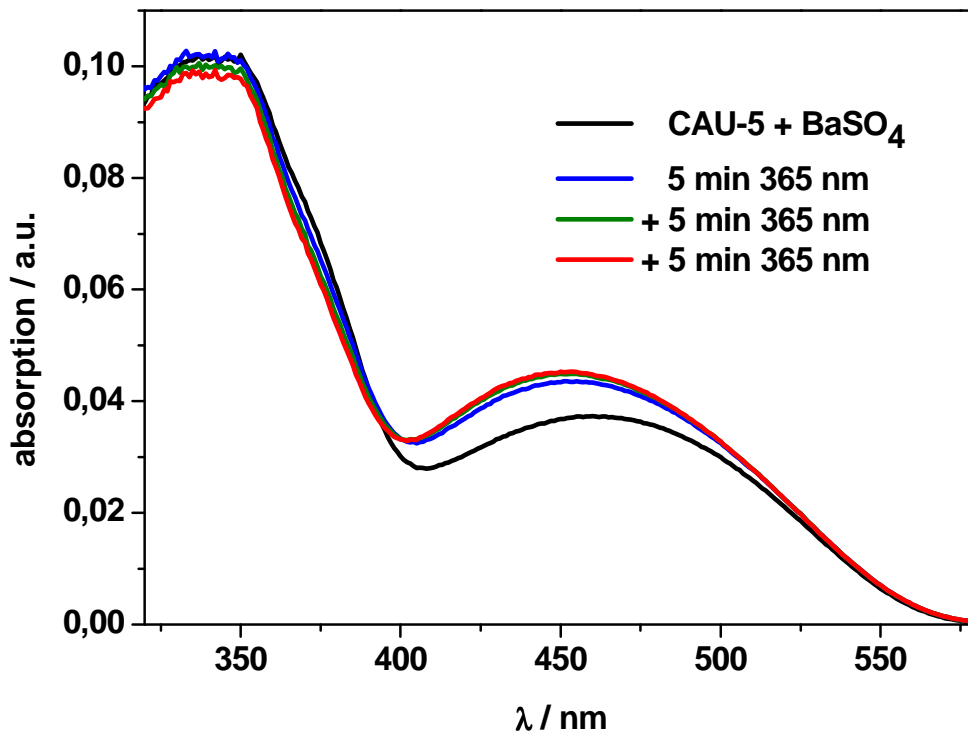


Fig. S3: UV/Vis spectrum of CAU-5 in BaSO₄: after an irradiation period of 15 min no further change is visible.

(4) XRPD patterns of the synthesis products obtained from the variation of the molar ratio of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine : 4,4'-bipyridine

Figure S4 shows the XRPD patterns of the reaction products from the stepwise replacement of 4,4'-bipyridine by **1**. The comparison of the measurements of the mixed ligand systems with the theoretical powder pattern of $\text{Zn}_2(\text{NDC})_2\text{4,4'Bipy}$ (bottom) shows no changes in the reflection positions. The use of pure **1** leads to the new compound CAU-5 (top).

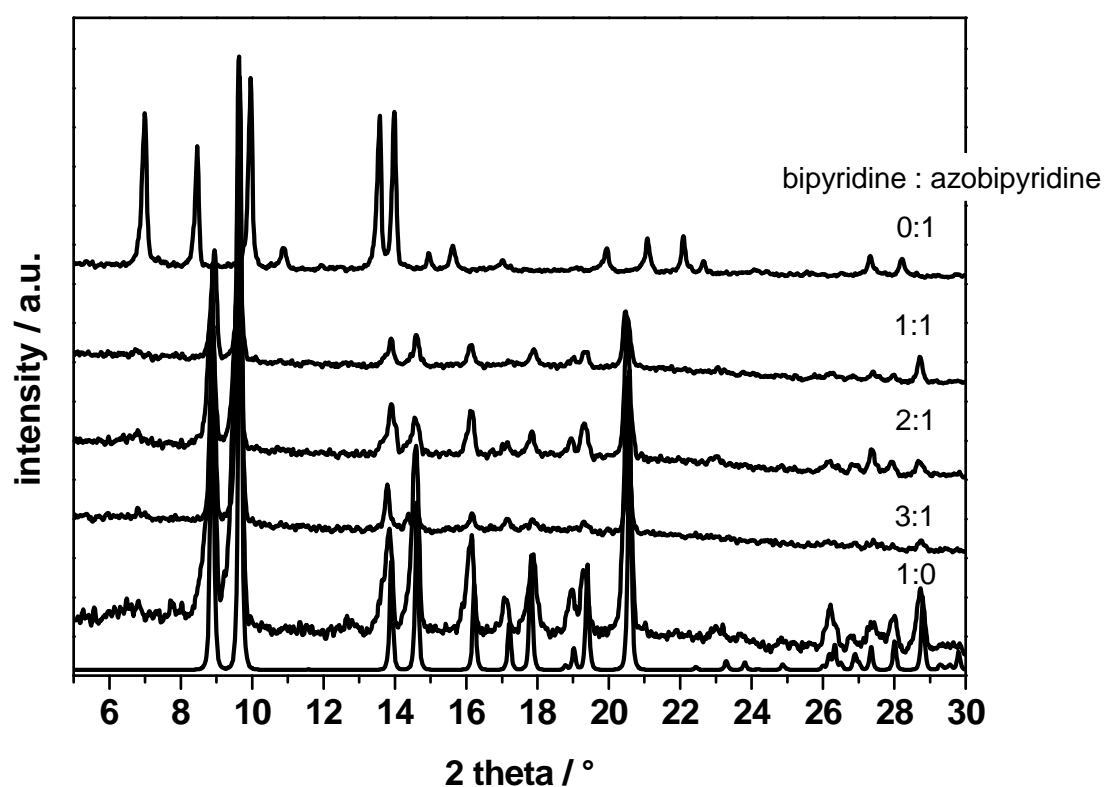


Fig. S4: XRPD pattern of the reaction products obtained by the stepwise replacement of 4,4'-bipyridine by **1**. Bottom: theoretical powder pattern of $[\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(4,4'\text{-Bipy})]$.

(5) Raman-spectra of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine, naphthalenedicarboxylic acid and CAU-5

The comparison of the Raman spectra of pure 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine (**1**), H₂NDC and CAU-5 are shown in Fig. S4. Wavenumbers of the bands are listed in Tab. S1. The characteristic *trans* -N=N- stretching vibration at 1444 cm⁻¹ (marked by an asterisk) is present in both spectra. Almost all peaks observed in the spectra of H₂NDC and 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine are also visible in the Raman spectra of CAU-5.

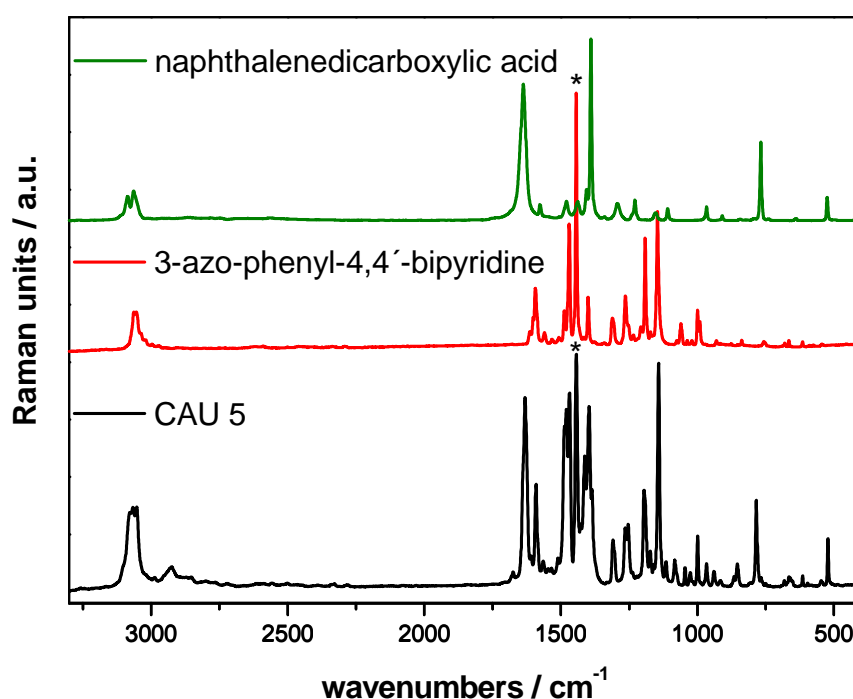


Fig. S5. Raman spectra of naphthalenedicarboxylic acid, 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine and CAU-5.

Tab. S1: Assignment of Raman-signals.

| 1 | NDC | CAU 5 | assignment |
|------|------|-------|---|
| | 1636 | 1631 | C=C str. vibration |
| 1594 | 1577 | 1591 | C=C str. vibration |
| 1485 | 1479 | 1481 | s-m, C=C, C=N in plane vib. or C-H sym. def. vibr. |
| 1469 | | 1469 | s-m, C=C, C=N in plane vib. or C-H sym. def. vibr. |
| 1443 | | 1444 | trans N=N vibration |
| | | 1427 | s-m, C=C, C=N in plane vib. |
| | 1407 | 1413 | s-m, C=C, C=N in plane vib. |
| 1398 | 1390 | 1397 | aromt. ring vibration |
| | | 1385 | aromt. ring vibration |
| 1261 | | 1265 | arom. C-H in plane def. |
| 1252 | | 1254 | arom. C-H in plane def. |
| 1199 | | 1196 | arom. C-H in plane def. |
| | | 1173 | arom. C-H in plane. def. vibr. |
| 1142 | | 1142 | arom. C-H in plane def. vibr. |
| | 1109 | 1115 | arom. C-H in plane. def. vibr. |
| | | 1083 | C=C str. vibr. |
| | | 1044 | C-O str. vibr. or arom. C-H in plane. def. vibr. |
| | | 1025 | arom. C-H in plane def. vibr. |
| 998 | | 999 | s-m, C=C, C=N in plane vib. or arom. C-H in plane. def. vibr. |
| | 966 | 966 | out-of-plane def. vibr. (3 neigh. H) |
| | | 938 | out-of-plane def. vibr. (1 isolated H) |
| | | 854 | Naphthalene rings out-of plane vibr. |
| | 529 | 522 | out of plane def. vibr. |

(6) CO₂ adsorption isotherm of CAU-5

Figure S6 shows the CO₂ adsorption isotherm of CAU-5 at 298 K. The maximum uptake of CO₂ at this temperature and 100 kPa is 50 cm³/g.

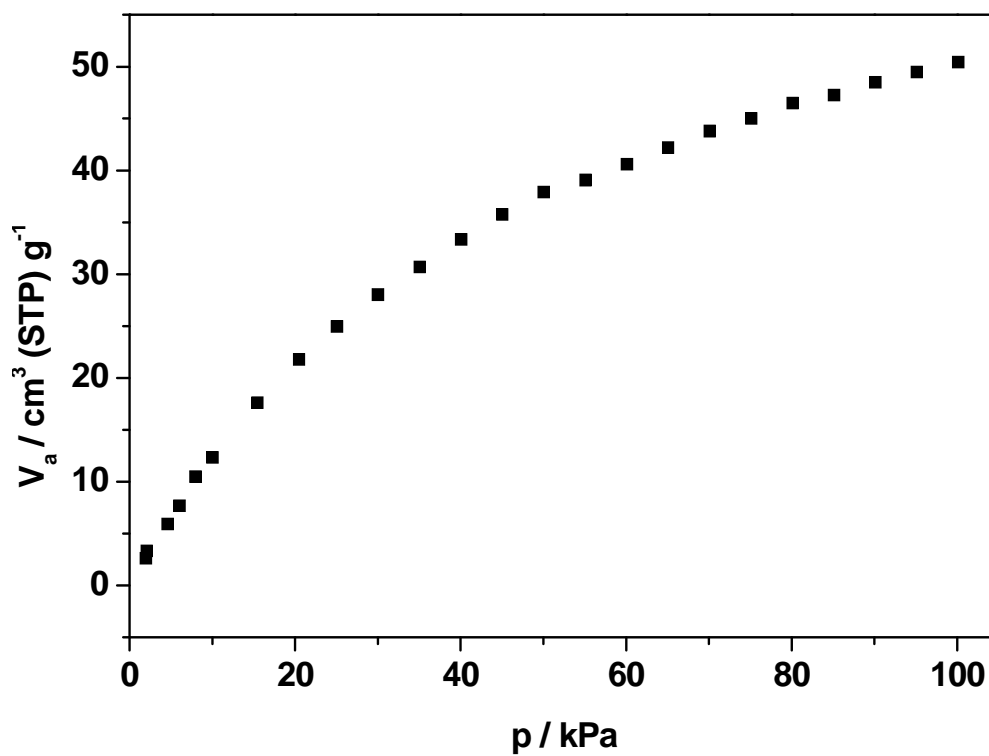


Fig. S6: CO₂ adsorption isotherm of CAU-5 measured at 298 K.

(7) Ar adsorption isotherm of CAU-5

Figure S7 shows the Ar-adsorption isotherm of CAU-5 at 77 K. Evaluation of the data with the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation results in a specific surface area of 805 m²/g.

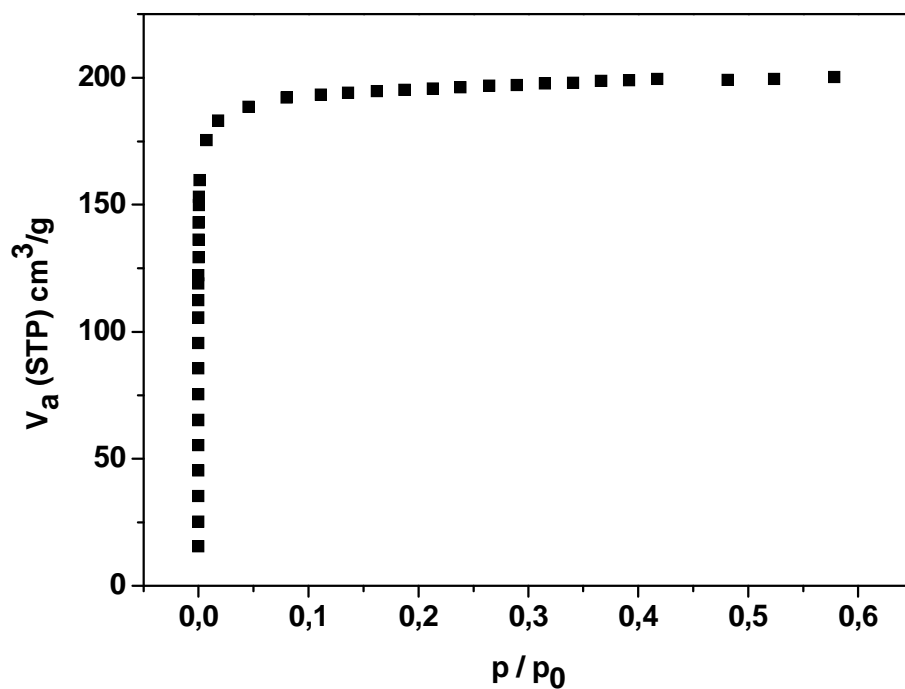


Fig. S7: Ar adsorption isotherm of CAU-5 measured at 77 K.

(8) Results of the multiple switching experiment of CAU-5

Figure S8 shows the absorption intensity at the maximum at 460 nm after the switching cycles (0.5 corresponds to the as synthesized material, cycles 1, 2, and 3 to switching with $\lambda = 365$ nm, and cycles 1,5, 2.5, and 3.5 to switching with $\lambda = 440$ nm). For fully reversible switching an ideal zig-zag curve should be observed.

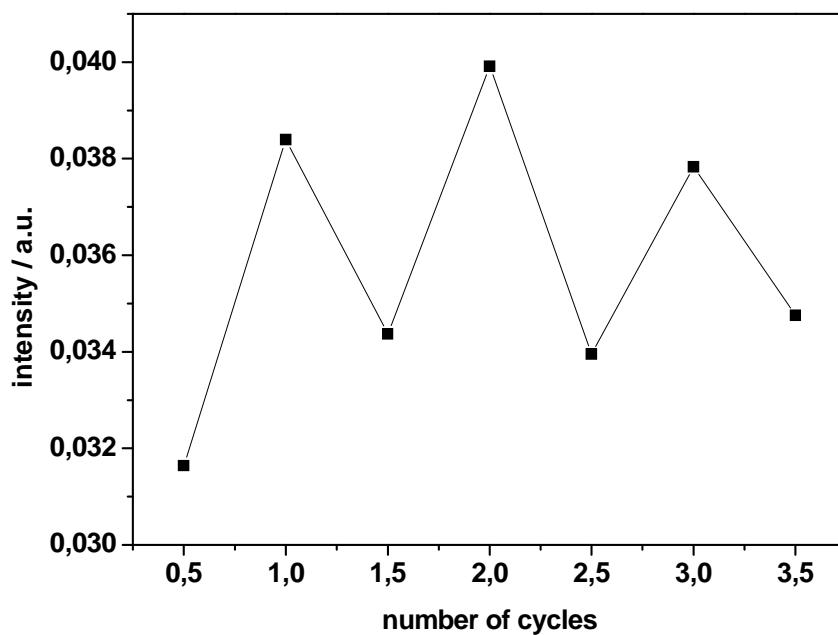


Fig. S8: Switching behavior of CAU-5 in BaSO₄.

(9) UV/Vis-spectrum of CAU-5, thermal relaxation

Figure S9 shows the UV/Vis spectra of CAU-5 in a BaSO₄ matrix. After an irradiation time of 15 min with UV light ($\lambda = 365$ nm) (green curve) the sample was left at room temperature in the dark for 24 h. After 24 h the red UV/Vis spectrum was recorded. The intensity at 460 nm decreased, but did not reach the original value at this point.

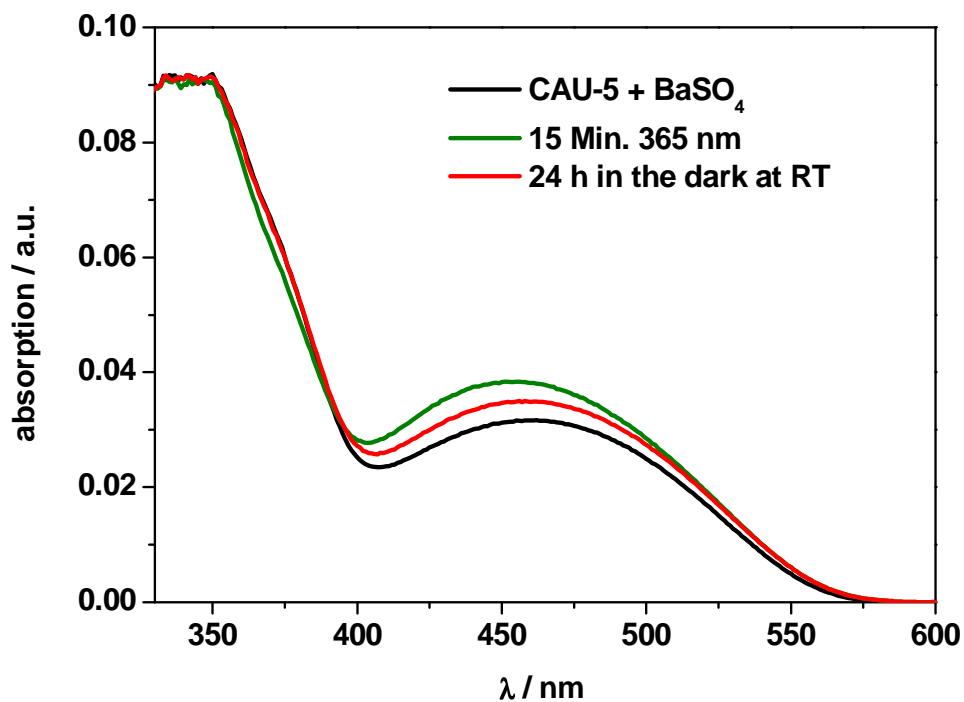


Fig. S9: UV/Vis spectrum of CAU-5: investigation of the thermal relaxation.

7.4 Supplementary Material: Systematic investigation of porous inorganic-organic hybrid compounds with photo switchable properties

Antje Modrow, Mark Feyand, Dordaneh Zargarani, Rainer Herges, Norbert Stock

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

Fax: (+49) 0431-880-1775

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

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

- (1) XRPD pattern of Zn-CAU-5, Co-CAU-5 and Cu-CAU-5**
- (2) Colored Figure 3**
- (3) ORTEP presentation of the asymmetric unit of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (4) N₂ adsorption isotherm of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (5) N₂ adsorption isotherm of [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (6) Results of the TG/DTA investigation of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (7) Results of the TG/DTA investigation of [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (8) Raman spectra of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)] and [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (9) ORTEP presentation of the asymmetric unit of [Zn₂(BPDC)₂(AzBIPY)]**
- (10) ORTEP presentation of the asymmetric unit of [Zn₂(CCA)₂(AzBIPY)]**
- (11) Crystallographic results of the CAA linker in [Zn₂(CCA)₂(AzBIPY)]**
- (12) UV/Vis spectra of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine in EtOH**
- (13) UV/Vis spectra of the thermal relaxation of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (14) UV/Vis spectra of the thermal relaxation of [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (15) colored Figure 5**
- (16) colored Figure 6**
- (17) UV/Vis spectra of the thermal relaxation of [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]**
- (18) UV/Vis spectra to investigate the photo stationary equilibrium of [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]**

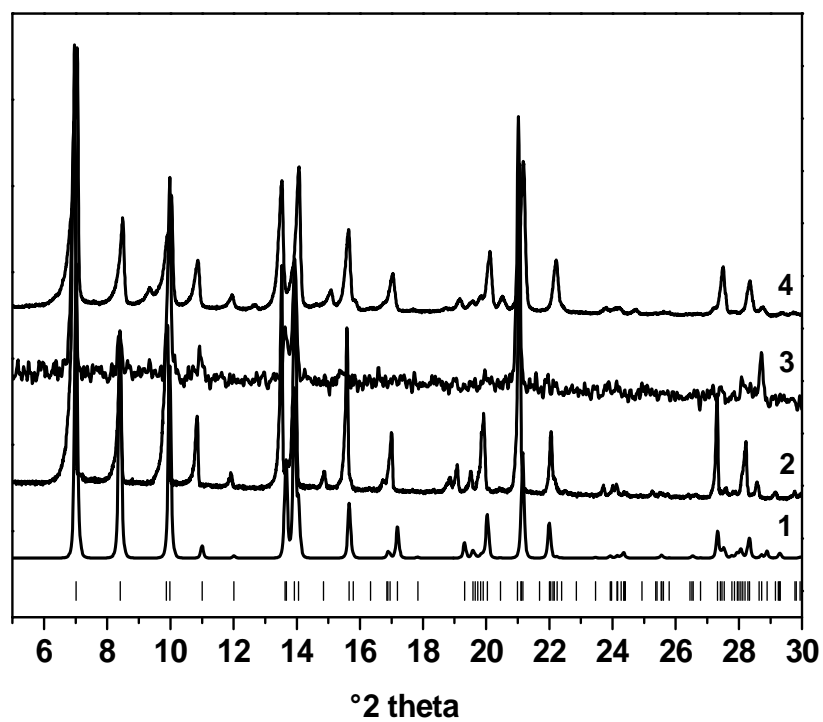
(1) XRPD pattern of Zn-CAU-5, Co-CAU-5 and Cu-CAU-5

Fig. S1: XRPD-pattern of CAU-5 derivatives: theoretical pattern of Zn-CAU-5 (1) and measured patterns of Zn-CAU-5 (2), Co-CAU-5 (3) and Cu-CAU-5 (4).

(2) Colored Figure 3

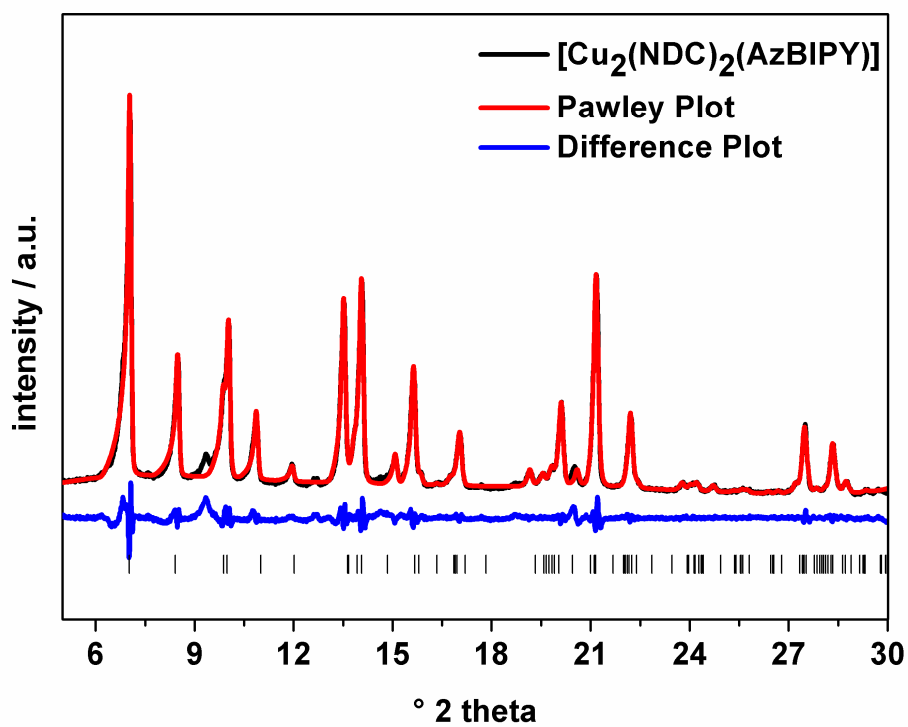


Figure 3. Collected powder pattern of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ (black graph), Pawley fit (red graph) and the difference plot (blue graph). A minor crystalline impurity exhibiting a reflection at 9.3° (2θ) is detected.

(3) ORTEP presentation of the asymmetric unit of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$

ORTEP presentation of **1**. The azo-bipyridine, is disordered. Therefore the 4,4'-bipyridine group is represented by the atoms N1, C13, C13A, C14, C14A, C15, C16, C16A, C17 and C17A. The atoms N2, N3, C18, C18A, C19, C19A, C20 and C20A are part of the azo-phenyl moiety. Hydrogen atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoids are shown at 65 % probability.

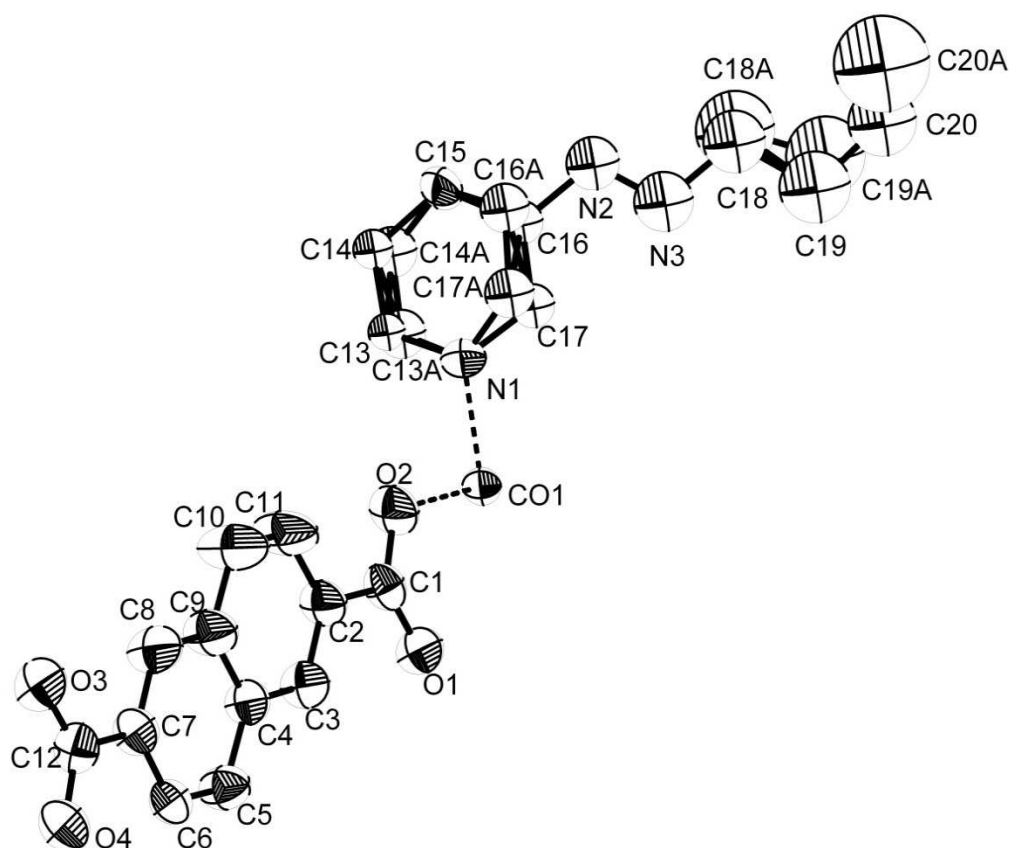


Fig. S3: Asymmetric unit of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$.

(4) N₂ sorption isotherms of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)]

Figure S4 shows the N₂-sorption isotherm of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)] at 77 K. Evaluation of the data with the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation results in a specific surface area of $S_{\text{BET}} = 517 \text{ m}^2/\text{g}$. The micropore volume of $V_{\text{m}} = 0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ was determined at $p/p_0 = 0.5$.

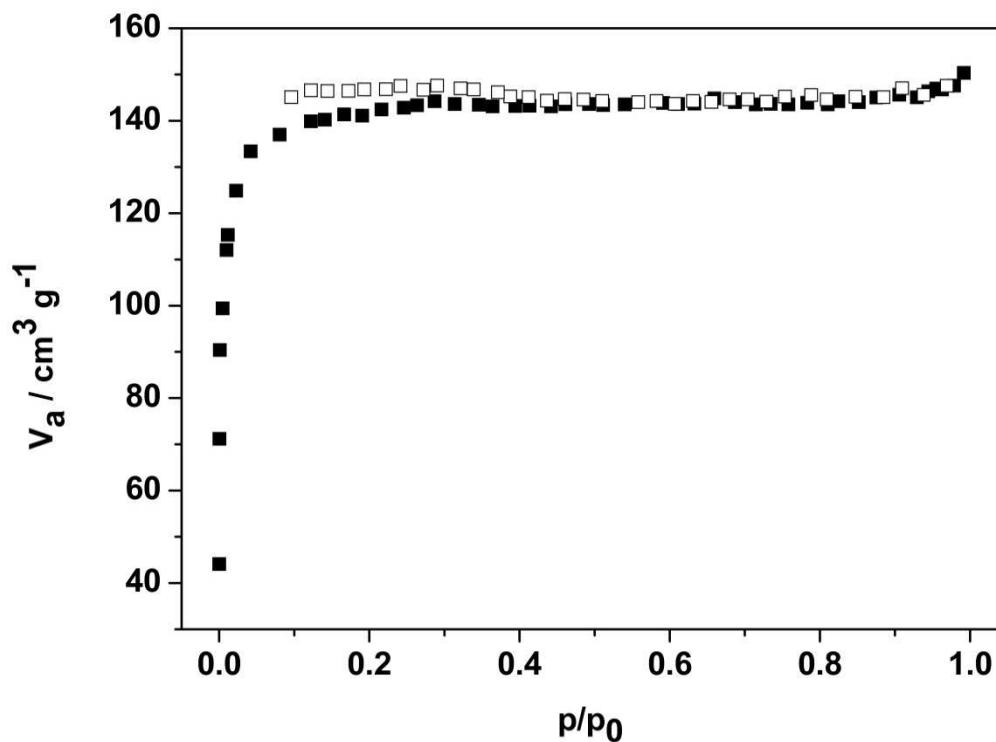


Fig. S4: N₂ adsorption (filled squares) and desorption (open squares) isotherm at 77 K of 1.

(5) N₂ adsorption isotherm of [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]

Figure S5 shows the N₂-sorption and desorption isotherm of [Cu₂(NDC)₂(AzBIPY)]. With the BET equation a specific surface area of $S_{\text{BET}} = 488 \text{ m}^2/\text{g}$ was calculated. A micro pore volume (at $p/p_0 = 0.5$) of $V_m = 0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ was determined.

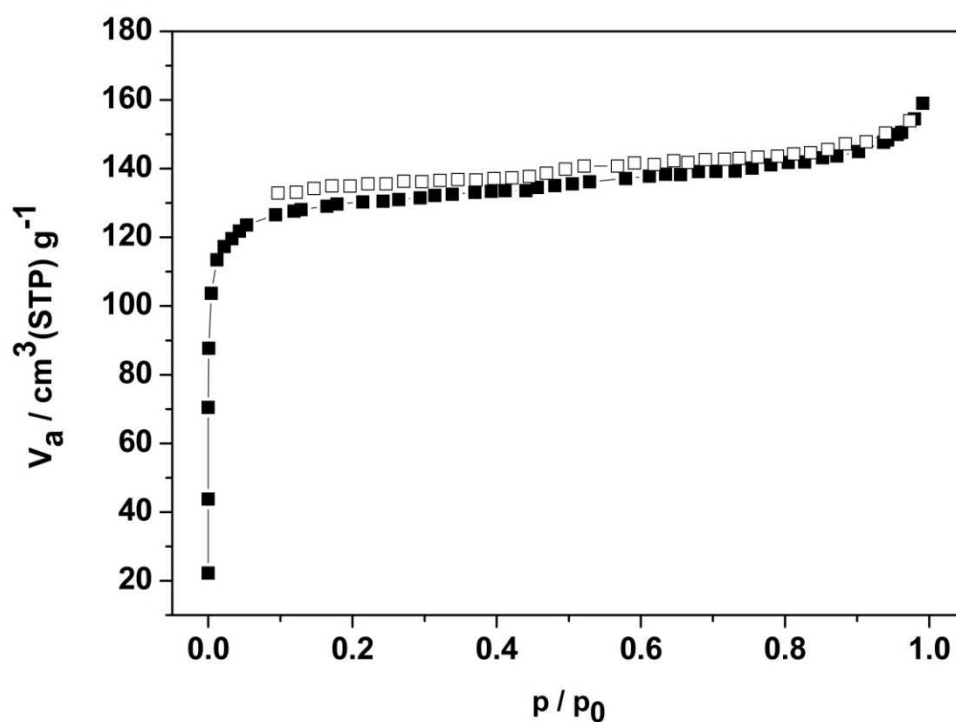


Fig. S5: N₂ adsorption (filled squares) and desorption (open squares) isotherm of 2.

(6) Results of the TG/DTA investigation of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$

Figure S6 shows the results of the TG/DTA experiment of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$: Between 350 and 500 °C a total weight loss of 85.6 % (weight loss calc. 85.4 %) is observed in one step, which is due to the oxidative decomposition. The final product was identified as CoO by X-ray powder diffraction (XRPD).

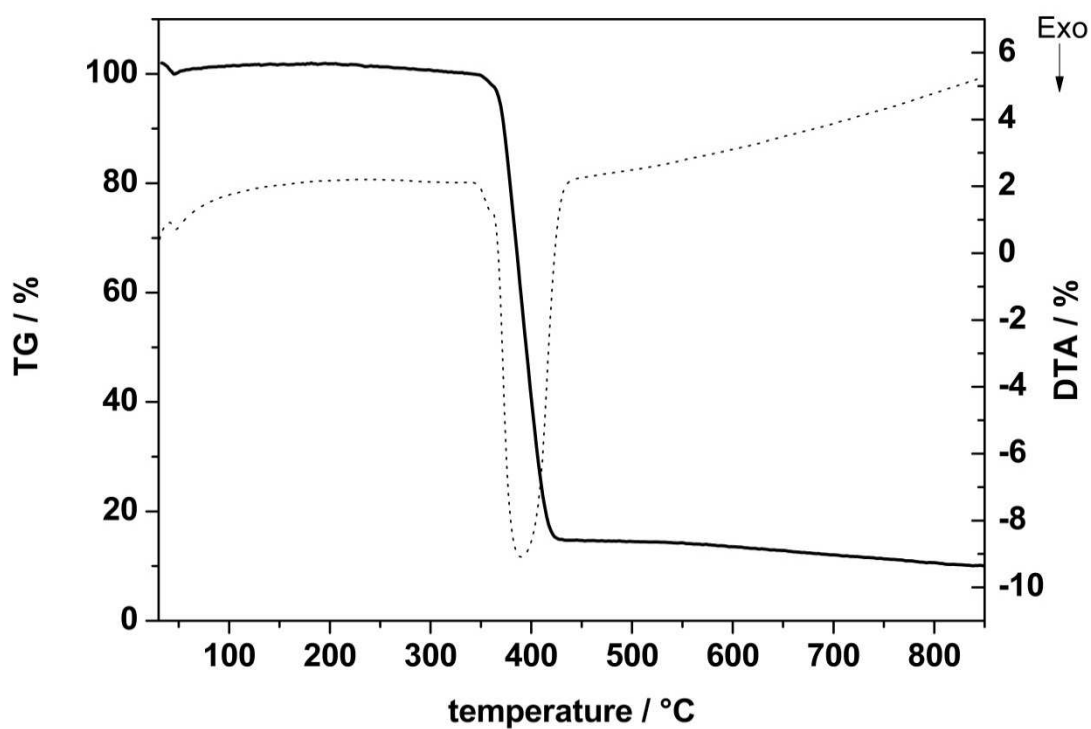


Fig. S6. TG and DTA curve of the thermal decomposition of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$

(7) Results of the TG/DTA investigation of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$

Figure S7 shows the results of the TG/DTA experiment of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$: Between 300 and 400 °C a total weight loss of 84 % (weight loss calc. 84.4 %) is observed in one step, which is due to the oxidative decomposition. The final product was identified as CuO by X-ray powder diffraction (XRPD).

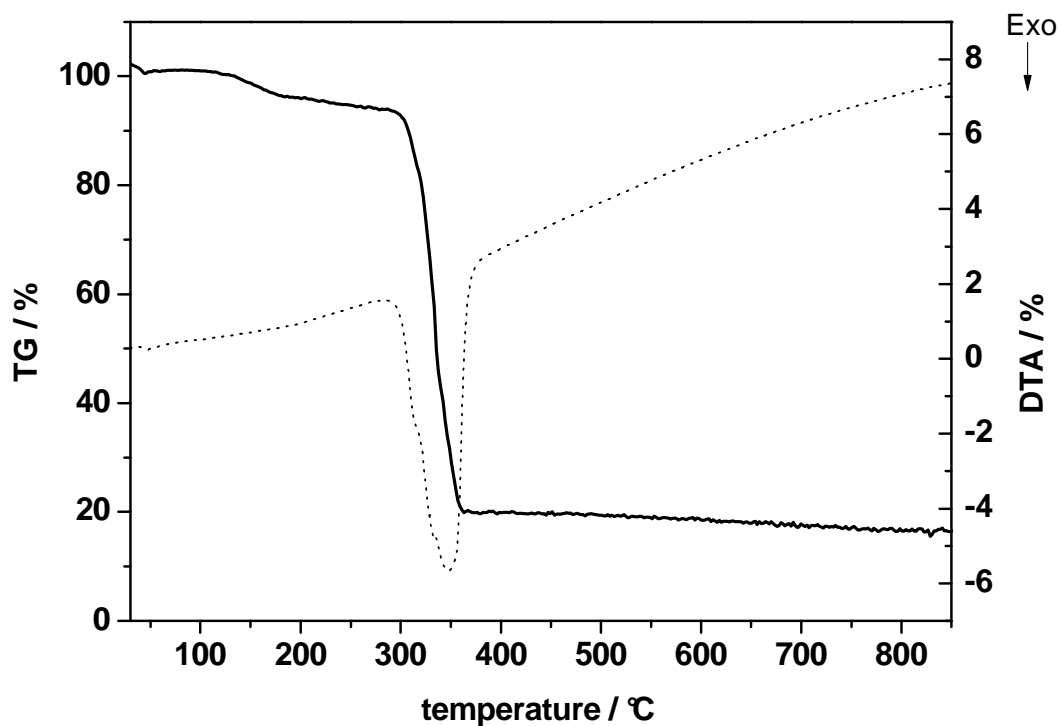


Fig. S7: TG and DTA curve of the thermal decomposition of 2.

(8) Raman spectrum of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ and $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$

Figure S8 shows the Raman spectrum of $[\text{Co}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$, $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$, AzBIPY and H_2NDC . The characteristic -N=N- stretching vibration at 1449 cm^{-1} / 1443 cm^{-1} is marked with an asterisks. All other characteristic vibration are listed in the table below (Tab. S1).

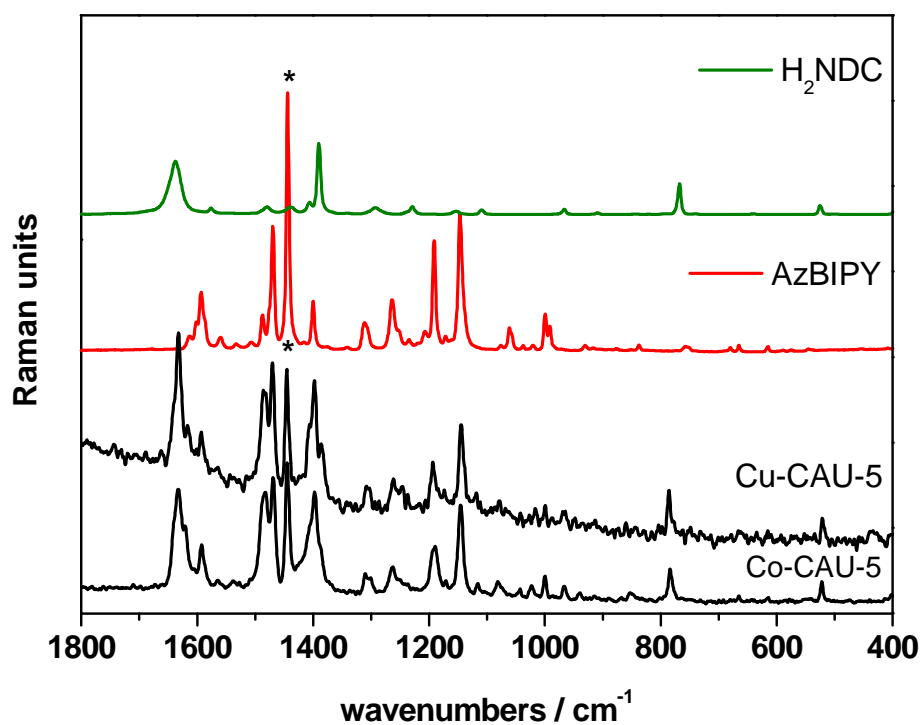


Fig. S8: Raman-spectra of Co-CAU-5, Cu-CAU-5, AzBIPY and H_2NDC .

Tab. S1: Assignment of Raman-signals of 1 and 2.

| AzBIPY | NDC | [Co ₂ (NDC) ₂ (AzBIPY)] | [Cu ₂ (NDC) ₂ (AzBIPY)] | assignment |
|--------|------|---|---|--|
| | 1636 | 1633 | | C=C str. vib. |
| 1594 | 1577 | 1591 | 1592 | C=C str. vib. |
| 1485 | 1479 | 1482 | 1486 | s-m, C=C, C=N in plane vib. or C-H sym. def. vib. |
| 1469 | | 1469 | 1470 | s-m, C=C, C=N in plane vib. or C-H sym. def. vib. |
| 1443 | | 1449 | 1443 | <i>trans</i> N=N vib. |
| | 1407 | | | s-m, C=C, C=N in plane vib. |
| 1398 | 1390 | 1397 | 1398 | arom. ring vibration |
| | | 1309 | 1307 | arom. ring vibration |
| 1261 | | 1264 | 1261 | arom. C-H in plane def. |
| 1199 | | 1190 | 1194 | arom. C-H in plane def. |
| 1142 | | 1146 | 1143 | arom. C-H in plane def. vib. |
| | | 1024 | | C-O str. vib. or arom. C-H in plane. def. vib. |
| 998 | | 1000 | | s-m, C=C, C=N in plane vib. or arom. C-H in plane. def. vib. |
| | 966 | 966 | | out-of-plane def. vib. (3 neigh. H) |
| | | 940 | | out-of-plane def. vib. (1 isolated H) |
| | | 852 | | naphthalene rings out-of plane vib. |

(9) ORTEP presentation of the asymmetric unit of $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$

The ORTEP presentation of **3**. The azo-bipyridine, is disordered. Therefore the 4,4'-bipyridine consist of N1, C29, C30, C31, C32, C32A, C33, C33A, C34, C35, C36, C37, C38 and N4. The atoms N2A, N2B, N3, C39A, C39B, C40, C41, C42A, C42B, C43A, C43B, C44A, C44B are part of the azo-phenyl moiety. Hydrogen atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoids are shown at 65 % probability.

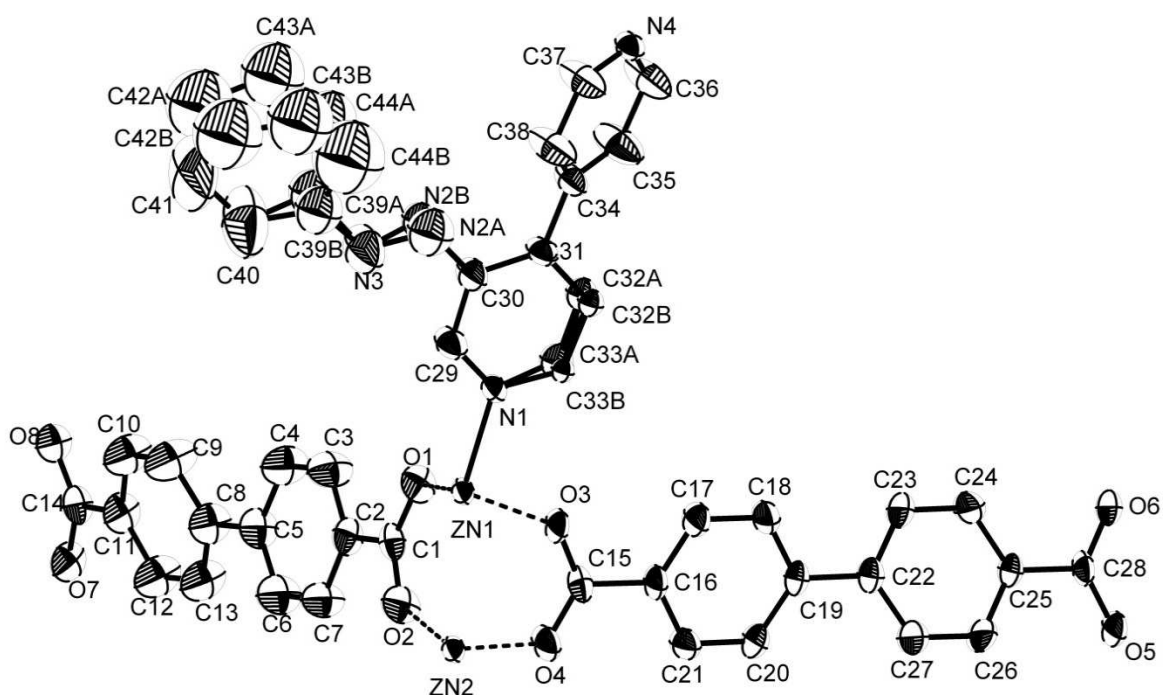


Fig. S9: Asymmetric unit of $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{AzBIPY})]$.

(10) ORTEP presentation of the asymmetric unit of $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$

ORTEP presentation of **4**. The azo-bipyridine, is disordered. Therefore the 4,4'-bipyridine consist of N1, C21, C22, C23 C24, C25, C26, C27, C28, C29, C30 and N4. The atoms N2, N3, C31, C32A, C32B, C33A, C33B, C34, C35A, C35B, C36A, and C36B are part of the azo-phenyl moiety. Hydrogen atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoids are shown at 35 % probability.

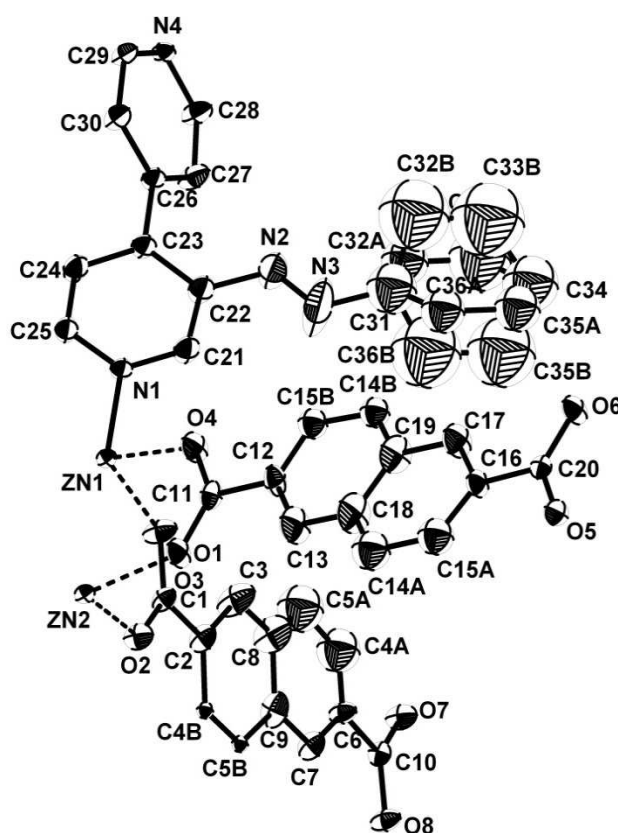


Fig. S10: Asymmetric unit of $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$.

(11) Crystallographic results of the CAA linker in $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$

Figure S11 explains the crystallographic results of the linker molecule CCA in $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$. The carbon atoms C4A, C5A, C4B and C5B of the linker molecule 4-carboxy-cinnamic acid are dislocated in $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$. The distinction between the double bond and the aromatic ring of the linker molecule is not possible to symmetry effects.

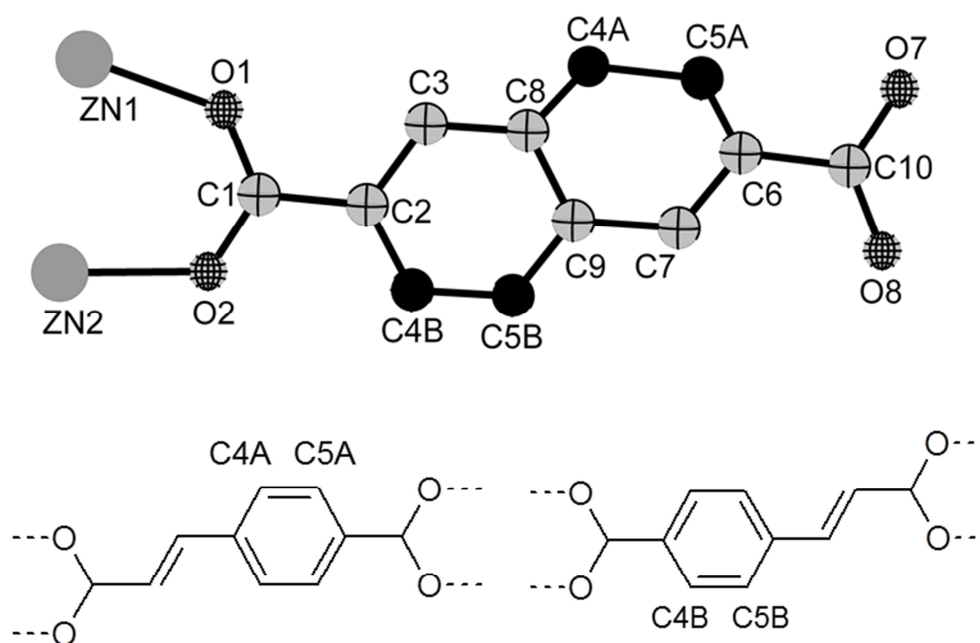


Fig. S11: 4-carboxy-cinnamic acid: crystallographic results of the linker molecule CCA in $[\text{Zn}_2(\text{CCA})_2(\text{AzBIPY})]$.

(12) UV/Vis spectra of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine in EtOH

Fig. S12 shows the UV/Vis spectra of the switching experiment of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine in EtOH. The blue, gray and green graphs were collected after the sample was irradiated for 1 h with UV-light. The orange, red and violet graphs were collected after the sample was irradiated for 1 h with visible light.

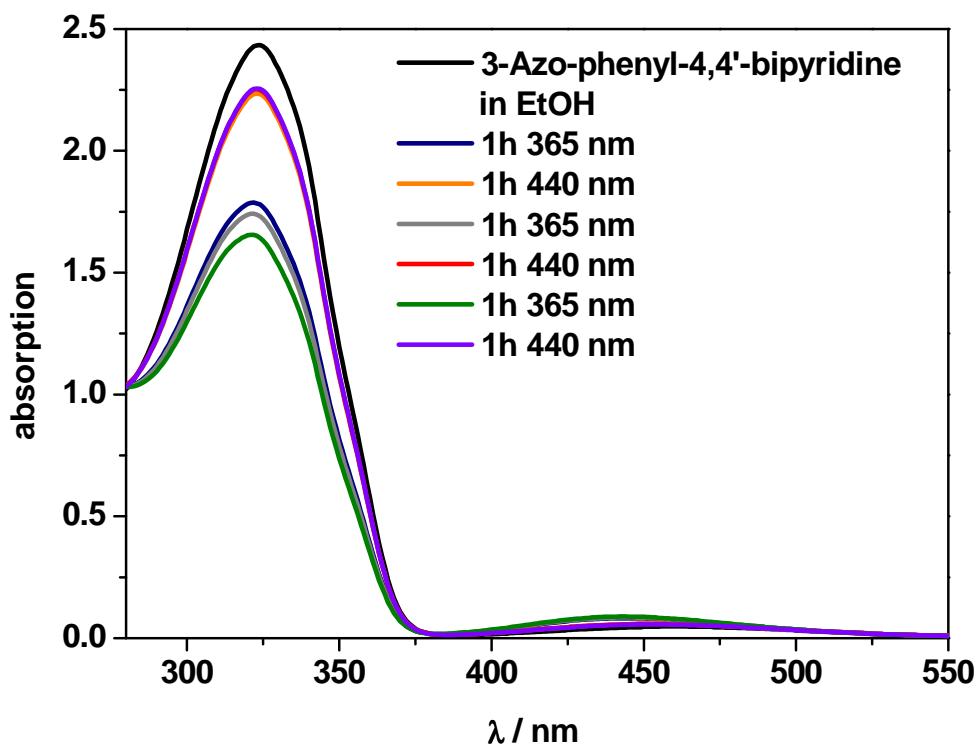


Fig. S12: UV/Vis spectra of 3-azo-phenyl-4,4'-bipyridine in EtOH.

(13) UV/Vis spectra of the thermal relaxation of [Co₂(NDC)₂(AzBIPY)]

Figure S13 shows the UV/Vis spectra of **1** in a BaSO₄ matrix (black graph), the irradiated sample (green graph) and after the sample was placed in the dark at room temperature for 12 h (red graph). After 12 h in the dark at room temperature only a small amount of the *cis* isomers are switched back to the *trans* isomers.

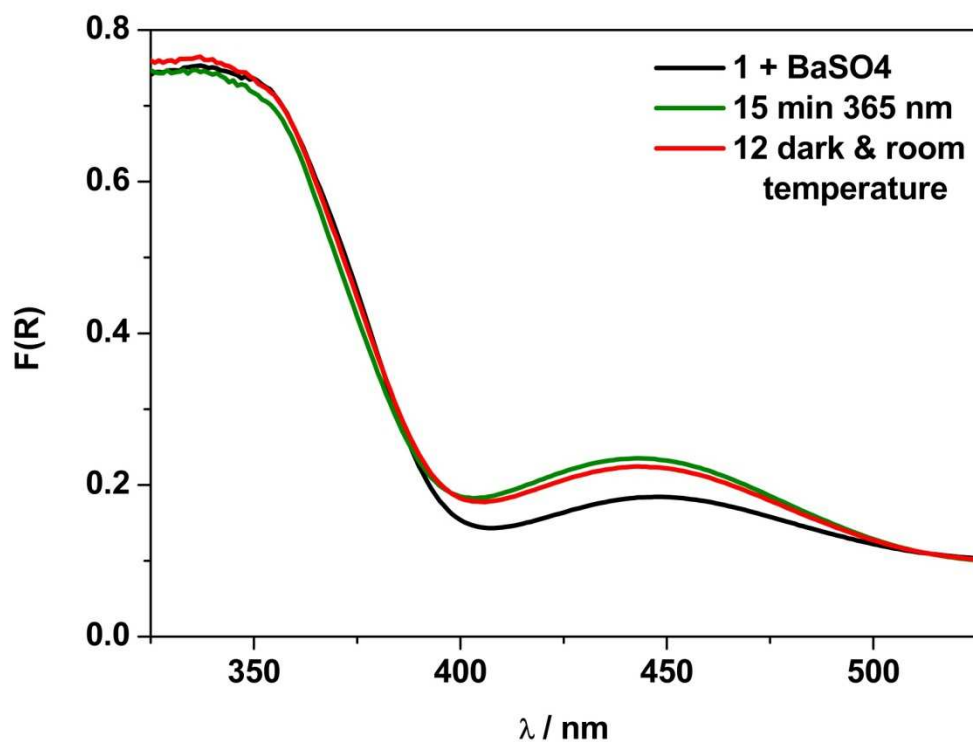


Fig. S13: UV/Vis spectra of **1** in a BaSO₄ matrix (black graph), the irradiated sample (green graph) and after the sample was placed in the dark at room temperature for 12 h (red graph).

(14) UV/Vis spectra of the thermal relaxation of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$

Figure S14 shows the UV/Vis spectra of **2** in a BaSO_4 matrix (black graph), the irradiated sample (green graph) and after the sample was placed in the dark at room temperature for 12 h (red graph). After 12 h in the dark at room temperature no cis isomer could be detected anymore, therefore the complete back switching was achieved.

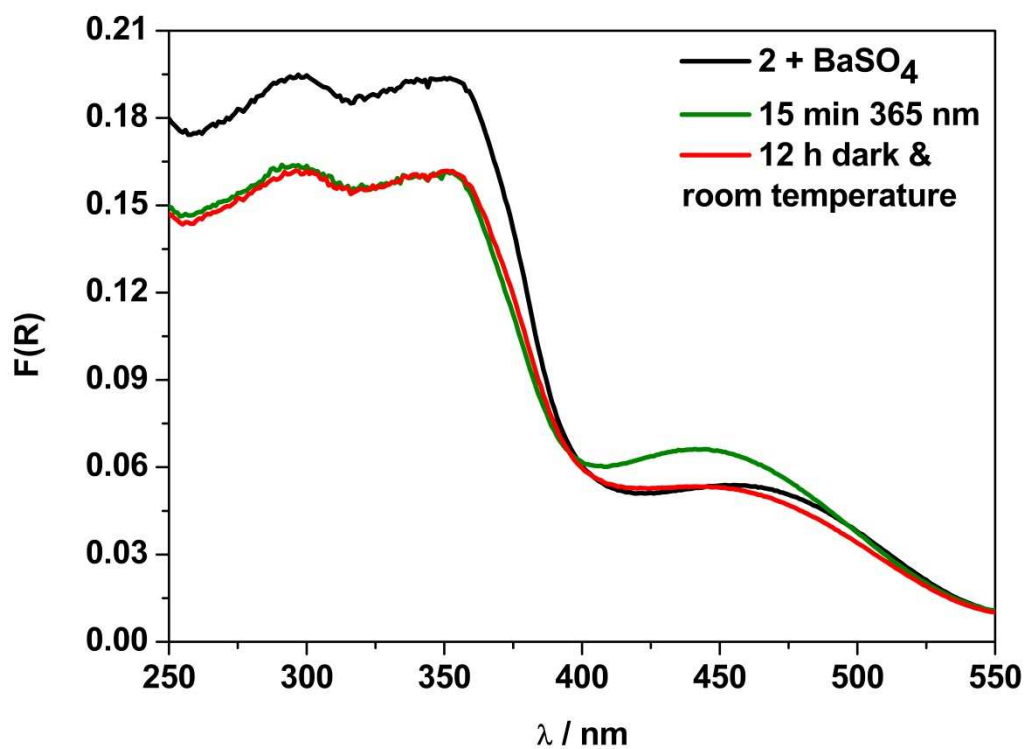


Fig. S14: UV/Vis spectra of **2** in a BaSO_4 matrix (black graph), the irradiated sample (green graph) and after the sample was placed in the dark at room temperature for 12 h (red graph).

(15) Colored Figure 5

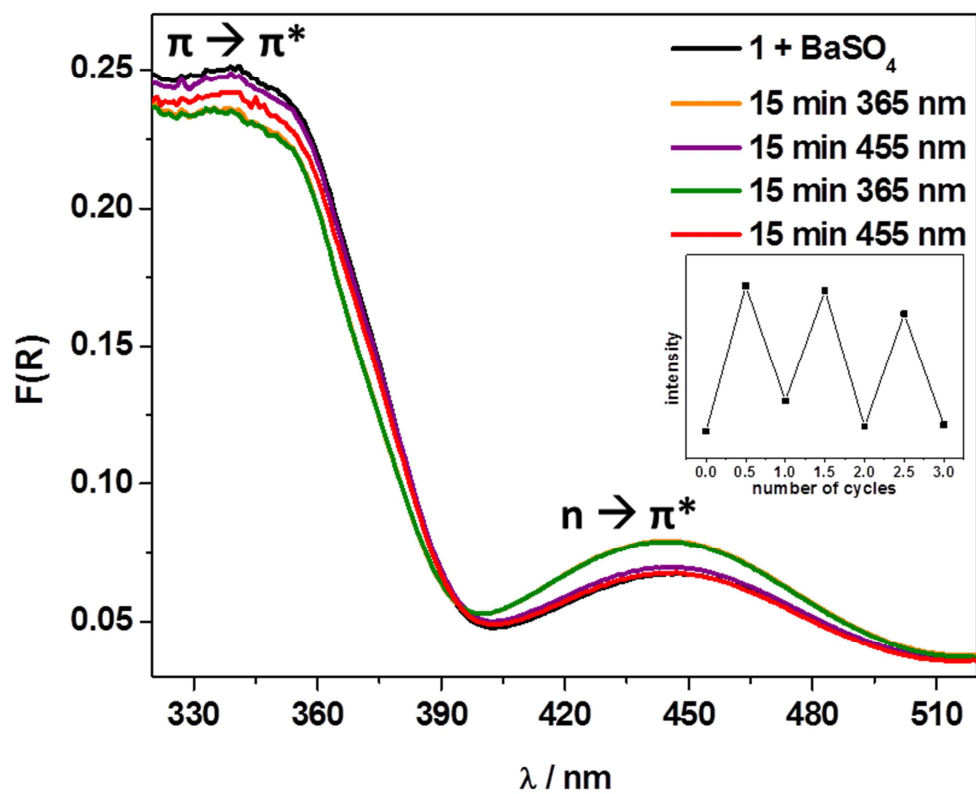


Figure S15. Results of the UV/Vis switching experiment of **1** in a BaSO_4 matrix. For clarity only two switching cycles are shown. Orange and green graphs are in a line with each other.

(16) Colored Figure 5

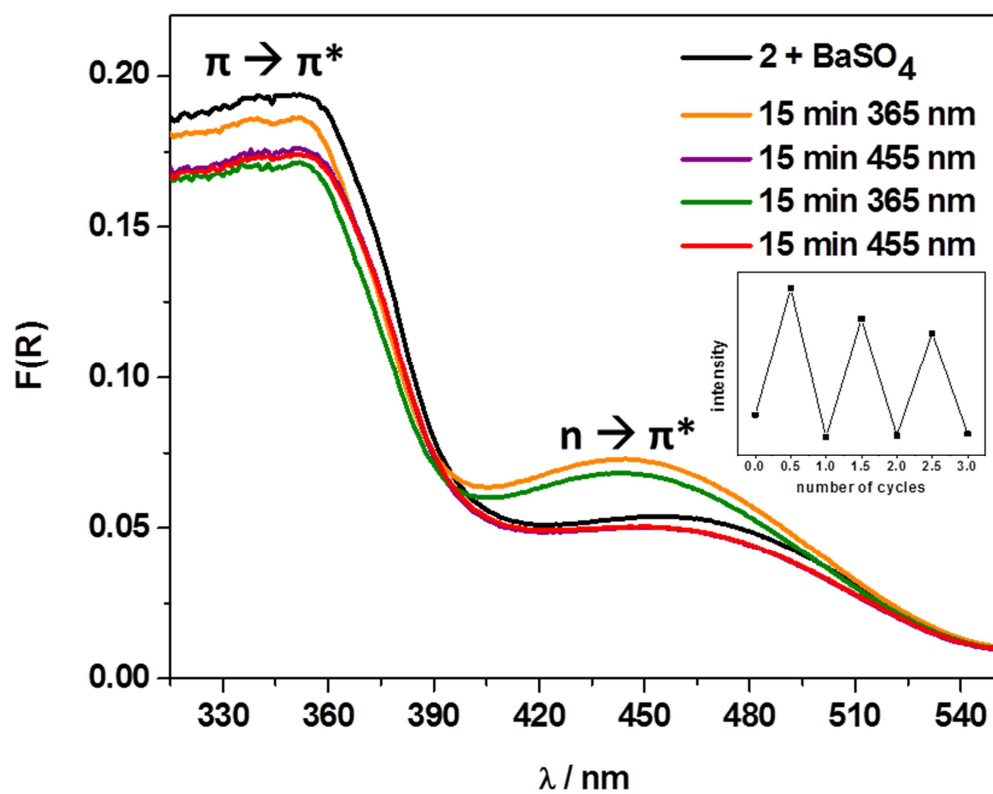


Figure S16. Results of the UV/Vis switching experiment of **2** in a BaSO_4 matrix. For clarity only two switching cycles are shown.

(17) UV/Vis spectra to investigate the photo stationary equilibrium of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$

In figure S17 the UV/Vis spectrum of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ is shown. The photo stationary equilibrium is reached after 30 min, since no changes of the adsorption maximum at 455 nm are visible.

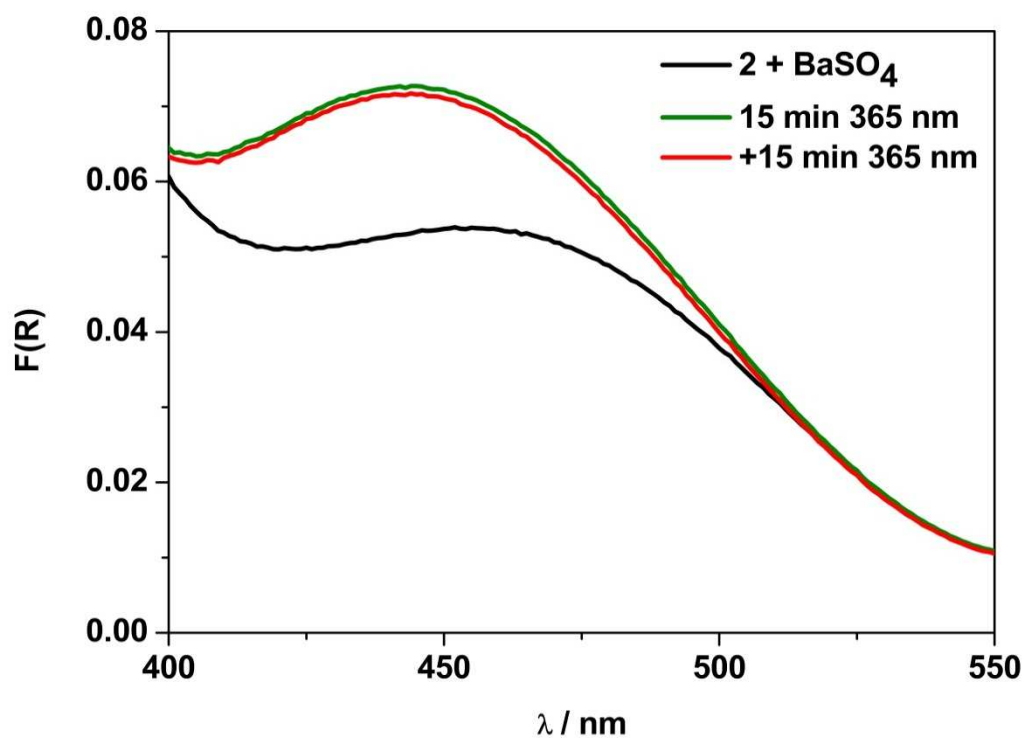


Fig. S17: UV/Vis spectrum of $[\text{Cu}_2(\text{NDC})_2(\text{AzBIPY})]$ for the investigation of the photo stationary equilibrium.

7.5 Verwendung eines Tetracarbonsäurelinkermoleküls und eines photoschaltbaren Linkermoleküls zum Aufbau nicht interpenetrierender MOFs.

7.5.1 Synthese von $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$

11 mg (0.02 mmol) H_2TCPB , 1.6 mg (0.01 mmol) 4,4'-Bipyridin und 6 mg (0.02 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ wurden in ein 0.2-0.5 mL Glasgefäß der Firma Biotage eingewogen anschließend es wurden 800 μ l Dimethylformamid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis jeglicher Feststoff gelöst war. Anschließend wurde das Glasgefäß in einem isothermalen Ofen mit dem Temperaturprogramm von 1 h / 72 h / 19 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Es entstand ein weißes, mikrokristallines Pulver, das mit DMF gewaschen und anschließend in einem isothermalen Ofen getrocknet wurde.

7.5.2 Partieller und vollständiger Austausch von 4,4'-Bipyridin gegen 3-Azophenyl-4,4'-bipyridin in $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$

7.5.2.1 Synthese

Es wurde die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet, wie unter 7.9.1. beschrieben. Für die Verbindungen wurden die in Tab. 7.2 aufgeführten Verhältnisse eingesetzt.

Tab. 7.2 Zum partiellen und vollständigen Austausch von 4,4'-Bipyridin gegen 3-Azophenyl-4,4'-bipyridin in $[Zn_2(TCPB)(BIPY)]$ wurden die folgenden molaren Verhältnisse eingesetzt.

| Molar ratio BIPY : AzBIPY | BIPY [mg] | BIPY [mmol] | AzBIPY [mg] | AzBIPY [mmol] |
|------------------------------|--------------|----------------|----------------|------------------|
| 3 : 1 | 1.2 | 0.0075 | 0.65 | 0.0025 |
| 2 : 1 | 1.2 | 0.006 | 0.7 | 0.003 |
| 1 : 1 | 1.0 | 0.005 | 1.3 | 0.005 |
| 0 : 1 | - | - | 2.6 | |

7.5.2.2 Pawley Fit

In Abb. 7.3 ist der Pawley Fit der Probe (BIPY : AzBIPY = 1 zu 1) gezeigt. Da alle Reflexe beschrieben wurden und ähnliche Gitterparameter verfeinert wurden, könnte das AzBIPY in die Struktur eingebaut worden sein.

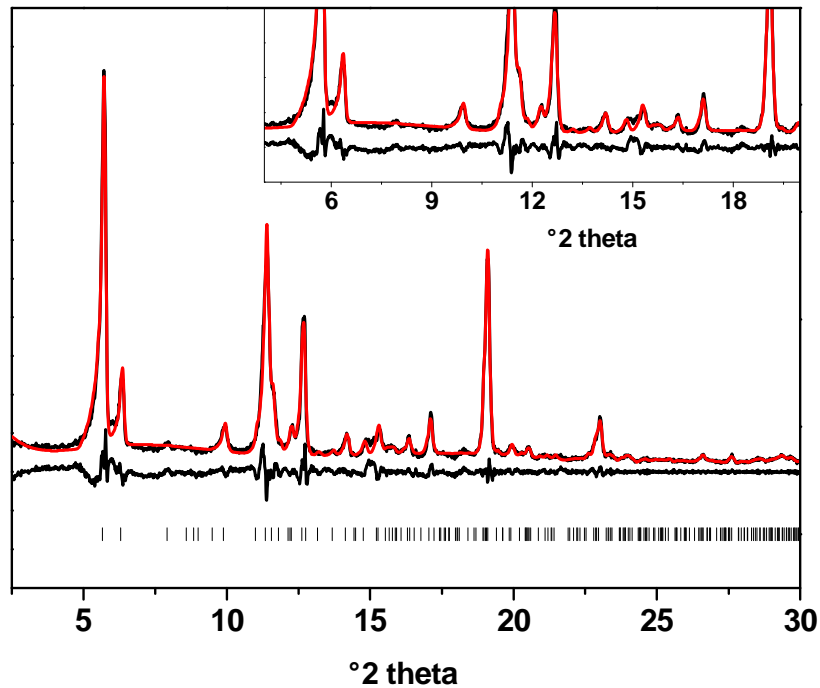


Abb. 7.3 Gemessenes Pulverdiffraktogramm von der Probe (BIPY : AzBIPY = 1 zu 1) (schwarz), Pawley Fit (rot) und Differenzplot der beiden (darunter) sowie die erlaubten Reflexpositionen, die als Balken dargestellt sind. Verfeinerte Zellparameter aus dem Pawley Fit: Raumgruppe: $P2_1/n$, $a = 19.759(9)$ Å, $b = 11.598(6)$ Å, $c = 22.443(11)$ Å, $\beta = 96.14(11)^\circ$; $R_{wp} = 12.85$.

7.5.2.3 UV/Vis-Spektrum

In Abb. 7.4 ist das komplette UV/Vis-Spektren der Proben mit einer 1:0 Mischung aus BIPY zu AzBIPY gezeigt.

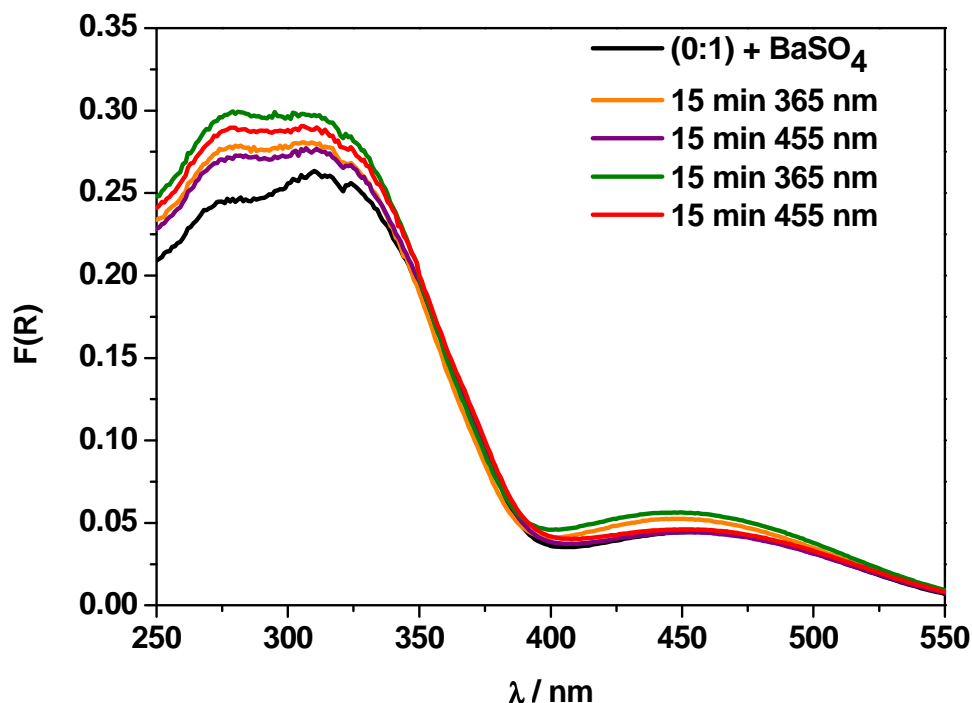


Abb. 7.4 Ergebnisse der UV/Vis-Schaltextperimente für BIPY : AzBIPY 0:1 im Wellenlängenbereich von 250 bis 550 nm.

7.5.3 [Zn₂(TCPB)(AzBIPY)(OCH₃)]

7.5.3.1 Synthese

11 mg (0,02 mmol) H₄TCPB, 2,6 mg (0,01 mmol) AzBIPY und 6 mg (0,02 mmol) Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O wurden in ein 0,2-0,5 mL Glasgefäß der Firma Biotage eingewogen anschließend es wurden 800 µl Methanol hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis jeglicher Feststoff gelöst war. Anschließend wurde das Glasgefäß in einem isothermalen Ofen mit dem bei 100 °C für drei Tage zur Reaktion gebracht.

7.6 Supplementary Material: Introducing a photo switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification

Introducing a photo switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification

Antje Modrow^a, Dordaneh Zargarani^b, Rainer Herges^b and Norbert Stock^a

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

Fax: (+49) 0431-880-1775

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

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

- (1) XRPD-pattern of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂
- (2) IR spectra of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂
- (3) N₂ adsorption isotherm of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂
- (4) XRPD-pattern of Cr-MIL-101_{_amide} and Cr-MIL-101_{_urea}
- (5) N₂ sorption isotherm of Cr-MIL-101_{_amide} and Cr-MIL-101_{_urea}
- (6) ¹³CNMR-, HSQC- and COSY-spectrum of H₂-BDC_{_amide}
- (7) ¹³CNMR-Dept, HMBC- and COSY- spectrum of H₂-BDC_{_urea}
- (8) ¹HNMR spectra of (H₃C)₂-BDC_{_amide}
- (9) ¹HNMR spectra of (H₃C)₂-BDC_{_urea}
- (10) Results of the UV/Vis switching experiments of 1 and 2 in solution
- (11) Results of the UV/Vis switching experiments of 1 and 2 in a BaSO₄ matrix
- (12) Results of the UV/Vis switching experiments of all Cr-MIL-101_{_amide} samples
- (13) Results of the UV/Vis switching experiments of all Cr-MIL-101_{_urea} samples
- (14) Results of the UV/Vis switching experiments of H₂-BDC_{_amide} in DMSO
- (15) Results of the UV/Vis switching experiments of H₂-BDC_{_urea} in DMSO
- (16) Results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_{_amide}
- (17) Results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_{_urea}

(1) XRPD-pattern of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂

The theoretical powder pattern of Cr-MIL-101 (Figure S1, black graph) agrees well with the measured powder pattern of Cr-MIL-101-NO₂ (Figure S1, green graph) and Cr-MIL-101-NH₂ (red graph). No further reflections were observed; therefore no other crystalline phase is present in the samples.

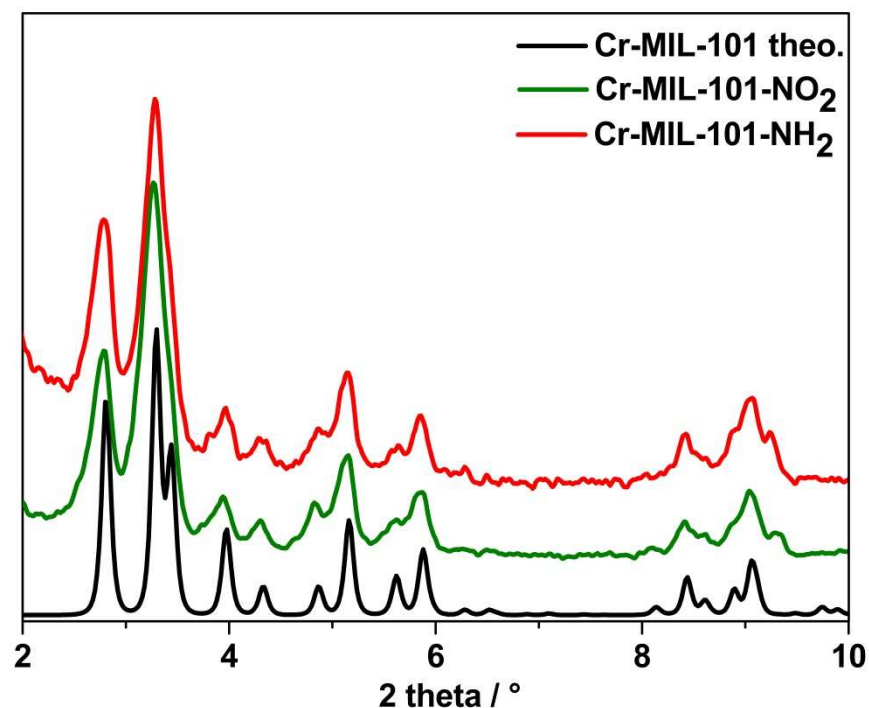
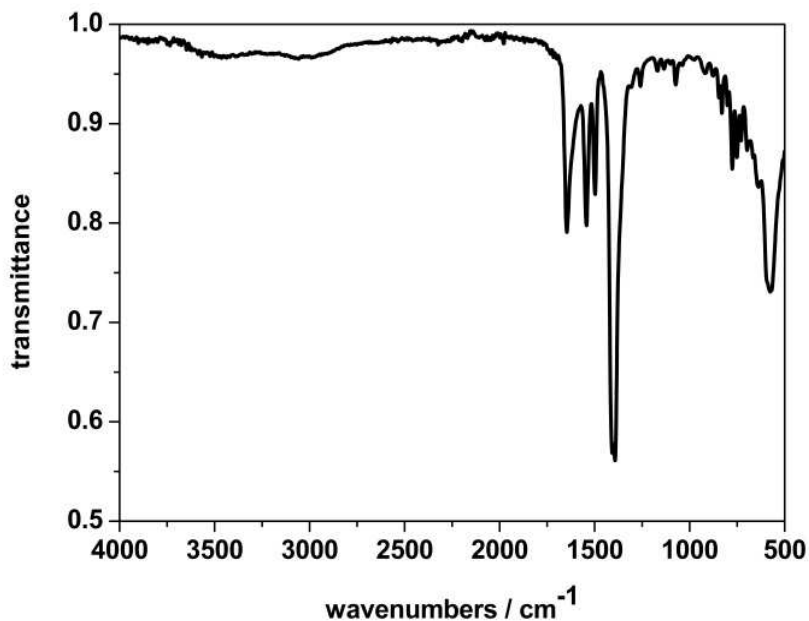
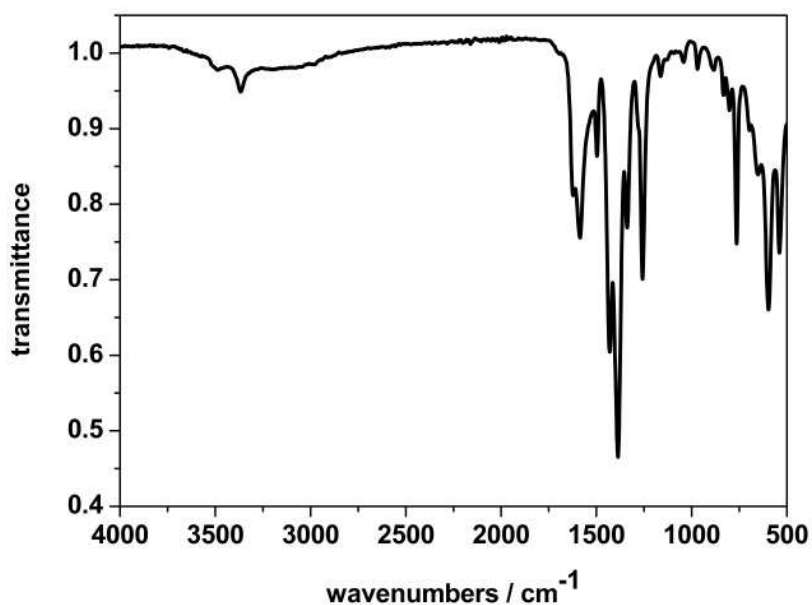


Fig. S1. XRPD pattern of Cr-MIL-101: theoretical pattern (black graph), measured powder pattern of Cr-MIL-101-NO₂ (green graph) and measured powder pattern of Cr-MIL-101-NH₂ (red graph).

(2) IR spectra of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂

The IR spectra of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂ are shown in figure S2a and S2b, respectively. The NH₂ (3486 and 3366 cm⁻¹) and the -C-N stretching vibrations (1338 and 1256 cm⁻¹) are clearly visible in the IR spectra of Cr-MIL-101-NH₂ (S2b) compared to the IR spectrum of Cr-MIL-101-NO₂. In this spectrum one can find the asymmetric -NO₂ stretching vibration at 1542 cm⁻¹.

**Fig. S2a:** IR spectrum of Cr-MIL-101-NO₂**Fig. S2b:** IR spectrum of Cr-MIL-101-NH₂

(3) N₂ adsorption isotherm of Cr-MIL-101-NO₂ and Cr-MIL-101-NH₂

In Figure S3 the N₂ sorption isotherms of Cr-MIL-101-NO₂ (filled and open squares) and Cr-MIL-101-NH₂ (filled and open circles) are shown. The specific surface area was calculated from the Brunauer-Emmett-Teller (BET) plot using the approach introduced by Rouquerol et al.. For Cr-MIL-101-NO₂ $S_{\text{BET}} = 1687 \text{ m}^2/\text{g}$ and for Cr-MIL-101-NH₂ $S_{\text{BET}} = 1850 \text{ m}^2/\text{g}$ was calculated. The micropore volume was determined at $p/p_0 = 0.5$. For Cr-MIL-101-NO₂ the observed micropore volume is $V_m = 0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$, for Cr-MIL-101-NH₂ a micropore volume of $V_m = 0.96 \text{ cm}^3/\text{g}$ was determined.

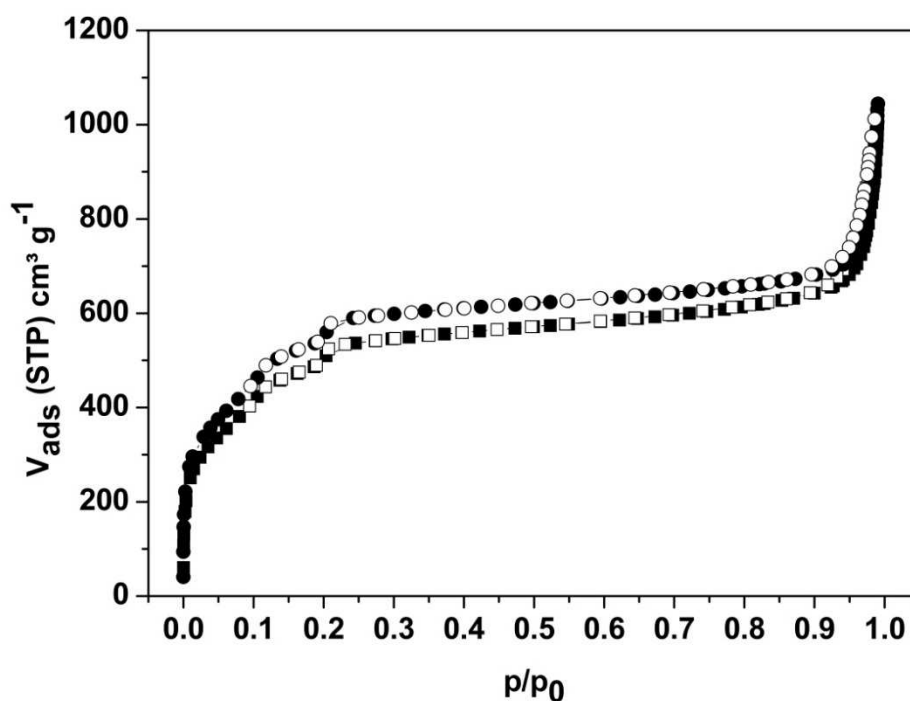


Fig. S3. N₂ adsorption isotherms of Cr-MIL-101-NO₂ (filled squares) and Cr-MIL-101-NH₂ (filled circles) and desorption isotherm (Cr-MIL-101-NO₂ open squares, Cr-MIL-101-NH₂ open circles).

(4) XRPD-pattern of Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea

The powder pattern of Cr-MIL-101_amide (Fig. S4a) indicate the intactness of the MIL structure after the post-synthetic modification reactions, since all reflections positions are the same compared to the unmodified MIL (black graph). The relative intensities are changed due to additional molecules inside the pores. Similar results are observed for Cr-MIL-101_urea (Fig. S4b).

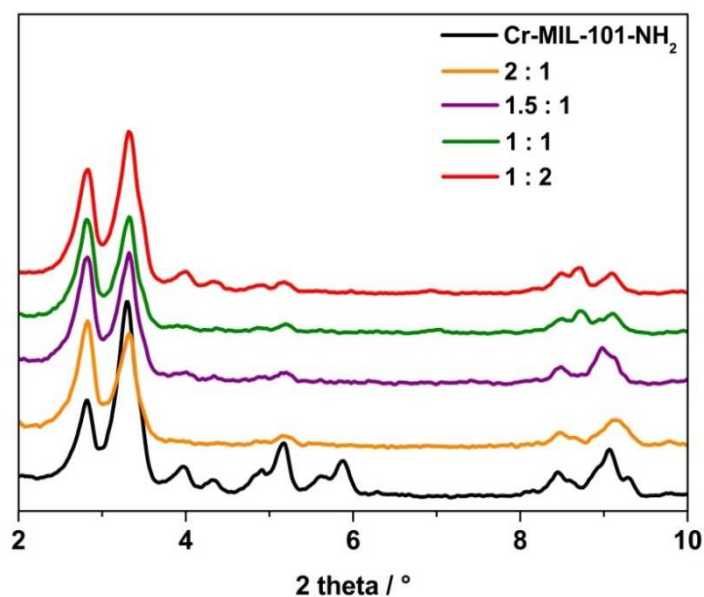


Fig. S4a. XRPD pattern of Cr-MIL-101_amide samples, synthesized with different molar ratios of MIL and dye.

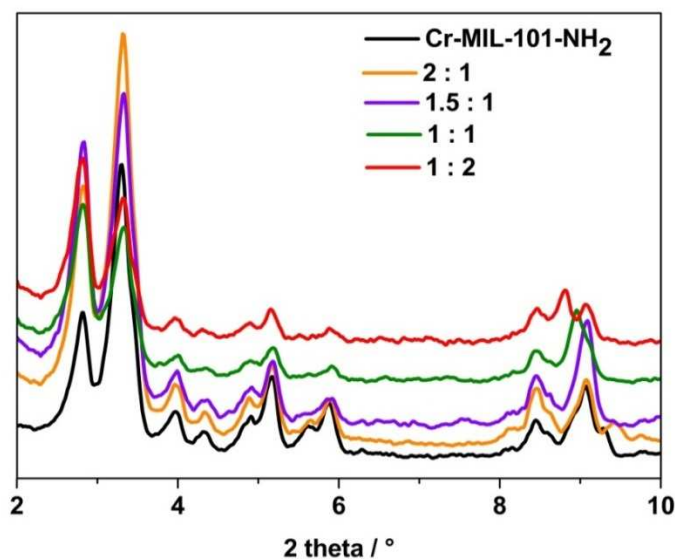


Fig. S4b. XRPD pattern of Cr-MIL-101_urea samples, synthesized with different molar ratios of MIL and dye.

(5) N₂ sorption isotherms of Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea

In the Figures S5a and S5b the ad- (filled squares) and desorption (open squares) isotherms of Cr-MIL-101_amide and Cr-MIL-101_urea are compared with the sorption isotherm of pure Cr-MIL-101-NH₂. In both cases the calculated surface area decreased with increasing dye concentration. This indicates that the highest switch density was achieved at the molar ratio of 1 : 2 (-NH₂ : dye). For calculated surface areas and micropore volumes see Table 1 in the main text.

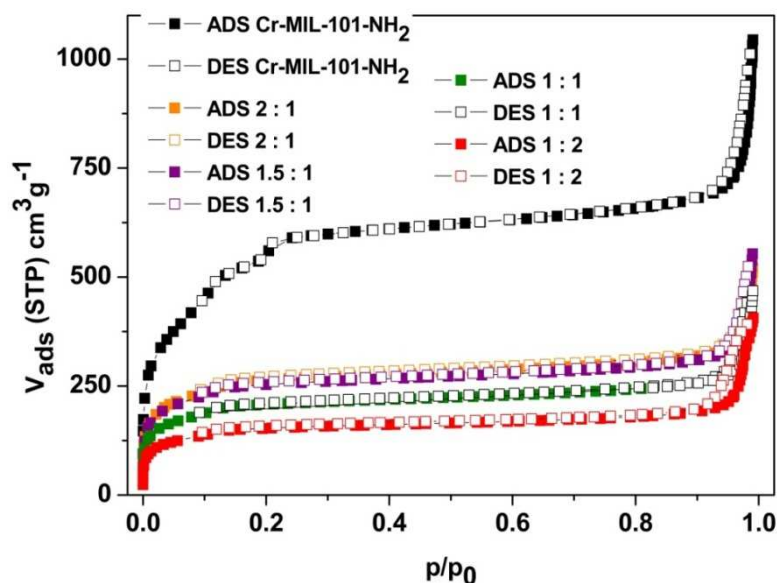


Fig. S5a. N₂ sorption isotherms of Cr-MIL-101-NH₂ (black graph) and Cr-MIL-101_amide synthesized with different molar ratios of -NH₂ : dye 1.

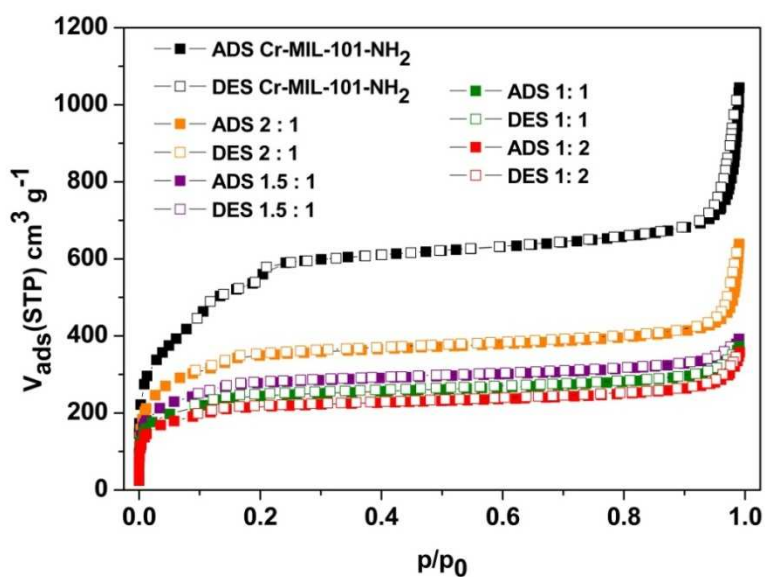


Fig. S5b. N₂ sorption isotherms of Cr-MIL-101-NH₂ (black graph) and Cr-MIL-101_urea synthesized with different molar ratios of -NH₂ : dye 2.

(6) ^{13}C NMR-, HSQC- and COSY-spectrum of $\text{H}_2\text{-BDC}_2\text{-amide}$.

Figure S6a represents the ^{13}C NMR spectrum of $\text{H}_2\text{-BDC}_2\text{-amide}$. The signals of C-atoms are assigned to the picture as followed:

^{13}C NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 166.5$ (s, C-1, C-2), 164.0 (s, C-3), 153.8 (s, C-15), 151.9 (s, C-16), 140.6 (s, C-9), 136.4 (s, C-10), 135.3 (s, C-7), 132.2 (s, C-21), 131.5 (s, C-5), 129.6 (s, C-19, C-20), 128.5 (s, C-11, C-12), 123.6 (s, C-6), 122.9 (s, C-13, C-14), 122.8 (s, C-17, C-18), 120.9 (s, C-8, C-14) ppm. C-4 could not be located, which is not unusual for quaternary C-atoms.

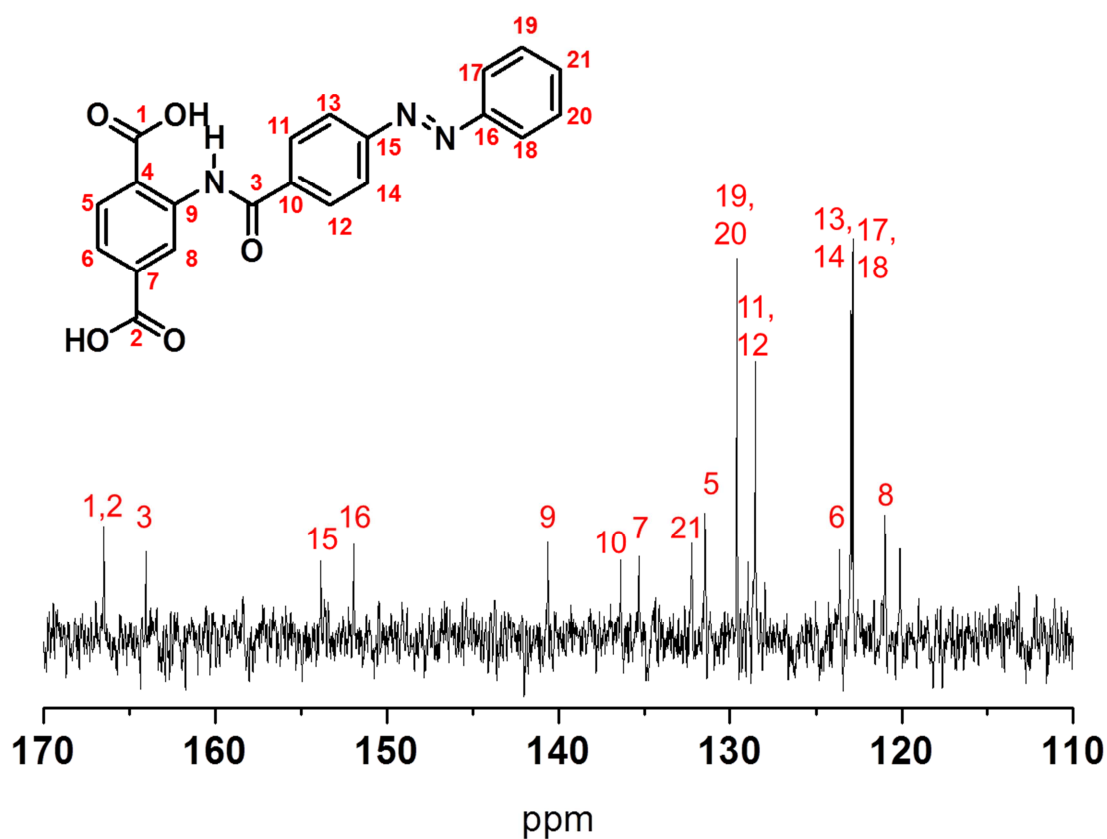


Fig. S6a. ^{13}C NMR spectrum of $\text{H}_2\text{-BDC}_2\text{-amide}$.

The ^1H NMR spectrum of $\text{H}_2\text{-BDC}_2\text{-amide}$ was evaluated using the HSQC-spectrum (Fig. S6b) and the COSY-spectrum (Fig. S6c).

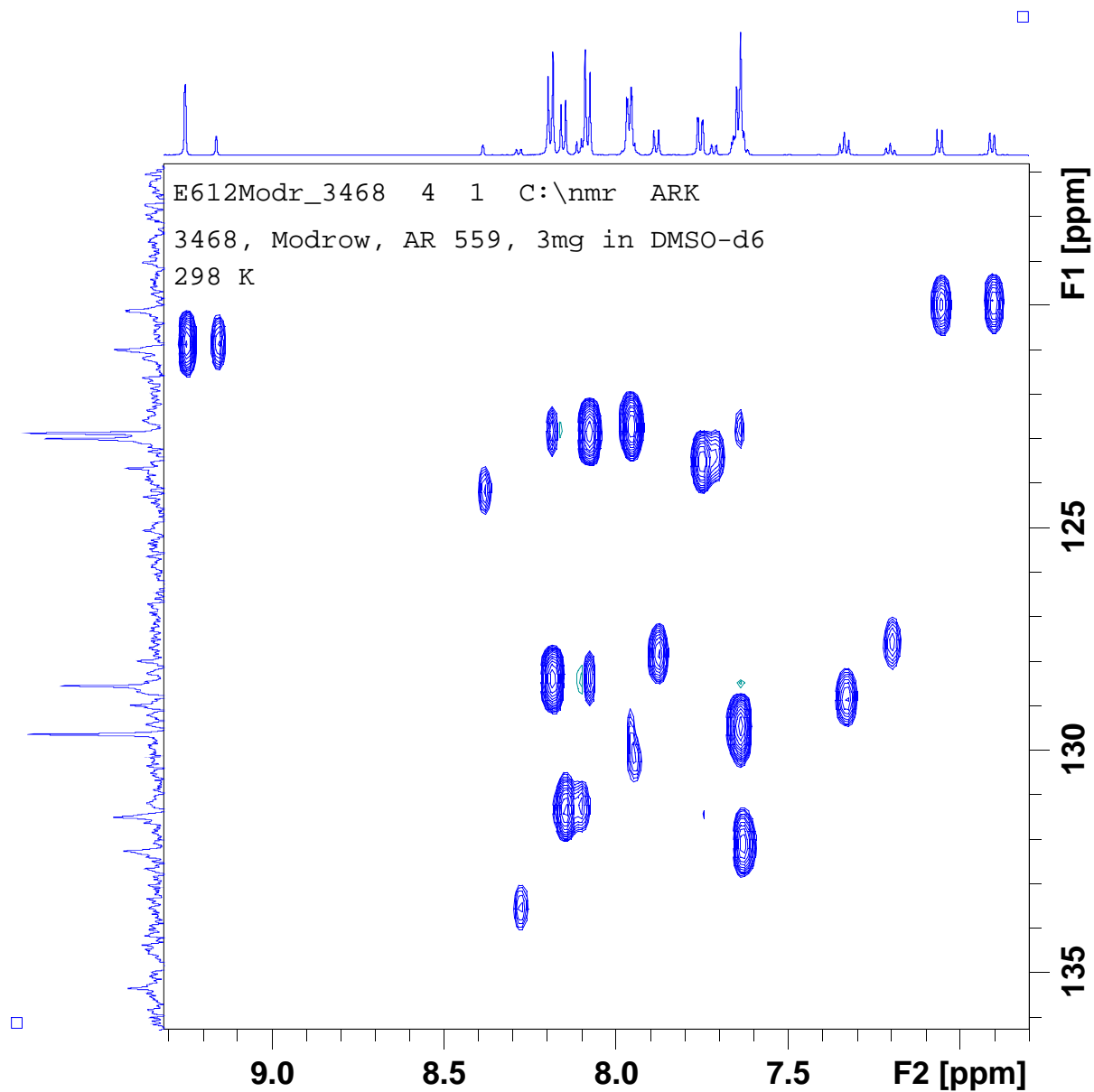


Fig. S6b. HSQC-spectrum of H₂-BDC_amide.

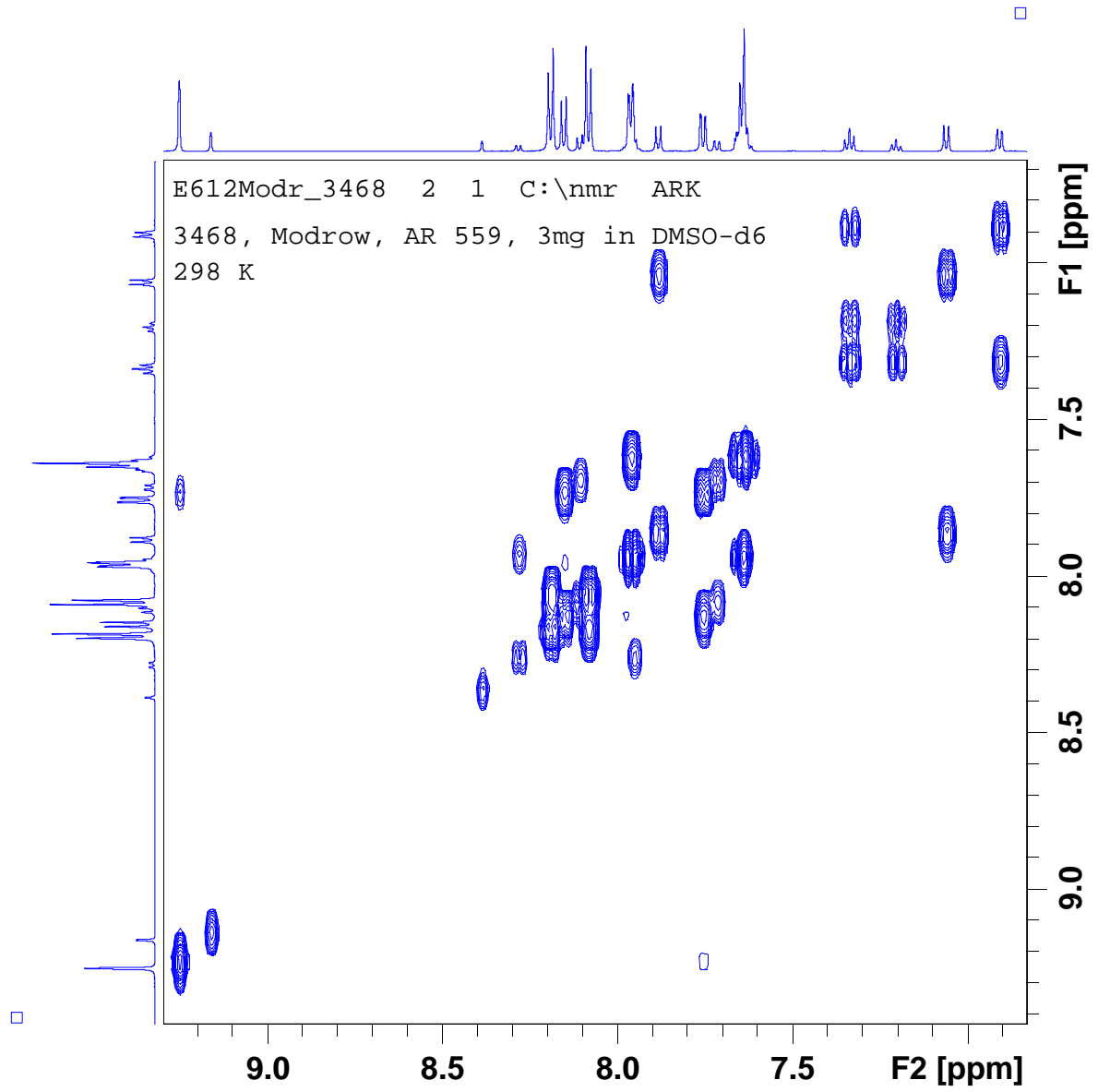


Fig. 6c. COSY-spectrum of H₂-BDC₂amide.

(7) ^{13}C NMR-Dept, HMBC- and COSY- spectrum of H₂-BDC_urea

Since no quaternary carbon atoms are visible in the dept spectrum, only the aromatic carbon atoms with one hydrogen atoms could be located in the dept spectrum of H₂-BDC-urea (Fig. S7a). Here all signals of H₂-BDC_urea could be located and assigned to the molecule (numbering according to figure S7a):

^{13}C NMR-Dept (600 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 131.0$ (s, C-12), 129.1 (s, C-10, C-11), 128.8 (s, C-1), 123.5 (s, C-4, C-5), 122.0 (s, C-8, C-9), 120.7 (s, C-2), 118.4 (s, C-6, C-7)ppm.

Due to the limited solubility of H₂-BDC_urea no ^{13}C NMR could be measured.

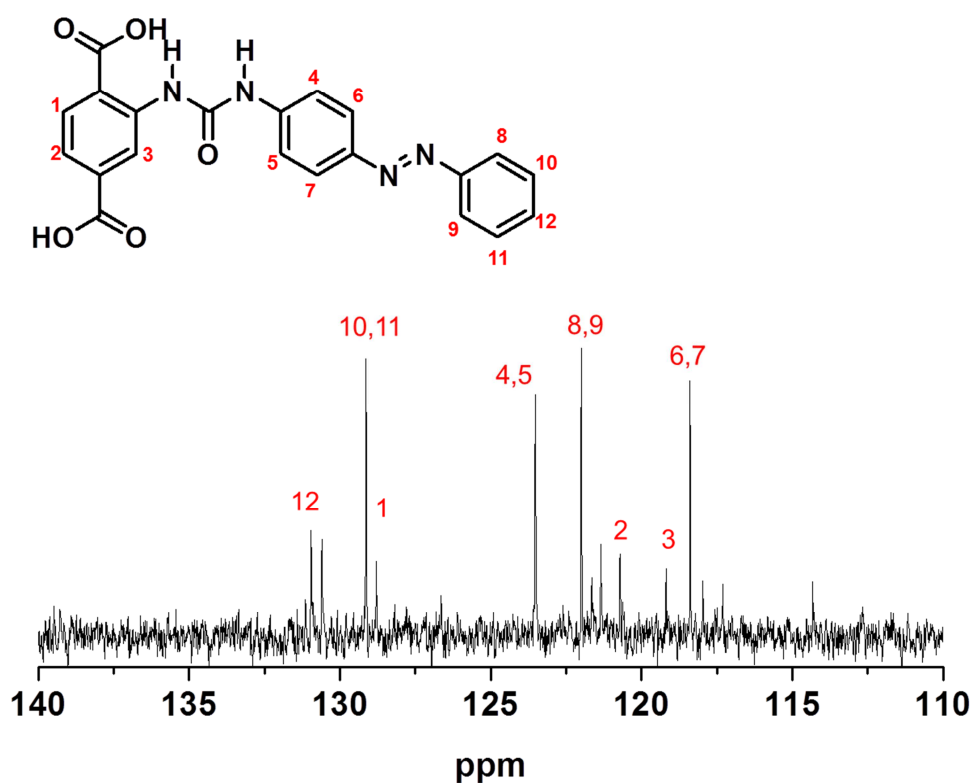


Fig. S7a. Dept ^{13}C NMR spectrum of H₂-BDC_urea.

The ^1H NMR spectrum of H₂-BDC_urea was evaluated using the HMBC-spectrum (Fig. S7b) and the COSY-spectrum (Fig. S7c).

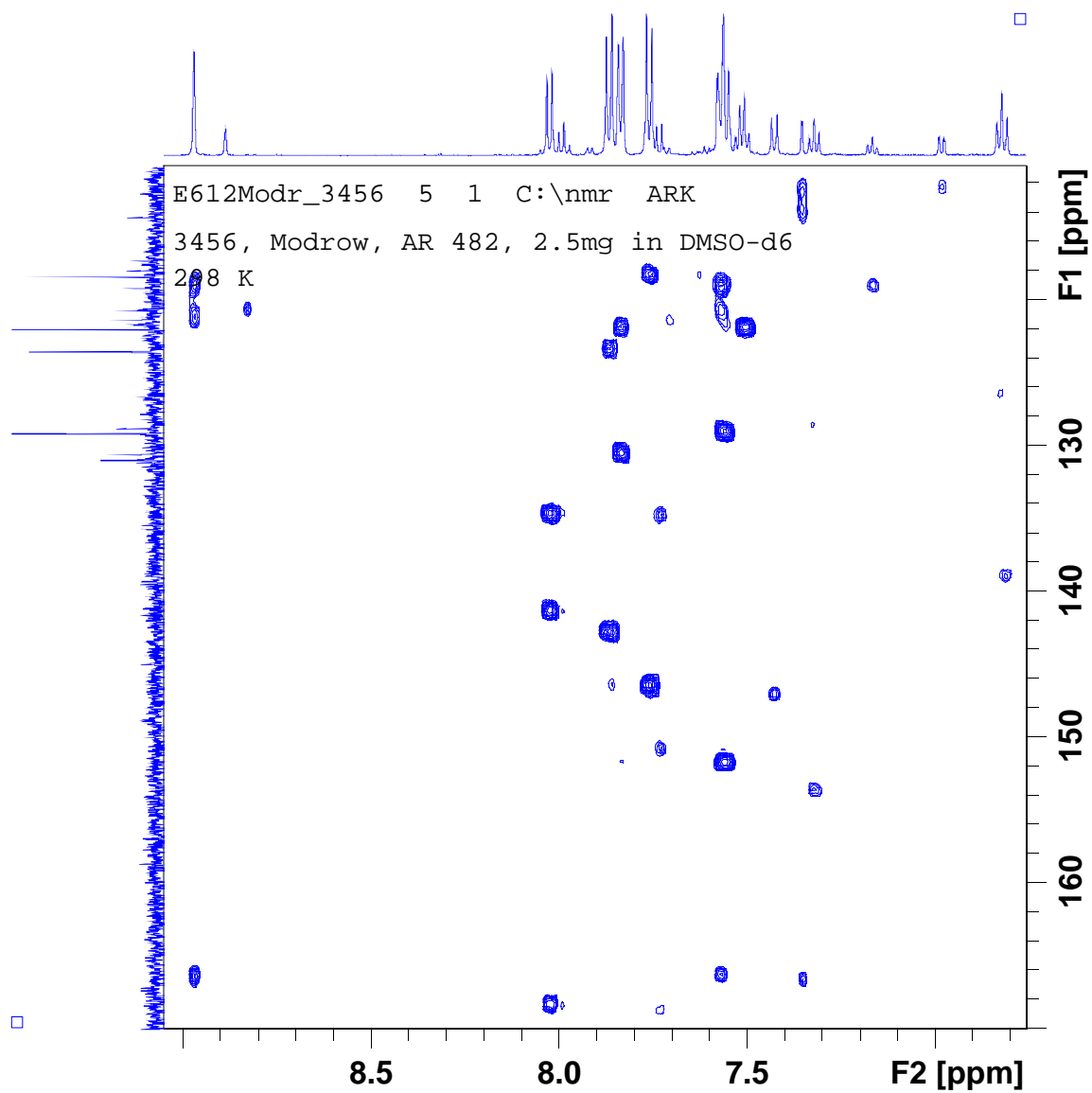


Fig. 7b. HMBC-spectrum of H₂-BDC_urea.

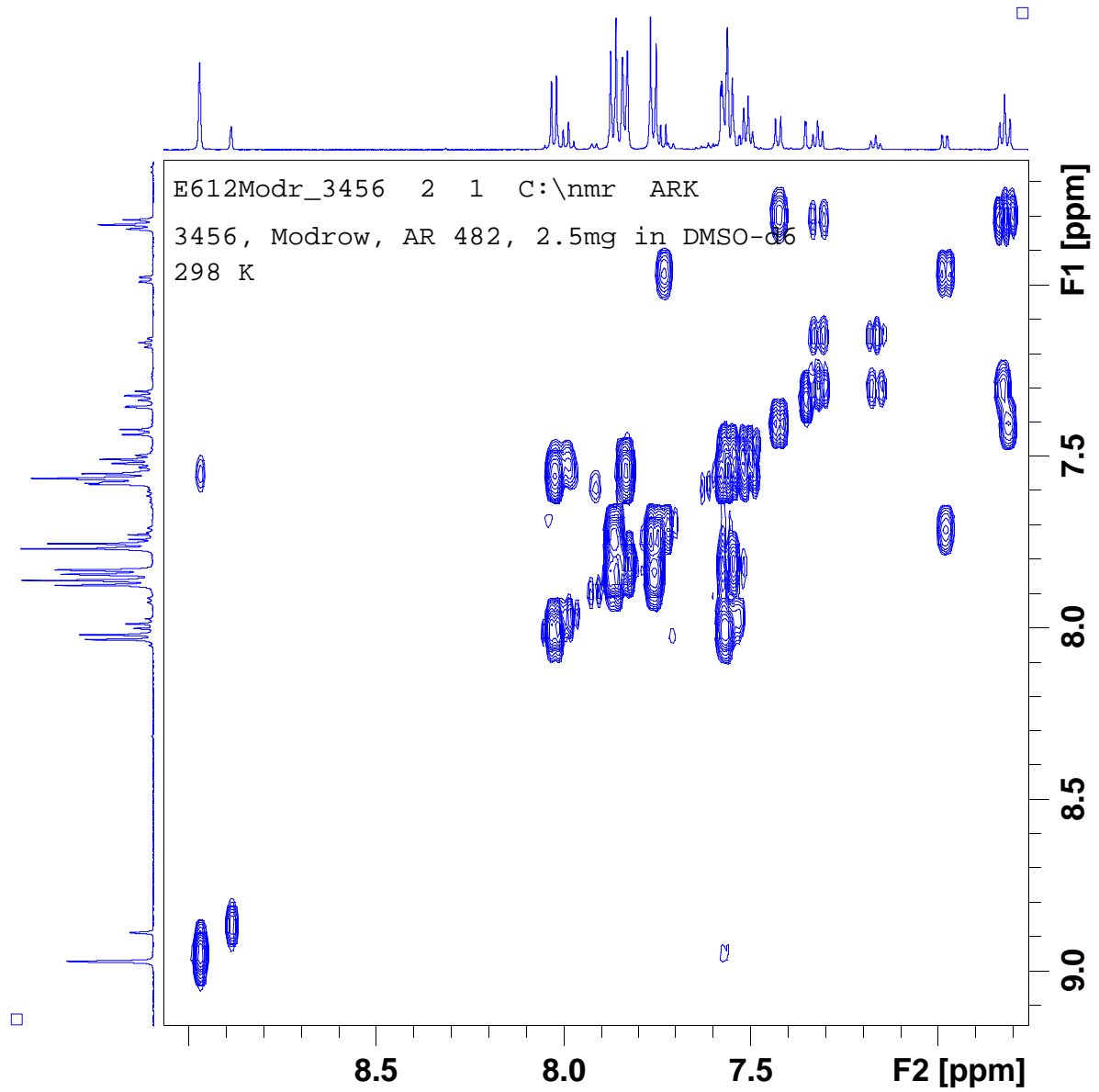


Fig. 7c. COSY-spectrum of H₂-BDC_urea.

(8) ^1H NMR spectra of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_amide}$

In Figure S8a the ^1H NMR spectrum of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_amide}$ is shown in the region of 12 to 3.5 ppm. The signal at 11.5 ppm can be assigned to the amide proton and the prominent signal at 9 ppm could be assigned to the proton 3 (numbering according to figure S8a).

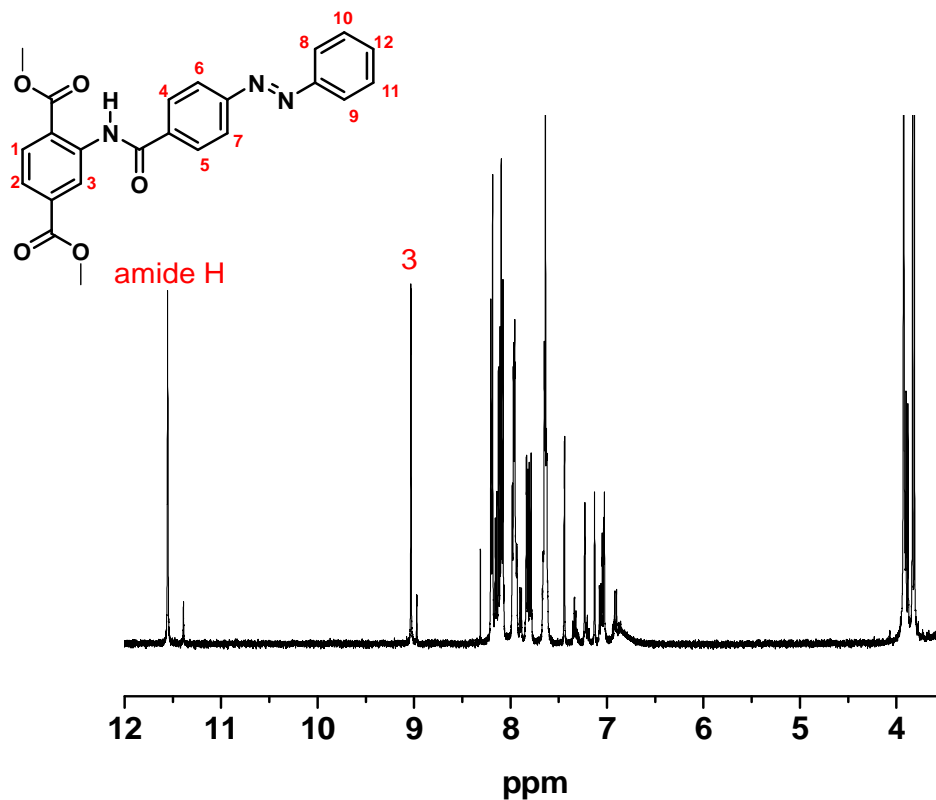


Fig. S8a. ^1H NMR spectrum of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_amide}$ in the region of 12 to 3.5 ppm.

An enlarged section (8.2 to 6.8 ppm) of the ^1H NMR spectrum of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_amide}$ is shown in Figure S8b. All protons of the desired molecule could be located in the ^1H NMR spectrum (numbering according to Figure S8a). The signals of the methyl groups of the dimethylester are found at 3.92 ppm, the small signal at 3.90 ppm can be assigned to the methyl groups of the other isomer. The signal at 3.8 ppm are due to the methyl groups of the aminoterephthalatedimethylester (Fig. S8c).

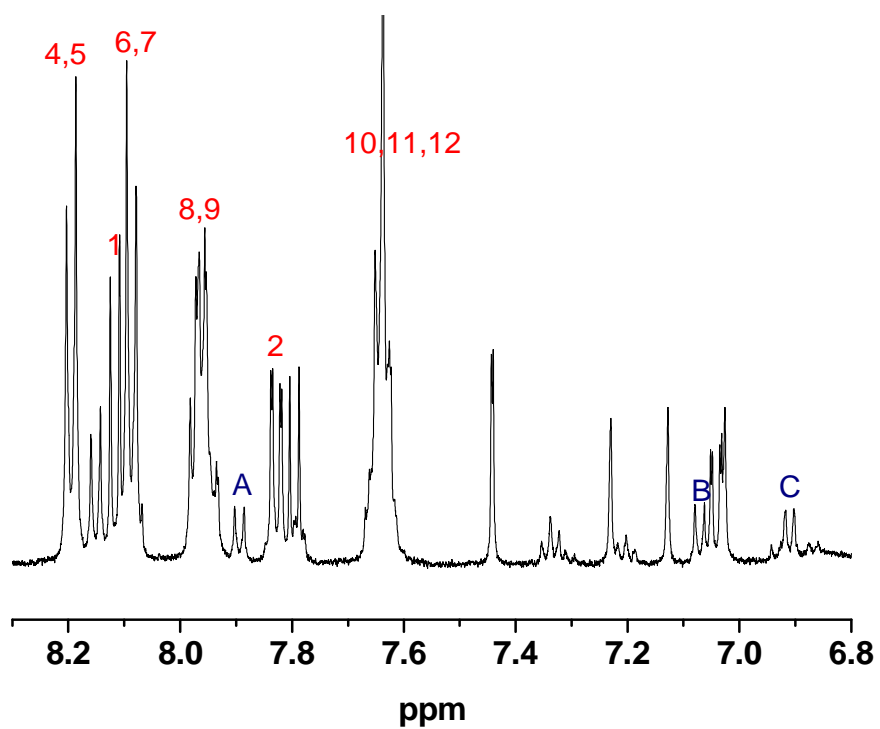


Fig. S8b. ¹H NMR spectrum of (H₃C)₂-BDC_amide in the region of 8.2 to 6.8 ppm.

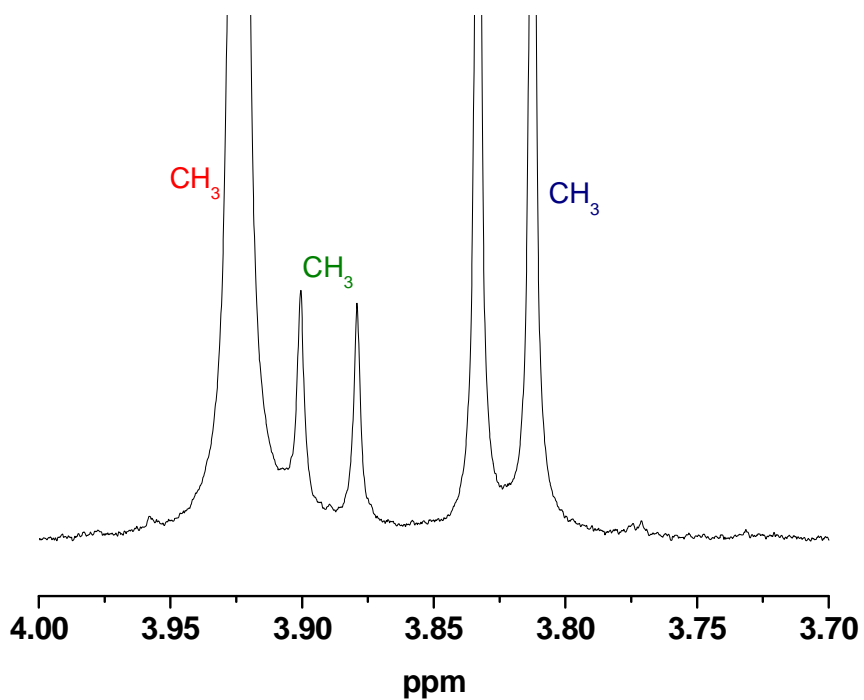


Fig. S8c. ¹H NMR spectrum of (H₃C)₂-BDC_amide in the region of 4 to 3.7 ppm.

(9) ^1H NMR spectra of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_urea}$

Figure S9a shows the ^1H NMR spectrum of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_urea}$ in the region of 10.5 to 6.5 ppm. The signals of both urea protons are clearly visible at 10.4 and 10.2 ppm. All other protons of $\text{H}_2\text{BDC_urea}$ could also be located and are marked in red. The protons marked in green were assigned to the other isomer of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_urea}$. Since most of the signals between 7.6 and 7.0 ppm overlap, only a few protons were found. The protons of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC-NH}_2$ could not be located, but since the protons of the methyl groups were found (Fig. S9b), $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC-NH}_2$ is present in the sample.

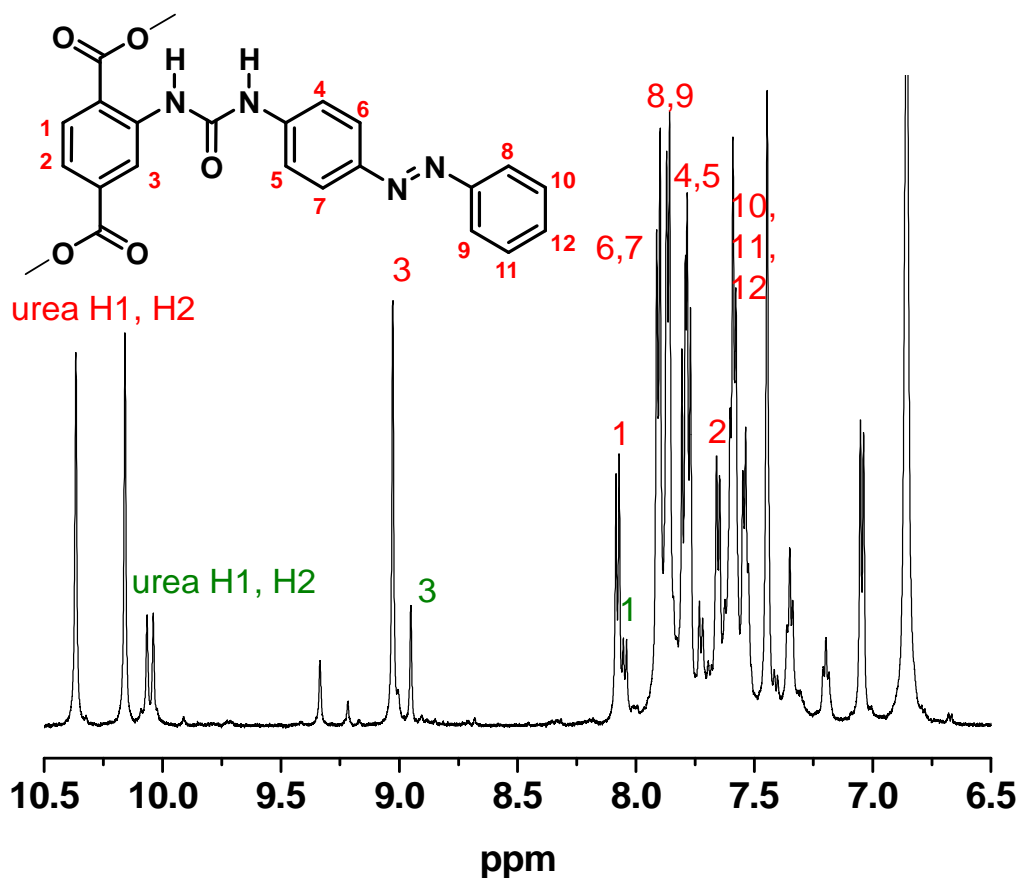


Fig. S9a. ^1H NMR spectrum of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-BDC_urea}$ in the region of 10.5 to 6.5 ppm.

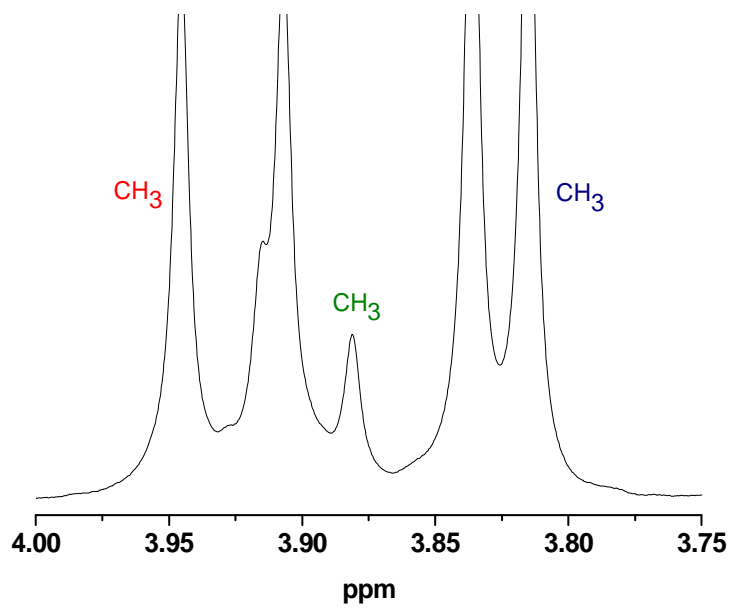


Fig. S9b. ¹H NMR spectrum of (H₃C)₂-BDC_urea in the region of 4 to 3.75 ppm.

(10) Results of the UV/Vis switching experiments of 1 and 2 in solution

Both dye molecules were dissolved in DMSO/CH₂Cl₂ before a UV/Vis spectrum was recorded (Fig. S10a, S10b). After an irradiation period of 5 min with UV light ($\lambda = 365$ nm), intensive changes are visible in the detected UV/Vis spectrum. The intensity of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (*trans*-isomer: 328 nm (**1**) and 332 nm (**2**), *cis*-isomer: 328 nm (**1**) and 287 nm (**2**)) decreases and the intensity of the $n \rightarrow \pi^*$ transition (*trans*-isomer: 447 nm (**1**) and 440 nm (**2**), *cis*-isomer: 436 nm (**1**) and 437 nm (**2**)) increases. After irradiation with visible light ($\lambda = 455$ nm), the intensities changed vice versa. This process could be monitored over several switching cycles, demonstrated on the right side of the UV/Vis spectrum for the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. Therefore, the reversible *cis/trans* isomerization of dye molecule **1** and **2** is possible in solution.

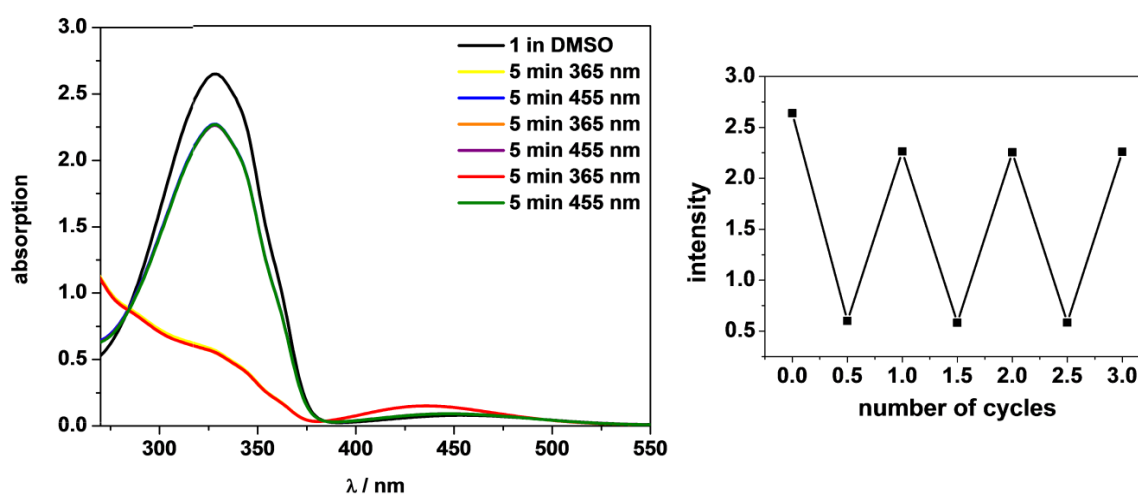


Fig. S10a: Results of the UV/Vis switching experiment of 1 in DMSO.

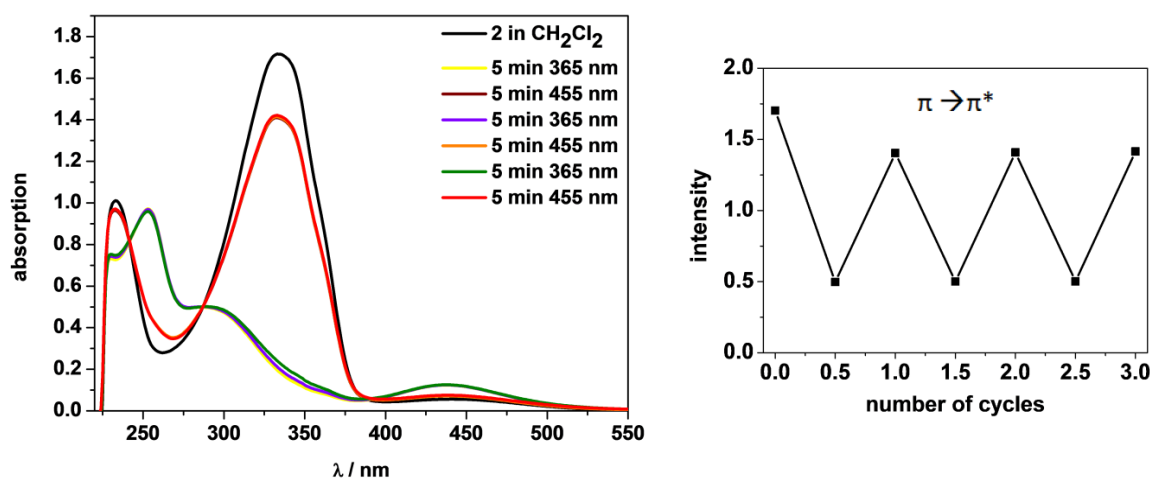


Fig. S10b: Results of the UV/Vis switching experiment of 2 in CH₂Cl₂.

(11) Results of the UV/Vis switching experiments of 1 and 2 in a BaSO₄ matrix

The dye molecule **1** was mixed with BaSO₄ and a UV/Vis spectrum was recorded (Fig. S11a). After that the sample was irradiated with UV light ($\lambda = 365$ nm) another UV/Vis spectrum was recorded (orange and purple graph, Fig. S11a). No switching effects were observed, even after the sample was irradiated with visible light ($\lambda = 455$ nm, green and red graph, Fig. S11a). This experiment indicates that the pure dye **1** does not show any switching effects in the solid state.

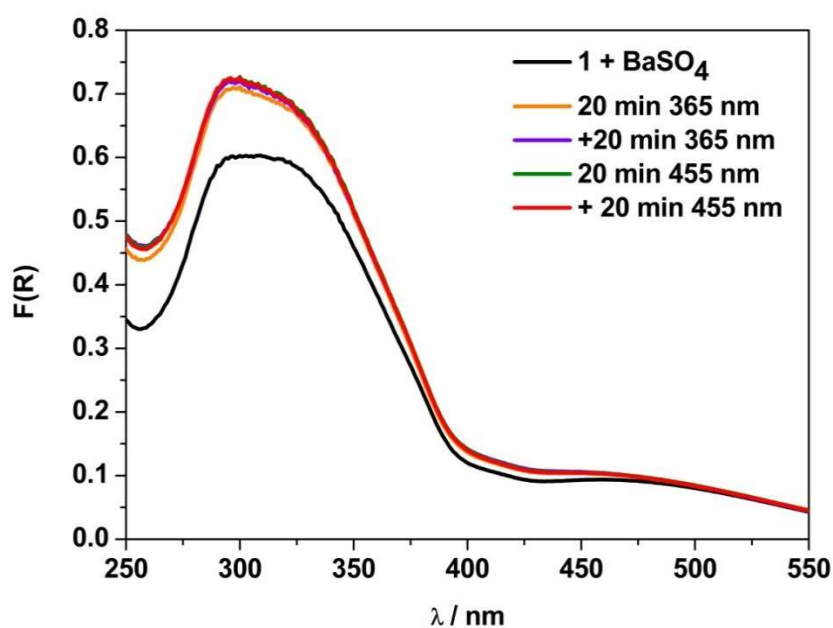


Fig. S11a. UV/Vis spectra of **1** in a BaSO₄ matrix.

Similar results were obtained for the UV/Vis switching experiment of the dye molecule **2** in a BaSO₄ (Fig. S11b). After that the sample was irradiated with UV light ($\lambda = 365$ nm), the purple and red graph (Fig. S11b) were obtained. No meaningful switching effects were observed, even after the sample was irradiated with visible light ($\lambda = 455$ nm, green graph, Fig. S11b). This experiment indicates that the pure dye **2** does not show any switching effects in the solid state.

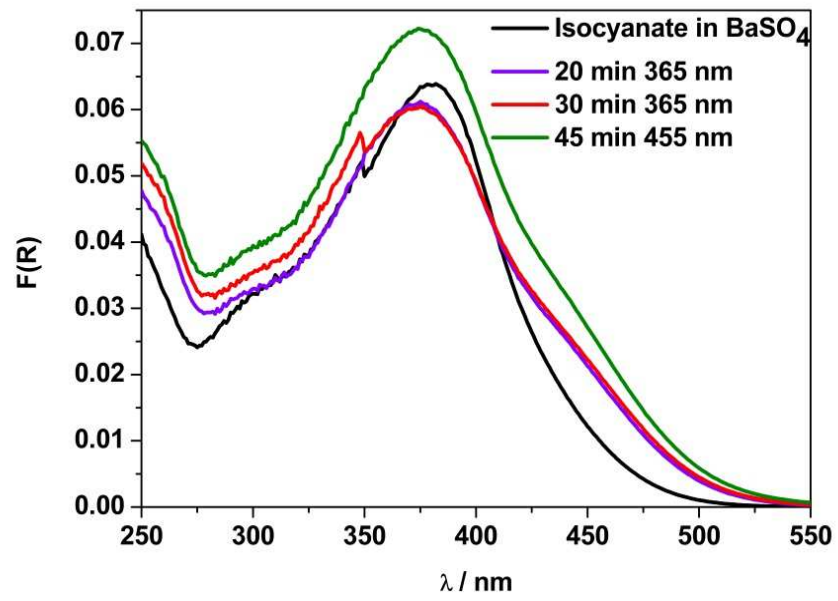


Fig. S11b: UV/Vis spectra of **2** in a BaSO₄ matrix.

(12) Results of the UV/Vis switching experiments of all Cr-MIL-101_amide samples

The results of all UV/Vis switching experiments of all Cr-MIL-101_amide samples are shown in Fig. 12a-d. The partial reversibility can be followed in the scheme on the right hand side of every graph. The intensities of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (at around 338 nm) were collected over the number of cycles.

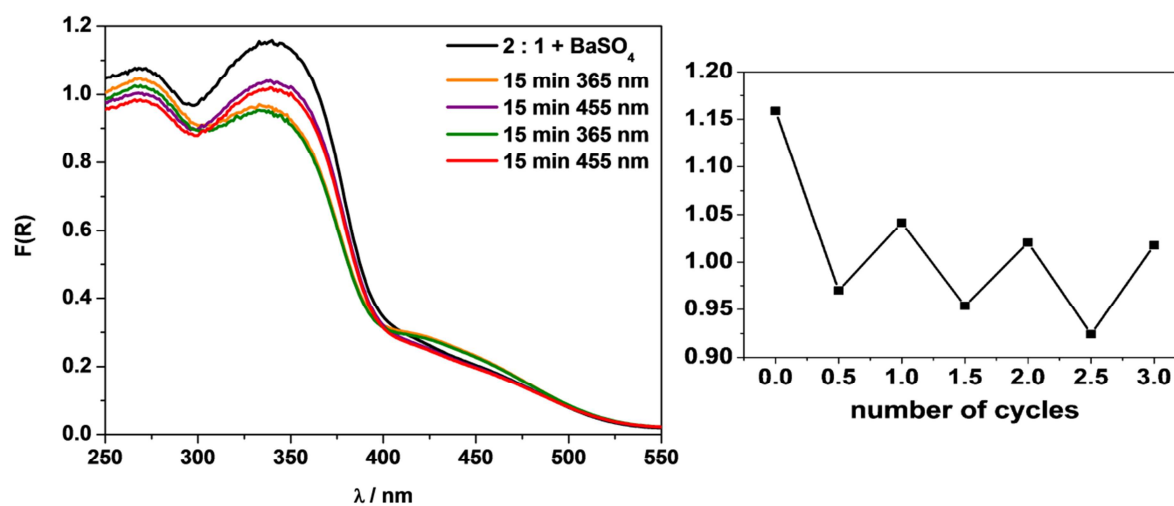


Fig. 12a. Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_amide with a molar ratio of 2:1 (-NH₂ : dye).

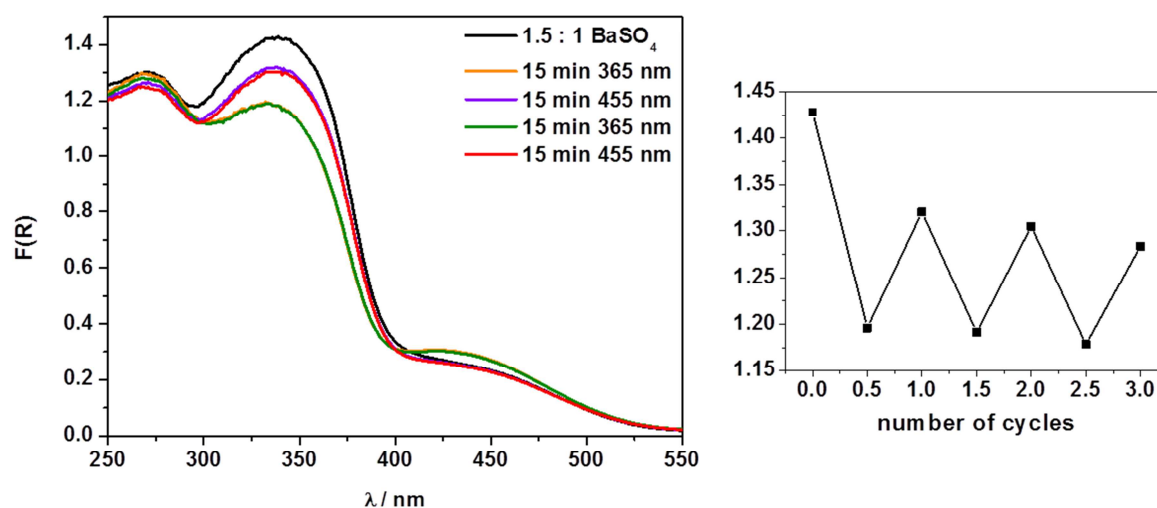


Fig. 12b. Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_amide with a molar ratio of 1.5:1 (-NH₂ : dye).

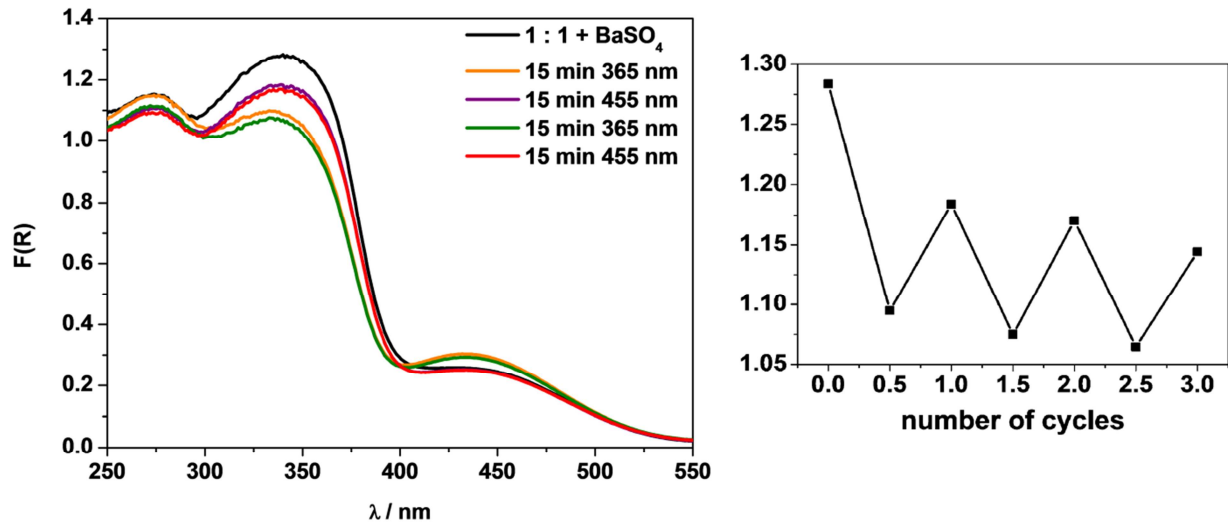


Fig. 12c. Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_amide with a molar ratio of 1:1 ($-\text{NH}_2$: dye).

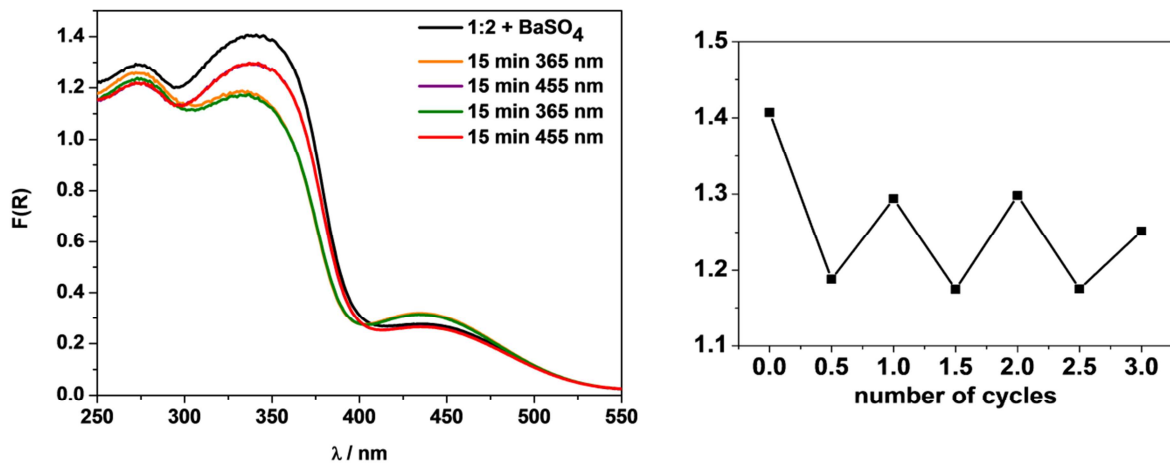


Fig. 12d. Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_amide with a molar ratio of 1:2 ($-\text{NH}_2$: dye).

(13) Results of the UV/Vis switching experiments of all Cr-MIL-101_urea samples

The results of all UV/Vis switching experiments of all Cr-MIL-101_urea samples are shown in Fig. 13a-d. The partial reversibility can be followed in the scheme on the right hand side of every graph. The intensities of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (at around 368 nm) were collected over the number of cycles.

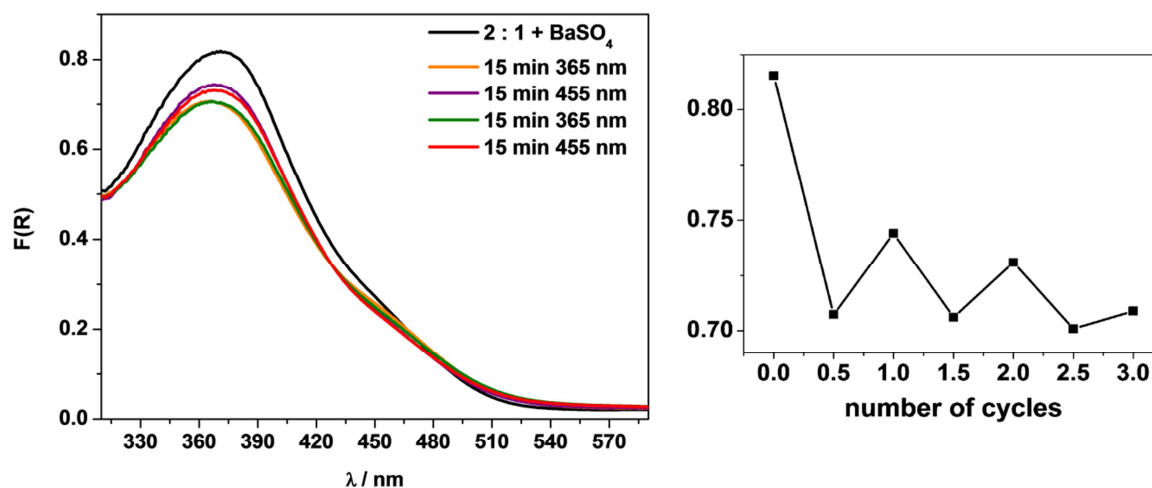


Fig. 13a: Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_urea with a molar ratio of 2:1 (-NH₂ : dye) .

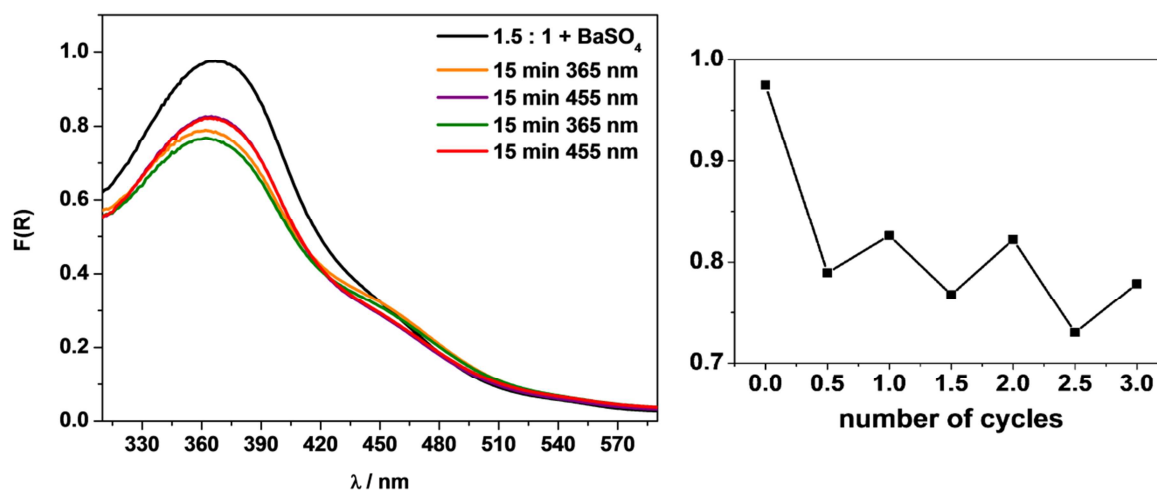


Fig. 13b: Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_urea with a molar ratio of 1.5:1 (-NH₂ : dye).

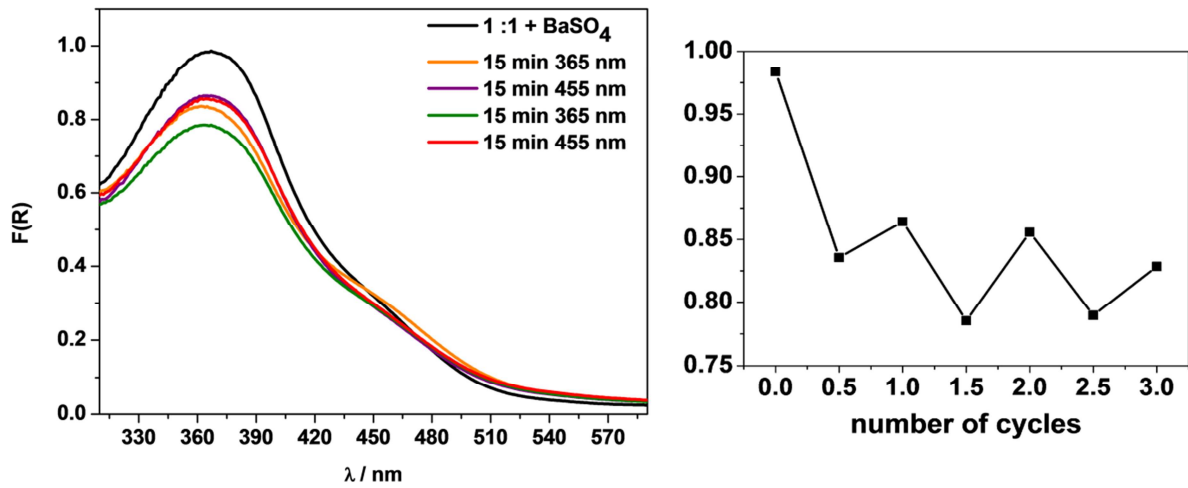


Fig. 13c: Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_urea with a molar ratio of 1:1 (-NH₂ : dye).

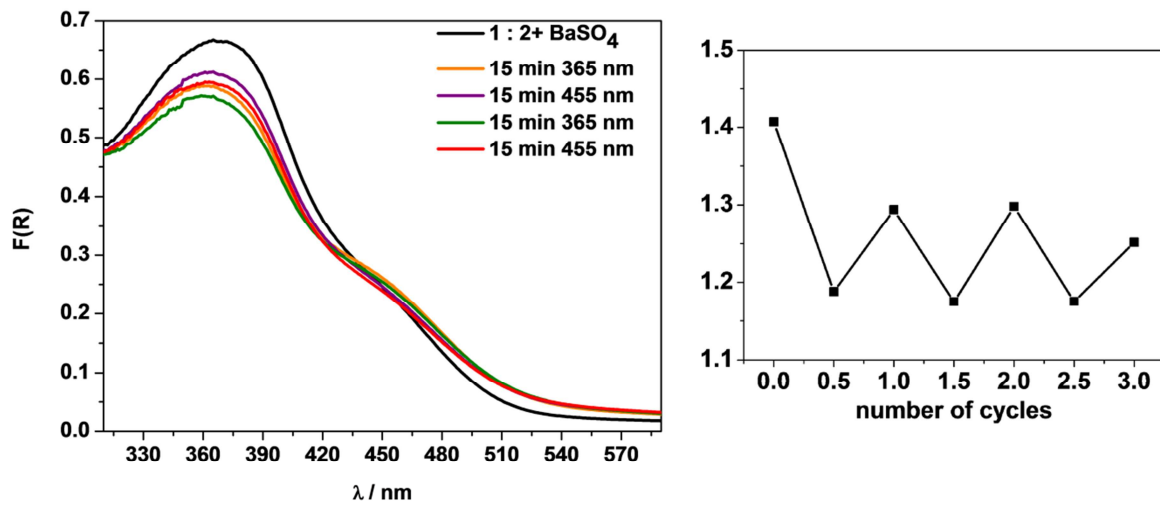


Fig. 13d: Results of the UV/Vis switching experiment of Cr-MIL-101_urea with a molar ratio of 1:2 (-NH₂ : dye).

(14) Results of the UV/Vis switching experiments of H₂-BDC₂-amide in DMSO

Figure S14 shows the results of the UV/Vis switching experiment of H₂-BDC₂-amide in DMSO. After an irradiation period of 5 min with UV light, an intensive decrease of the maxima at 337 nm is visible (red graph). The maximum increases again after irradiation with visible light (green graph). This process is reversible over several cycles (Fig. S14, right). These results proof the successful modification of Cr-MIL-101-NH₂ with **1**.

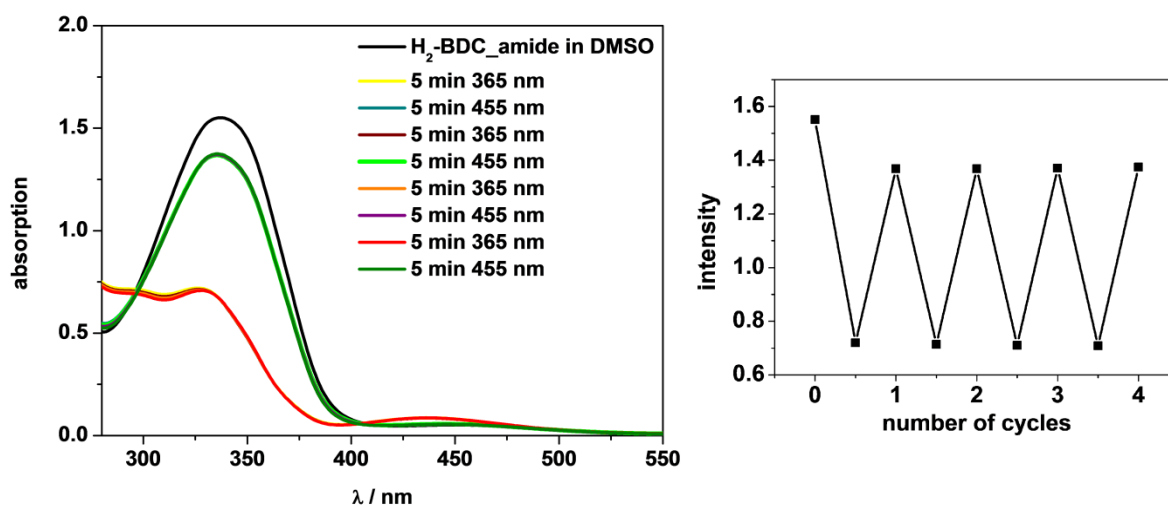


Fig. S14. Results of the UV/Vis switching experiment of H₂-BDC₂-amide in DMSO.

(15) Results of the UV/Vis switching experiments of H₂-BDC_urea in DMSO

Figure S15 shows the results of the UV/Vis switching experiment of H₂-BDC_urea in DMSO. After an irradiation period of 5 min with UV light, an intensive decrease of the maxima at 371 nm is visible (red graph). The maximum increases again after irradiation with visible light (green graph). This process is reversible over several cycles (Fig. S15, right). These results proof the successful modification of Cr-MIL-101-NH₂ with **2**.

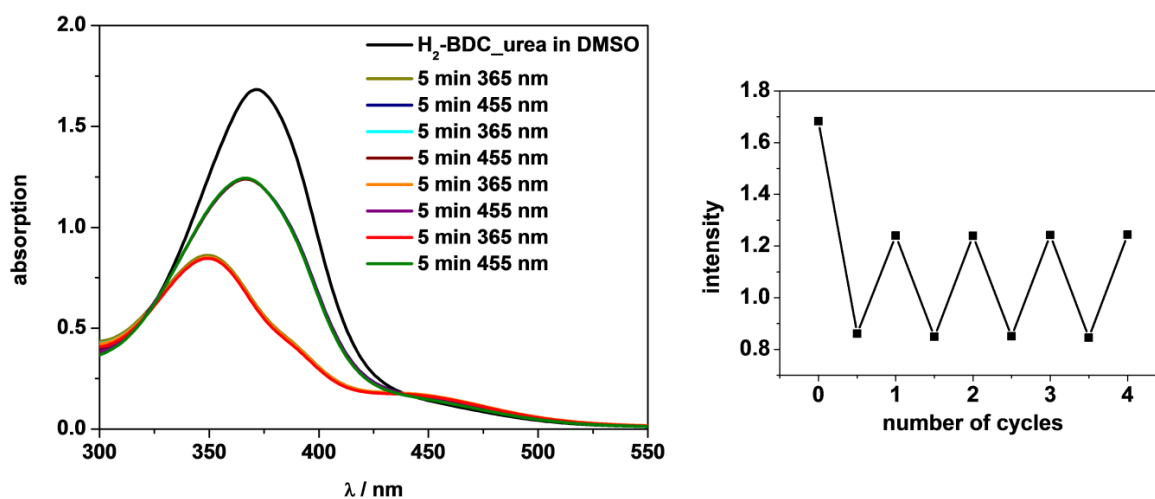


Fig. S15: Results of the UV/Vis switching experiment of H₂-BDC_urea in DMSO.

(16) Results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_amide

Figure S16 shows the results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_amide. The intensity of the $\pi \rightarrow \pi^*$ band decreased after an irradiation period of 15 min with UV light and the maximum of the $n \rightarrow \pi^*$ transition band increased (Fig. S16, green graph). After 16 h at room temperature (sample was left in the dark) no changes were observed in the UV/Vis spectrum of Cr-MIL-101_amide (Fig. S16, red graph).

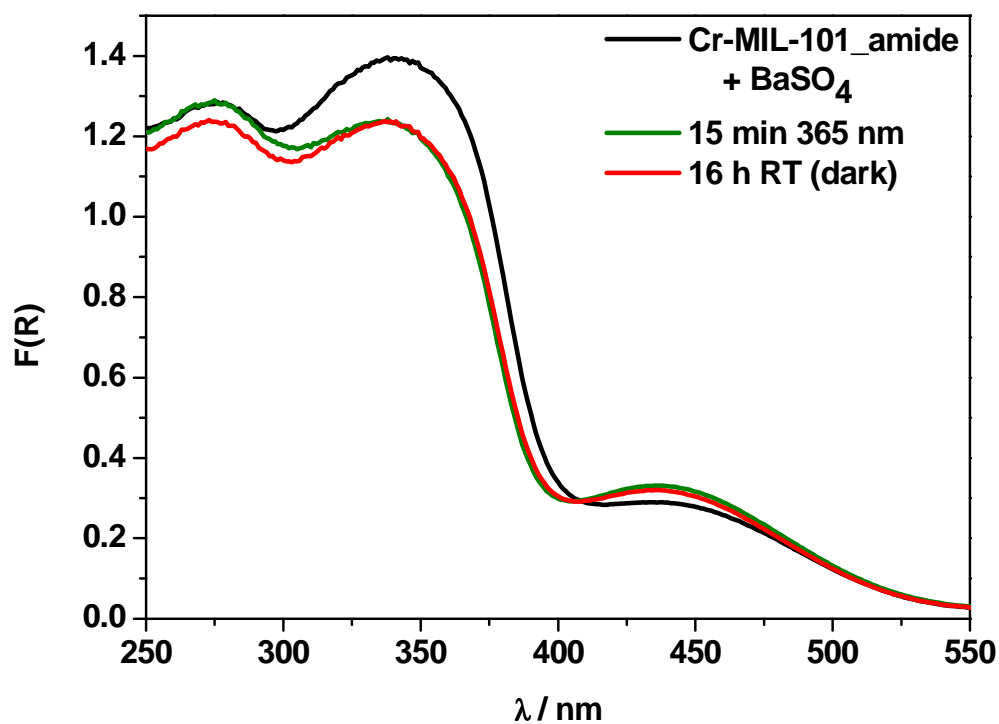


Fig. S16. Results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_amide.

(17) Results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_urea

Figure S17 shows the results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_urea. The intensity of the $\pi \rightarrow \pi^*$ band decreased after an irradiation period of 15 min with UV light (Fig. S17, green graph). After 16 h at room temperature (sample was left in the dark) only small changes were observed in the UV/Vis spectrum of Cr-MIL-101_urea (Fig. S17, red graph).

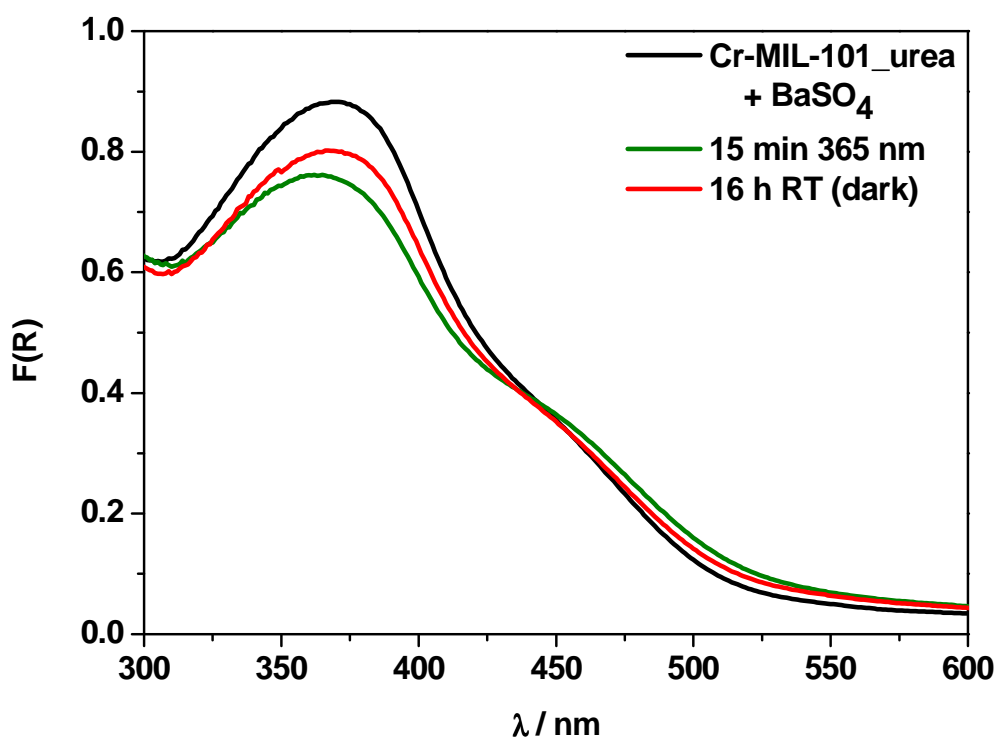


Fig. S17. Results of the thermal relaxation of Cr-MIL-101_amide.

8 Tagungsbeiträge/Publikationen

Vorträge

- 16.07.2008** **SFB 677 Seminar**
Progress Report, Project C5
- 21.-22.10.2008** **SFB 677 Kolloquium der NachwuchswissenschaftlerInnen**
Short Introduction to Porous Materials
- 11.02.2009** **SFB 677 Seminar**
Progress Report, Project C5
- 10.06.2009** **SFB 677 Seminar**
Progress Report, Project C5
- 09.06.2010** **SFB 677 Seminar**
Progress Report, Project C5
- 24.-25.09.2010** **Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Greifswald**
Switchable, Porous Inorganic-Organic Hybrid Compounds
- 15.11.2011** **AC-Kolloquium der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**
Switchable, Porous Inorganic-Organic Hybrid Compounds
- 07.-09.03.2012** **24. Deutsche Zeolith-Tagung, Magdeburg**
Vortrag im Rahmen des Posterpreises der Deutschen Zeolith-Tagung

Poster

- 25.-26.09.2008** **Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Braunschweig**
Switchable host-guest-compounds based on Faujasite and azopyridines
- 27.-29.05.2009** **SFB Conference, Molecular Switches: Elementary Processes and Applications, Salzac Conference Center**
Switchable, Porous Inorganic-Organic Hybrid Compounds
- 03.-05.03.2010** **22. Deutsche Zeolith-Tagung, München**
Switchable, Porous Inorganic-Organic Hybrid Compounds
- 02.-04.03.2011** **23. Deutsche Zeolith-Tagung, Erlangen**
Switchable, Porous Inorganic-Organic Hybrid Compounds
- 04.-07.09.2011** **GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Bremen**
The first porous MOF with photoswitchable linker molecules
-

Auszeichnungen

02.-04.03.2011 **23. Deutsche Zeolith-Tagung, Erlangen**
George-Kokotailo Posterpreis

Veröffentlichungen

- 1) **A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock**
The first porous MOF with photoswitchable linker molecules
Dalton Trans. **2011**, 40, 4217-4222

- 2) **S. Bernt, M. Feyand, A. Modrow, J. Wack, J. Senker, N. Stock**
[Zn(C₃H₃N₂)(C₃H₃N₂-N=N-C₆H₅)], a Mixed-Linker ZIF Containing a Photo-switchable Phenylazo Group
Eur. J. Inorg. Chem. **2011**, 5378-5383.

- 3) **A. Modrow, M. Feyand, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock**
Systematic investigation of porous inorganic-organic hybrid compounds with photo switchable properties
Z. Anorg. Allg. Chem. **2012**, DOI: 10.1002/zaac.201200048.

- 4) **A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock**
Introducing a photo switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification
Dalton Trans. **2012**, DOI: 10.1039/c2dt30672g.

Curriculum Vitae

ANTJE MODROW



Persönliche Daten

| | |
|---------------------|-----------------|
| Geburtsdatum | 04. August 1984 |
| Geburtsort | Bad Segeberg |
| Familienstand | verheiratet |
| Geburtsname | Reher |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |

Ausbildung

| | |
|--------------------------|---|
| seit 06/2008 | Promotion im Institut der Anorganischen Chemie bei Prof. Dr. Norbert Stock an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Thema: <i>Schaltbare, poröse, anorganisch-organische Hybridverbindungen</i> |
| 10/2005 - 06/2008 | Diplomstudiengang Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit Abschluss als Diplom-Chemikerin Diplomarbeit bei Prof. Dr. Norbert Stock, Thema: <i>Poröse Hybridmaterialien mit Schaltfunktion auf Basis von Faujasit</i> |
| 10/2003 - 09/2005 | Diplomstudiengang Chemie an der Technische Universität Dresden bis zum Vordiplom |
| 08/1994 - 06/2003 | Städtisches Gymnasium, Bad Segeberg Abitur |
| 08/1990 – 07/1994 | Heinrich-Rantzau-Schule, Bad Segeberg |

A. Modrow

Antje Modrow

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig –abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung durch meinen Doktorvater – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Teile der Arbeit wurden in den genannten Journalen als wissenschaftliche Beiträge bereits veröffentlicht. Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch, weder an der CAU Kiel, noch an einer anderen Hochschule, unternommen habe und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgesellschaft entstanden ist.