

**Metallorganische Gerüstverbindungen
als Wirtsmaterialien für Azobenzole:
Strukturen und photochrome Eigenschaften**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Daniela Hermann

aus Recklinghausen

Berichterstatter:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
Prof. Dr. Dominik Schaniel

Tag der mündlichen Prüfung:

26.11.2013

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von März 2010 bis Oktober 2013 am Department für Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Professor Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

Azobenzol (AZB) und seine Derivate Perfluorazobenzol (*pF*-AZB), 4*H*,4'*H*-Octafluorazobenzol (*oF*-AZB) und 2,2',6,6'-Tetrafluorazobenzol (*tF*-AZB) wurden durch Sublimation im Vakuum in die literaturbekannten metallorganischen Gerüstverbindungen MOF-5, MIL-68(In), MIL-68(Ga), MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) eingelagert. Auf diese Weise wurden 20 Verbindungen des Typs AZB_x@MOF erhalten und 15 davon auf ihre photochromen Eigenschaften hin untersucht. Durch Belichtung wurde die *trans/cis*-Isomerisierung der Azobenzole ausgelöst und die resultierende Isomeren-Zusammensetzung mittels IR-Spektroskopie untersucht.

Das thermodynamisch stabilere *trans*-Azobenzol konnte in den Verbindungen AZB@MOF-5, AZB@MIL-68(In) und AZB@MIL-68(Ga) durch Belichtung mit UV-Licht in das *cis*-Isomer überführt werden. Mit maximal 30 % *cis*-Azobenzol wurde die Schaltbarkeit im Vergleich zum kristallinen Feststoff (12 %) deutlich verbessert. In AZB@MIL-53(Al) ist die Isomerisierung der *trans*-Azobenzol-Moleküle im Poreninneren nicht möglich. Die unterschiedlichen Eigenschaften von AZB@MIL-68(Ga) und AZB@MIL-53(Al) konnten anhand ihrer Kristallstrukturen erklärt werden. Die Strukturlösung erfolgte aus hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen, die bei 120 K aufgenommen wurden. Über Realraum-Methoden konnten dabei die bekannten Molekül- und Gerüststrukturen ausgenutzt werden.

Für Perfluorazobenzol und Octafluorazobenzol wurde ein deutlicher Einfluss des Wirtsmaterials auf die Schaltbarkeit der Gastmoleküle gefunden. Der größte Anteil *cis*-Perfluorazobenzol wurde eingelagert in MIL-68(In) erhalten (79 %). Mit sinkendem Porendurchmesser konnten weniger Moleküle durch Belichtung in das *cis*-Isomer überführt werden. Warum die *trans*→*cis*-Isomerisierung von *pF*-AZB@MIL-53(Al) dennoch möglich ist, wird ebenfalls anhand der Kristallstruktur deutlich.

Die von der Porengröße abhängigen photochromen Eigenschaften zeigen sich auch für Octafluorazobenzol. Insgesamt wird hier durch Belichtung mehr *cis*-Isomer erhalten als in den entsprechenden Systemen mit Perfluorazobenzol. Den größten Einfluss auf das photochrome Verhalten haben somit sterische Effekte. Für Tetrafluorazobenzol eingelagert in den MOFs MIL-68 und MIL-53 wird der größte Anteil an *cis*-Isomer gefunden. Es wurden zwischen 93 und 100 % (*tF*-AZB@MIL-53(Al)) *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten. Die maximalen Anteile des *trans*-Isomers lagen zwischen 90 und 96 %. In allen Fällen erweist sich MIL-68(In) als geeignetes MOF, um sehr gute Schaltbarkeiten der Gastmoleküle zu erhalten. Im reinen kristallinen Feststoff weisen die fluorierten Azobenzole, wenn überhaupt, eine deutlich geringere Schaltbarkeit auf.

Abstract

Azobenzene (AZB), perfluoroazobenzene (*pF*-AZB), *4H,4'H*-octafluoroazobenzene (*oF*-AZB), and *2,2',6,6'*-tetrafluoroazobenzene (*tF*-AZB) were embedded into the literature known metal-organic frameworks MOF-5, MIL-68(In), MIL-68(Ga), MIL-53(Al), and MIL-53(Ga). The reaction was carried out via a gas phase process in vacuum to obtain 20 compounds of the general type AZB_x@MOF. The photochromic properties of 15 systems were investigated by illumination, to cause the *trans-cis* isomerization of the guest molecules, and subsequent IR spectroscopy to reveal the isomeric composition.

The thermodynamically more stable *trans* isomer of azobenzene was found in all MOFs. Up to 30% of the *cis* isomer was obtained by illumination with UV light embedded in MOF-5, MIL-68(In) and MIL-68(Ga). Compared to solid, crystalline azobenzene (maximum of 12%), a clearly enhanced switching behavior was found. No *trans-cis* isomerization was observed in AZB@MIL-53(Al), which is explained by a steric hindrance as revealed by the difference in crystal structures of AZB@MIL-68(Ga) and AZB@MIL-53(Al). The structure solutions were carried out from high-resolution synchrotron powder diffraction patterns obtained at 120 K. Since the molecular structure of azobenzene and the MOF framework are well-known, direct-space methods were applied. With perfluoroazobenzene and octafluoroazobenzene as guest molecules, the host matrix clearly influences the switching behavior. In *pF*-AZB@MIL-68(In), 79% of the *cis* isomer was obtained. With decreasing pore diameter, the accessible fraction of *cis*-perfluoroazobenzene is reduced. However, the *trans*→*cis* isomerization is also possible in *pF*-AZB@MIL-53(Al), which is again explained by the crystal structure.

A similar trend is observed with octafluoroazobenzene as guest molecule for which more *cis* isomer is obtained by illumination. Thus, the photochromic behavior is mainly influenced by steric effects. For tetrafluoroazobenzene embedded in the MOFs MIL-68 and MIL-53, even larger amounts of *cis*-tetrafluoroazobenzene were obtained. For example, 100% of the *cis* isomer was obtained in *tF*-AZB@MIL-53(Al). The quantity of *trans*-tetrafluoroazobenzene after illumination was between 90 and 96%, depending on the host material.

Among all investigated compounds, the best results concerning the switching properties of the guest molecules were obtained with MIL-68(In) as host matrix. The switching behavior is clearly enhanced compared to the crystalline fluorinated azobenzenes, as not all of them are switchable in the solid state at all or, if possible, only small isomer fractions can be obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aktueller Kenntnisstand	1
1.1.1	Photochromie	1
1.1.2	Metallorganische Gerüstverbindungen	11
1.2	Motivation und Aufgabenstellung	15
2	Ergebnisse	17
2.1	Synthese und Strukturen der Edukte	17
2.1.1	Azobenzol und fluorierte Azobenzole	17
2.1.2	Metallorganische Gerüstverbindungen	28
2.1.3	Gasphasen-Beladung	36
2.2	Azobenzol@MOF	37
2.2.1	Synthese und elementaranalytische Untersuchung	37
2.2.2	Photochemisches Verhalten	40
2.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung	50
2.3	Perfluorazobenzol@MOF	83
2.3.1	Synthese und elementaranalytische Untersuchung	83
2.3.2	Photochemisches Verhalten	85
2.3.3	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung	96
2.4	Octafluorazobenzol@MOF	109
2.4.1	Synthese	109
2.4.2	Photochemisches Verhalten	110
2.4.3	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung	123
2.5	Tetrafluorazobenzol@MOF	131
2.5.1	Synthese und elementaranalytische Untersuchung	131
2.5.2	Photochemisches Verhalten	133
2.5.3	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung	156
2.6	Vergleich der untersuchten Verbindungen	169
2.6.1	Vergleich des photochemischen Verhaltens	169
2.6.2	Vergleich der Elementarzellen und Raumgruppen	174

3 Zusammenfassung und Ausblick	179
4 Experimenteller Teil	185
4.1 Charakterisierung	185
4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	185
4.1.2 Einkristallstrukturanalyse	188
4.1.3 Schwingungsspektroskopie	189
4.1.4 NMR-Spektroskopie	196
4.1.5 Elementaranalyse	196
4.1.6 UV/Vis-Spektroskopie	196
4.2 Auswertung	197
4.2.1 Strukturlösungen	197
4.2.2 <i>Le Bail</i> -Fits und Rietveldverfeinerungen	199
4.2.3 Quantitative IR-Auswertung	201
4.2.4 Weitere verwendete Computerprogramme	202
4.3 Synthese	203
4.3.1 Allgemeine SyntheseprozEDUREN und Chemikalien	203
4.3.2 Metallorganische Gerüstverbindungen	205
4.3.3 Azobenzole	207
4.3.4 AZB@MOF	209
Literatur	213
Anhang	223

Abkürzungsverzeichnis

<i>as</i>	as synthesized
AZB	Azobenzol
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
ber.	berechnet
<i>c</i>	calculated
C,H,N	Elementaranalyse
<i>d</i>	Netzebenenabstand
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMF	N,N-Dimethylformamid
<i>GooF</i> / <i>GOF</i>	Goodness of Fit (Einkristallstrukturanalyse / <i>Le Bail</i> -Fit)
GZ	Grundzustand (vor Belichtung)
<i>h</i>	Stunde
<i>ht</i>	high-temperature
IR	Infrarot
iso	isotrop
k.A.	keine Angabe
<i>lt</i>	low-temperature
<i>m</i>	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
max.	maximal
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
min.	minimal
MOF	metal-organic framework
MS	Massenspektrometrie
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	observed
<i>oF</i> -AZB	4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> -Octafluorazobenzol
<i>pF</i> -AZB	Perfluorazobenzol
SBU	secondary building unit
<i>tF</i> -AZB	2,2',6,6'-Tetrafluorazobenzol
TPT	2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin
U	Auslenkungsparameter

UV / Vis	Ultraviolett / sichtbarer Teil des elektromagnetischen Spektrums
V	Volumen
Z	Formeleinheiten
δ	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie) chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
$\Delta\rho$	Restelektronendichte
ν	Valenzschwingung
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

1 Einleitung

1.1 Aktueller Kenntnisstand

In vielen Forschungsbereichen, unter anderem der Medizin, Energiegewinnung, -transport und -speicherung sowie der Informationstechnologie zeigt sich der Trend zur „Miniaturisierung“.^[1] Das exponentielle Wachstum in der Informationstechnologie führt zur Erschaffung immer größerer Datenmengen, deren Speicherung notwendig ist.^[2] Im Jahr 1965 sagte *Gordon Moore* eine Verdopplung der Komponenten eines Schaltkreises alle 18 Monate voraus.^[3] Die ökonomische Bedeutung der Informationstechnologie wird daran deutlich, dass ihr eine der langen Wellen konjunkturellen Aufschwungs zugeordnet wird (*Kondratjeff-Zyklus*).^[4]

Die aktuell verwendeten Techniken ausgehend vom photolithografischen *top-down*-Ansatz nähern sich dabei immer mehr ihren Grenzen, vorgegeben durch die verwendete Wellenlänge, an. Weiterhin ist für die Bandstruktur des verwendeten Siliziums eine gewisse Schichtdicke notwendig.^[3] Bereits 1959 hatte *Richard P. Feynman* in seiner Rede „*There’s plenty of room at the bottom*“^[5] die Vision, die 24 Bände der *Encyclopaedia Britannica* auf einen Stecknadelkopf schreiben zu können. Das ultimative Ziel dieses *bottom-up*-Ansatzes stellt die Speicherung von Informationen auf molekularer oder sogar atomarer Ebene dar, wobei die Prozessierung von Daten möglichst schnell geschehen sollte.^[6]

1.1.1 Photochromie

Das Phänomen der Photochromie wurde Mitte des 19. Jahrhunderts, im Jahr 1867, erstmalig von *Fritzsche* entdeckt.^[7] Er beobachtete das Entfärben einer orangenen Tetracen-Lösung durch Sonnenlicht, die ihre Farbe über Nacht zurückgewann. Weitere frühe Berichte im 19. Jahrhundert behandeln unter anderem die Farbänderung des Kaliumsalzes von Dinitroethan. *Ter Meer* beobachtete eine zunehmende Rotfärbung der gelben Kristalle, die über Nacht wieder verschwand.^[8] Der Begriff *Photochromie* (aus dem Griechischen von *phos* = Licht und *chroma* = Farbe) selbst wurde 1950 von *Hirshberg* geprägt.^[9] Er bezeichnete damit die reversible Transformation einer chemischen Spezies, die in eine oder beide Richtungen ausgelöst wird durch Absorption

elektromagnetischer Strahlung. Dabei weisen beide Zustände unterschiedliche Absorptionsspektren auf. Mit der Entwicklung physikalischer Analysemethoden (z. B. IR- und NMR-Spektroskopie, Röntgenbeugung) und der organischen Synthese ab 1960 wurden photochrome Moleküle intensiver untersucht. Es bestand ein stetiges Forschungsinteresse, welches jedoch limitiert war durch die geringe Beständigkeit der verwendeten Substanzen.^[10]

Seit etwa 1980 stieg das Interesse mit der Entdeckung ermüdungsfreier photochromer Substanzklassen stetig an, da sie die Herstellung und Kommerzialisierung photochromer Brillengläser ermöglichten.^[10] Die *Carl Zeiss Vision GmbH* vermarktet unter dem Namen *PhotoFusion*[®] seit 2011 selbsttönende Gläser, die eine bis zu 20 % schnellere Abdunkelung sowie eine bis zu zwei mal schnellere Aufhellung als herkömmliche selbsttönende Brillengläser von *ZEISS* versprechen. Es wurde außerdem erkannt, dass photochrome Substanzen weitaus mehr Möglichkeiten bieten: Als vielversprechend erschien die Anwendung in der optischen Datenspeicherung sowie als optischer Schalter.^[1] Das erste Beispiel eines dreidimensionalen optischen Speichers auf Basis eines Spirobenzopyrans wurde 1989 in *Science* vorgestellt.^[11] Zur Verdeutlichung der zeitlichen Entwicklung ist in Abbildung 1.1 die Anzahl an Publikationen, die das Stichwort „*photochromic*“ enthalten, nach Jahren sortiert aufgetragen.

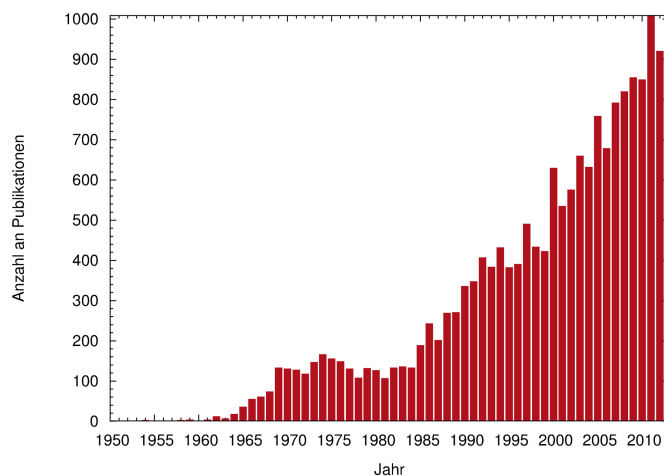


Abb. 1.1: Anzahl der veröffentlichten Publikationen mit dem Stichwort „*photochromic*“ seit 1950 bis zum Jahr 2012 (*SciFinder*-Suche, Stand 15.07.2013).

Bevor auf die möglichen Anwendungen genauer eingegangen wird, sollen zunächst die verschiedenen Substanzklassen, bei denen Photochromie beobachtet werden kann, genauer beleuchtet werden. Besonders auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Azobenzole soll dabei detailliert eingegangen werden.

Unterteilt werden molekulare Schalter nach der Art der photochemischen Reaktion. In organischen Molekülen werden unter anderem die nachfolgend aufgelisteten Reaktionstypen gefunden, in Abbildung 1.2 auf Seite 4 ist jeweils eine Beispielreaktion pro Typ gezeigt.

- Perizyklische Reaktionen:
Spiropyrane (Abb. 1.2 a), Spirooxazine,^[12] Fulgide,^[13] Diarylethene^[14]
- *Trans-cis*(*E/Z*)-Isomerisierungen:
Stilbene,^[15] Azoverbindungen (Abb. 1.2 b), photochrome biologische Rezeptoren^[16]
- Intramolekularer Wasserstoffatom- / Gruppentransfer:
Anile (Abb. 1.2 c),^[17] Benzylpyridine,^[18] Polyzyklische Chinone^[19] (Abb. 1.2 d)
- Dissoziationsprozesse:
Triarylmethane^[20] (Abb. 1.2 e)
- Elektronentransfer-Reaktionen:
Viologene^[21,22] (Abb. 1.2 f)

Auch anorganische Materialien oder Metall-Komplexe können Photochromie zeigen.^[23] Diese kann zum Beispiel durch die Veränderung der Koordination von Nitro-^[24] oder Nitrosyl-Liganden ausgelöst werden und wird in Natriumnitroprussid ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sowohl im einkristallinen Zustand^[25] als auch eingelagert in mesoporösen Silica-Xerogelen beobachtet.^[26]

Als *Hartley* 1937 die Löslichkeit von Azobenzol untersuchte, bemerkte er einige Unregelmäßigkeiten in der Reproduzierbarkeit seiner Experimente. Dies führte zur Entdeckung des Einflusses von Licht auf die Konfiguration der N=N-Doppelbindung. Er beobachtete, dass sich die „zweite Form“, ein „Polymer oder Isomer“, bevorzugt in polarerer Lösemitteln löst, verglichen mit dem „gewöhnlichen Azobenzol“. Er konnte das *cis*-Isomer durch Umkristallisation isolieren und sein Dipolmoment zu $\mu = 3 \text{ D}$ bestimmen.^[27] Ein Jahr später berichtete er über weitere Eigenschaften von *cis*-Azobenzol: *Cis*-Azobenzol kann im Festkörper unter Ausschluss von Licht aufbewahrt werden, ohne dass die Umwandlung zum *trans*-Isomer abläuft; die Umwandlung ist eine unimolekulare Reaktion, die kaum durch das Lösemittel beeinflusst wird und die Aktivierungsenergie für die Umwandlung beträgt 23 kcal/mol .^[28] *Cook* stellte die säulenchromatographische Trennung verschiedener *cis*-Azoverbindungen vor.^[29] Die Vermutung, dass der Unterschied der beiden Isomere in der Konfiguration der Doppelbindung liegt, wurde 1939 bestätigt. *Robertson* klärte die Einkristallstrukturen von *trans*- und *cis*-Azobenzol auf.^[30]

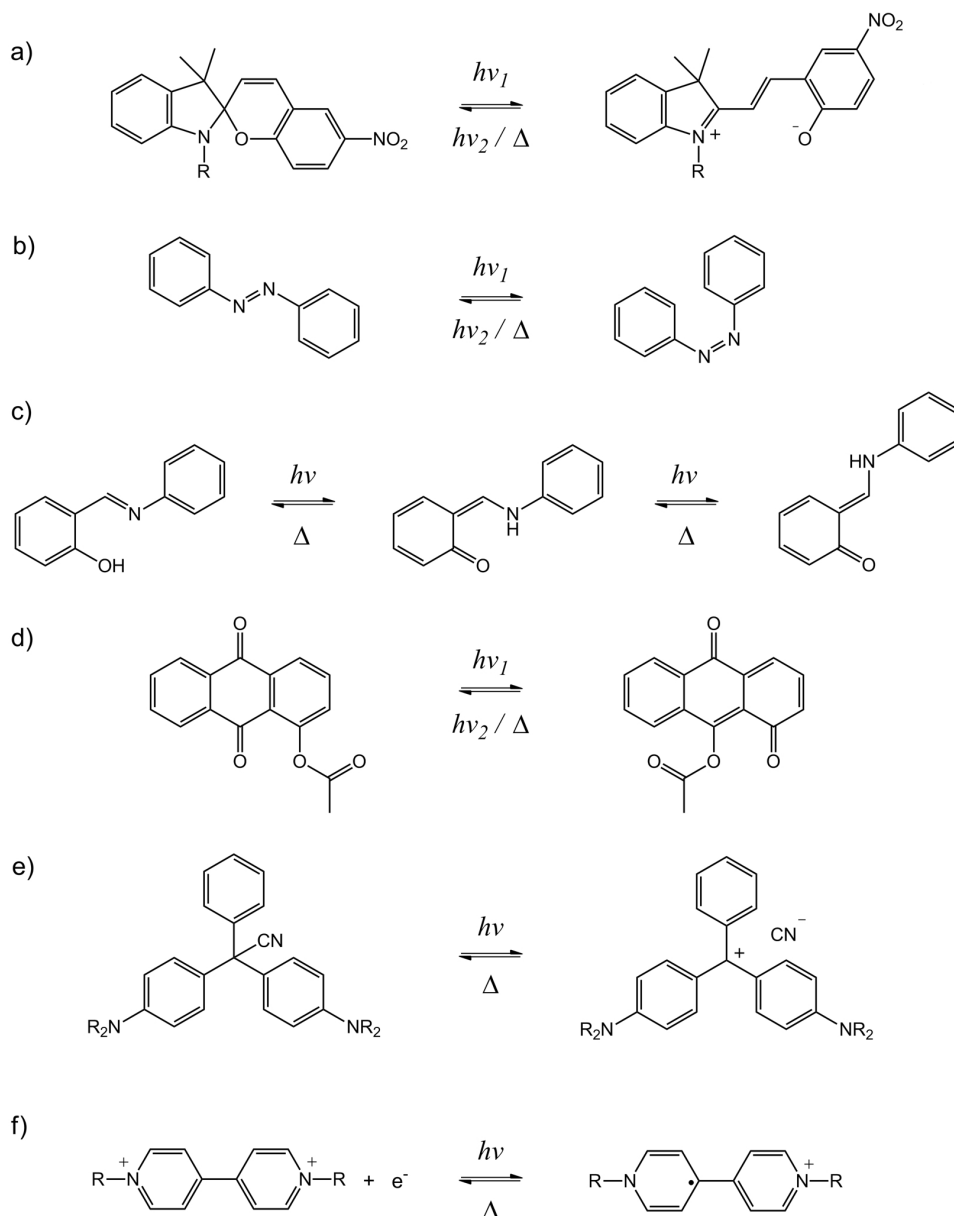


Abb. 1.2: Übersicht über verschiedene durch Licht ausgelöste Reaktionen in organischen Molekülen: a) Spiropyran-Merocyanin-Ringöffnung, b) *trans-cis*-Isomerisierung von Azobenzolen, c) Wasserstofftransfer in Anilen, d) Gruppentransfer in polyzyklischen Chinonen, e) Dissoziation von Triarylmethanen und f) Elektronentransfer in Viologen, zusammengestellt nach ^[10].

Man unterscheidet je nach Art der Photochromie zwischen *T*- und *P*-Typ, wobei die Rückumwandlung im erstgenannten Fall thermisch abläuft, die Reaktionen des zweiten Typs photochemisch reversibel, thermisch aber irreversibel sind. Von *positiver Photochromie* wird gesprochen, wenn $\lambda_{max}(B)$ des zweiten Isomers größer ist als $\lambda_{max}(A)$, die thermodynamisch stabilere Form also farblos oder nur schwach gefärbt ist. Weist das thermodynamisch stabilere Isomer A die kräftigere Farbe auf, mit $\lambda_{max}(A) > \lambda_{max}(B)$, so wird dies als *negative* oder *inverse Photochromie* bezeichnet.^[10]

Einen weiteren Unterschied zwischen den Systemen stellt die geometrische Bewegung der Atome dar. Während die Umwandlung in *cis-trans*-Isomerisierungen normalerweise vergleichsweise große Atombewegungen mit sich zieht, können intramolekulare Ringschlüsse deutlich geringere Veränderungen der Molekülgeometrie aufweisen. In dem in Abbildung 1.3 gezeigten Diarylethen-Derivat ändert sich die Molekülgröße (ohne Berücksichtigung der Fluor- und Wasserstoffsubstituenten) von $10,1 \times 4,9 \text{ \AA}$ zu $9,0 \times 5,6 \text{ \AA}$.^[14] In Azobenzol schrumpft der Abstand zwischen den gegenüberliegenden 4 und 4'-Positionen von $9,0 \text{ \AA}$ im *trans*-Isomer^[31] auf nur noch $6,2 \text{ \AA}$ im *cis*-Azobenzol^[32] (ebenfalls ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome). Dies entspricht einer Abnahme um fast 30%. Die geringen Änderungen der Molekülgeometrie während der photochemischen Reaktion von Diarylethenen scheinen dafür verantwortlich zu sein, dass Umwandlungen in einkristalliner Phase ohne Zerstörung der Kristalle bis zu 10^5 Zyklen durchlaufen können.^[14]

Im Fall von Spiropyranen wird durch die Ringöffnung des farblosen geschlossenen Isomers zum farbigen offenen Merocyanin ein großes Dipolmoment erzeugt. Es beträgt in einem polaren Lösungsmittel (DMF) etwa $\mu = 26 \text{ D}$, wobei das zwitterionische Merocyanin dabei im Gleichgewicht mit der nicht-ionischen Chinon-Form vorliegt.^[33]

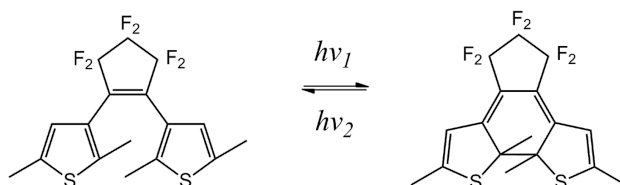


Abb. 1.3: Photochemische Reaktion von 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-perfluorocyclopenten, einem Dithienylethen.^[14]

Molekulare Schalter bieten die Möglichkeit, durch externe Lichteinstrahlung mikroskopische Veränderungen durch mechanische Bewegung von Atomen in Molekülen zu erzeugen. Diese gehen einher mit Veränderungen von makroskopischen Eigenschaften wie dem Absorptionsspektrum (Farbigkeit der Verbindung), dem Dipolmoment oder dem Brechungsindex.^[34] Dies macht eine Verwendung in photonischen Bauteilen, wie dreidimensionalen optischen Speichermedien, denkbar. Während der Speicherplatz auf der seit 1982 verwendeten CD 650 MB beträgt, wurde er mit der Erfindung von DVDs (4,7 bis 17 GB, 1996) und Blu-ray-Discs (2008) mit einer Speicherkapazität von 15 bis 50 GB sukzessiv erhöht. Diese Speicherkapazitäten sind nahe am oberen Limit für zweidimensionale „bit-weise“ Speicherung angekommen.^[35]

Bei der Vorstellung des ersten optischen Speichers 1989 wurden, basierend auf der Möglichkeit der volumetrischen anstelle der zweidimensionalen Speicherung, Kapazitäten bis zu $6,5 \cdot 10^{12}$ Bits/cm³ ($\lambda = 532$ nm) vorhergesagt.^[11] Würde eine kürzere Wellenlänge von $\lambda = 200$ nm verwendet, so sind sogar bis zu $1,2 \cdot 10^{14}$ Bits/cm³ denkbar.^[36] Der erste optische Speicher bestand aus Spirobenzopyran-Molekülen und basierte auf einer *Zwei-Photonen-Absorption* (z.B. 1064 und 532 nm, entsprechend der Anregung mit einem Photon der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm).^[11] Die Umwandlung ins andere Isomer findet dabei genau an der Stelle im dreidimensionalen Medium statt, wo beide Photonen aufeinander treffen.^[36] Das Auslesen erfolgte über Fluoreszenz, die nur eines der beiden Isomere zeigt.^[11] Auch die Detektion der Änderung des Brechungsindex des Mediums ist möglich. Dabei ist die Verwendung von Wellenlängen im Bereich um 800 nm möglich. Die Absorption durch die photochromen Moleküle dort meist vernachlässigbar gering, so dass keine Isomerisierungen durch das Auslesen der Daten hervorgerufen werden.^[37] Mittlerweile wurden schon bis zu 1 TByte Daten in einem optischen Datenträger gespeichert.^[38] Das dazu verwendete Medium besitzt 200 photoaktive Schichten. Auf der Suche nach einfacheren Herstellungstechniken wurde bereits eine Speicherdichte von $1,2 \cdot 10^{12}$ Bits/cm³ in 23 Schichten erhalten.^[39]

Für die Verwendung von photochromen organischen Molekülen in Speichermaterialien stellen sich folgende Anforderungen:^[37,40]

- Thermische Stabilität beider Isomere, um eine unerwünschte Rückumwandlung und somit das Löschen der Daten zu verhindern
- Effektivität der Umwandlung, gute Empfindlichkeit
- Schnelle Umwandlung
- Reversibilität über viele Zyklen, keine Ermüdung des Materials durch Nebenreaktionen
- Vorhandensein einer nicht-destruktiven Auslesemethode

In Bezug auf diese Anforderungen soll nun auf die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Azobenzole genauer eingegangen werden. Azobenzol und die verwendeten fluorierten Derivate sind in Abbildung 1.4 auf Seite 7 dargestellt.

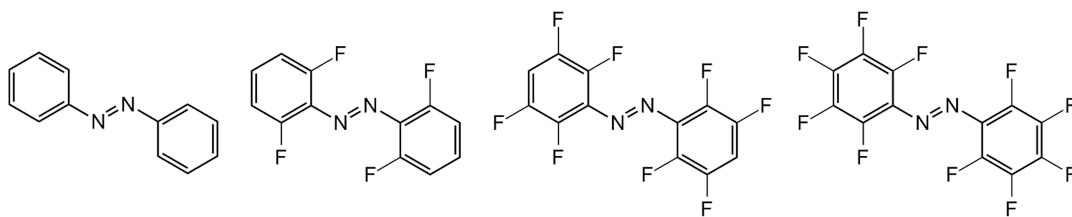


Abb. 1.4: Von links nach rechts: Azobenzol und die fluorierten Derivate 2,2',6,6'-Tetrafluorazobenzol, 4H,4'H-Octafluorazobenzol und Perfluorazobenzol; jeweils das *trans*-Isomer ist dargestellt.

Trans-Azobenzol absorbiert Licht im UV-Vis-Bereich, das Absorptionsmaximum ist bei $\lambda_{max} = 320$ nm (π, π^* -Übergang) zu finden. Die Bande für den symmetrieverbotenen und daher intensitätsschwachen n, π^* -Übergang liegt bei $\lambda_{max} = 450$ nm. Bestrahlung mit Licht im Bereich der Absorptionsbanden verursacht eine *trans*→*cis*-Isomerisierung. Durch die Bildung von *cis*-Azobenzol ändert sich das Absorptionsspektrum. Die schwachen Absorptionen der π, π^* -Übergänge liegen bei $\lambda_{max} = 250$ und 270 nm, die Absorption des nun intensitätsstarken symmetrieerlaubten n, π^* -Übergangs liegt bei $\lambda_{max} = 450$ nm.^[41] Die Zeitskala für die Isomerisierung liegt dabei im Picosekunden-Bereich.^[42,43] Der Anteil des gebildeten *cis*-Isomers hängt von drei systemspezifischen Größen ab: der Quantenausbeute Φ_{trans} , der Quantenausbeute Φ_{cis} und der Geschwindigkeitskonstante k der thermischen *cis*→*trans*-Relaxation. Als Folge dessen stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht ein, welches beeinflusst wird durch die Wellenlänge und Intensität der Bestrahlung, die Temperatur sowie die Umgebung der Moleküle.^[44] Die Quantenausbeuten für die *trans*→*cis*-Umwandlung betragen in Ethanol 0,15 bzw. 0,28 ($\pi, \pi^*/n, \pi^*$ -Anregung) und 0,24/0,51 für die *cis*→*trans*-Isomerisierung.^[45] Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm wurde in Cyclohexan ein Anteil von 46 bis 53 % *cis*-Azobenzol erhalten, eingelagert in das Zeolith NaY konnten 90 bis 92 % *cis*-Azobenzol erhalten werden. Für diesen hohen Wert wurde ein sich bildender Na^+ -Azobenzol-Komplex verantwortlich gemacht.^[46] Energetisch betrachtet ist das *trans*-Isomer etwa 50 kJ/mol stabiler als das *cis*-Isomer.^[47] Die Aktivierungsenergie für die thermische *cis*→*trans*-Umwandlung beträgt in Lösung 95 kJ/mol, woraus sich eine Halbwertszeit von zwei Tagen für *cis*-Azobenzol ergibt. Im kristallinen Zustand beträgt die Aktivierungsenergie jedoch 233 kJ/mol.^[41] Weitaus weniger ist bislang über die fluorierten Derivate von Azobenzol bekannt. Perfluor- und 4H,4'H-Octafluorazobenzol können durch Oxidation des entsprechenden fluorierten Anilins erhalten werden.^[48,49] Das Absorptionsspektrum von *trans*-Perfluorazobenzol zeigt drei Maxima.

Diese liegen bei $\lambda_{max} = 225$ (n, σ^*), 308 (π, π^*) und 430 nm (n, π^*).^[50] Im Vergleich zu *trans*-Azobenzol sind die Absorptionsbanden somit zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Durch Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei 308 nm ab, ausgelöst durch die Umwandlung in das *cis*-Isomer. Die *trans*→*cis*-Isomerisierung wurde zusätzlich mit monochromatischem Licht der Wellenlängen 225, 310 und 450 nm untersucht. Die entsprechenden Quantenausbeuten in *n*-Hexan wurden zu 0,57, 0,28 und 0,76 bestimmt. Wie im Fall von *trans*-Azobenzol ist die Anregung mit sichtbarem Licht somit effektiver. Für die Umwandlung *trans*→*cis* wurde ein Mechanismus über den angeregten Singulett-Zustand, *inter-system crossing* zum angeregten Triplett-Zustand und anschließende Bildung des *cis*-Perfluorazobenzols vorgeschlagen. Der maximale Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol wurde durch Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda = 450$ nm erhalten, er betrug etwa 37%. Es wurde von einer Rückumwandlung der metastabilen *cis*-Perfluorazobenzol-Moleküle zum *trans*-Isomer innerhalb von 30 Stunden berichtet.^[50] Die Kristallstruktur von *trans*-Perfluorazobenzol wurde aufgeklärt.^[51] Von Octafluorazobenzol gibt es bislang weder Informationen über das photochemische Verhalten noch Einkristallstrukturen der Isomere.

2,2',6,6'-Tetrafluorazobenzol kann ebenfalls durch Oxidation des fluorierten Anilins erhalten werden, die Reaktion erfolgte in der Literatur mit Kaliumpermanganat.^[52] Das Absorptionsspektrum von *trans*-Tetrafluorazobenzol zeigt eine starke Bande bei $\lambda_{max} = 305$ nm (π, π^*) sowie eine schwächere bei $\lambda_{max} = 458$ nm (n, π^*). Solvatochromie, also die Beeinflussung des Absorptionsspektrums durch die Variation des Lösemittels^[10], wurde nicht beobachtet. Durch Belichtung mit $\lambda = 313$ nm konnte ein photostationärer Zustand mit 84% *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten werden. Die Absorptionsbanden des *cis*-Isomers liegen bei $\lambda_{max} = 280$ und 400 nm (π, π^* bzw. n, π^* -Übergang). Wie im Fall von unsubstituiertem Azobenzol ist dabei ein starker Anstieg der Intensität der n, π^* -Absorption zu beobachten. Aus der Belichtung mit grünem Licht ($\lambda > 450$ nm) resultierte ein Anteil von 91% *cis*-Tetrafluorazobenzol. Es konnten 86% *trans*-Isomer durch Licht der Wellenlänge 410 nm erhalten werden. Die *ortho*-Fluor-Substitution des Azobenzols wird für die Blau-Verschiebung der n, π^* -Absorption des *cis*-Isomers im Vergleich zu unsubstituiertem Azobenzol verantwortlich gemacht und verursacht eine Trennung der Absorptionsbanden der beiden Isomere um 42 nm. Dies ermöglicht die fast quantitative Isomerisierung in beide Richtungen. Die Halbwertszeit des metastabilen *cis*-Tetrafluorazobenzols beträgt 700 Tage, was einer Energiebarriere von 117 kJ/mol entspricht. Es liegt energetisch 33 kJ/mol über dem *trans*-Isomer.^[52]

Bezogen auf die zuvor beschriebenen Anforderungen an photochrome Moleküle können die Eigenschaften somit folgendermaßen zusammengefasst werden:

Die Halbwertszeit von Tetrafluorazobenzol ist mit 700 Tagen für Azobenzole außergewöhnlich hoch, im Fall von Azobenzol beträgt sie nur 2 Tage. Im Fall von Perfluor- und Octafluorazobenzol lassen sich in der Literatur keine detaillierten Angaben finden, es wird nur von einer Rückumwandlung von Perfluorazobenzol innerhalb von 30 Stunden berichtet. Aus der Literatur wird jedoch nicht klar, ob dies konkret die Halbwertszeit darstellt. Die Quantenausbeuten lassen auf eine effektive Umwandlung bei allen Azobenzolen schließen, über die Sensitivität, also die Änderung der zu detektierenden Eigenschaft, lässt sich nur in Bezug auf das Absorptionsspektrum eine Aussage treffen. Besonders im Fall von Tetrafluorazobenzol zeigt dieses starke Veränderungen, da sich nicht nur die Intensitäten der betrachteten Übergänge, sondern auch die Wellenlängen deutlich ändern. Die Umwandlungsdauer wurde nur für Azobenzol bestimmt und liegt im Picosekunden-Bereich. Photodegradation wurde weder für Azobenzol noch für Tetrafluorazobenzol beobachtet.

Besonders der letzte Punkt der Aufzählung auf Seite 6, das Vorhandensein einer nicht-destruktiven Auslesemethode, bedarf jedoch einiger Beachtung: Die Verwendung einer optischen Ausleseprozedur kann das Verhältnis der Isomere beeinflussen, sofern eines der beiden Isomere Absorptionsbanden in diesem Bereich aufweist. Im Fall einiger anderer Substanzklassen als der Azobenzole ist das Auslesen über Fluoreszenz möglich. Dies kann geschehen unter Verwendung geringer Laser-Intensitäten^[53] oder wenn die Anregungswellenlänge nicht im Bereich der Absorptionsbanden liegt.^[54,55] Vor allem in Diarylethenen kann dieser Fall beobachtet werden.^[56] Eine andere Möglichkeit stellt die Verwendung einer Auslese-Wellenlänge im Bereich niedriger Energien, z.B. 750 nm, dar. Azobenzole besitzen in diesem Bereich nur eine vernachlässigbare Absorption, so dass keine Beeinflussung des Isomeren-Verhältnisses erfolgt. Das Auslesen kann über die Detektion der Änderung des Brechungsindex des Materials erfolgen.^[40,57] In einer mehrmaligen optischen Messung von Azobenzol eingelagert in molekularen Sieben ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, einem porösen Alumophosphat, und dem Zeolith ZSM-5) wurde zwar ein Einfluss auf den Anteil an *cis*-Azobenzol gefunden. Dieser war jedoch so gering, dass der *cis*-Zustand trotzdem über 100 Mal ausgelesen werden konnte.^[58] Interessant ist auch der für Azobenzole gefundene *Weigert-Effekt*. Hierbei tritt eine photoinduzierte Anisotropie unter Belichtung mit linear polarisiertem Licht auf.^[59] *Trans*-Azobenzol absorbiert bevorzugt Licht, welches parallel zum Dipolmoment des elektronischen Übergangs und somit parallel zur N=N-Doppelbindung eintritt.^[40]

Nach der Isomerisierung zu *cis*-Azobenzol und anschließender thermischer Relaxation ergeben sich für die Ausrichtung des *trans*-Isomers zwei Möglichkeiten: So wie vor der Absorption des eintreffenden Lichts oder mit einer um 90° gedrehten Molekülachse, dies entspricht dem Spiegelbild des Ausgangsmoleküls. Da das Dipolmoment in dem zweiten Fall anders ausgerichtet ist, wird eintreffendes Licht schlechter absorbiert. Insgesamt kommt es somit zu einem größeren Anteil an Molekülen, deren Dipolmoment orthogonal zur Polarisation des eintreffenden Lichts ausgerichtet ist (photoinduzierte Anisotropie).^[37] Dies macht sich ebenfalls in einer Änderung des Brechungsindex bemerkbar,^[60] erfordert jedoch keine thermische Stabilität des *cis*-Isomers. Vielmehr ist eine schnelle thermische Rückumwandlung von Vorteil.

Die Verwendung von molekularen Schaltern in der Datenspeicherung ist in Lösung aufgrund der Diffusion nicht sinnvoll. Weiterhin ist es nicht bei allen Materialien möglich oder zu aufwendig, Einkristalle ausreichender Größe für Anwendungen zu züchten. Auch kann die Isomerisierung im Festkörper gehindert sein oder nur in eine Richtung möglich sein, wie es beispielsweise in Azobenzol der Fall ist.^[61] Auch das Zerbrechen von Einkristallen durch photochemische Umwandlungen und die sich daraus ergebenden Atombewegungen können ein limitierender Faktor sein. An Einkristallen halogener Azobenzole konnte durch *cis*→*trans*-Isomerisierung das makroskopische Biegen der Kristalle in die der Lichtquelle entgegengesetzte Richtung beobachtet werden. Dabei wandelte sich jedoch der *cis*-Einkristall in das polykristalline *trans*-Isomer um. Weiterhin wurde keine Reversibilität der Umwandlung gefunden.^[62] Im Fall von 4-Dimethylamino-azobenzol konnte ein Einkristall reversibel über 100 Zyklen geschaltet und damit eine mechanische Bewegung des Kristalls ausgelöst werden. Dabei wurden jedoch nur 1% der Moleküle ins *cis*-Isomer überführt.^[63]

Eine Alternative, die Eigenschaften molekularer Schalter im Feststoff nutzen zu können, stellt die für Zeolithe bereits beschriebene Einlagerung der photochromen Moleküle in eine poröse Wirtsmatrix dar.

1.1.2 Metallorganische Gerüstverbindungen

Aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften wird die seit etwa 20 Jahren untersuchte Substanzklasse der metallorganischen Gerüstverbindungen (**metal-organic frameworks**, MOFs) häufig mit Zeolithen verglichen. Bei beiden Verbindungstypen handelt es sich um mikrokristalline poröse Festkörper.^[64] Unterschiede zeigen sich jedoch beim Betrachten des Aufbaus: Während Zeolithe aus rein anorganischen Bausteinen (SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder) zusammengesetzt sind,^[65] handelt es sich bei MOFs um anorganisch-organische Hybridmaterialien.^[66] Durch Verbrückung von anorganischen Knotenpunkten über organische Linker gelangt man zu einer Netzwerkstruktur. Die Strukturfragmente können dabei von eindimensionalen Ketten über zweidimensionale Schichten bis hin zu dreidimensionalen Verknüpfungsmustern reichen.^[64] Die *IUPAC* empfiehlt die Verwendung der Bezeichnung *metal-organic framework* für Koordinationsnetzwerke mit organischen Linkern und potentiellen Hohlräumen.^[67]

Bei den Knotenpunkten kann es sich um Metall-Kationen oder Metall-Oxo-Cluster handeln. Als Linker werden organische Moleküle oder Anionen mit mindestens zwei Donor-Gruppen verwendet. Als chemische Funktionen werden dabei meist Carboxylate genutzt, aber auch Phosphonate, Sulfonate, Cyanide und Pyridine können verwendet werden.^[68,69] Wichtig ist der starre Aufbau der Linker, welcher durch Doppel- oder Dreifachbindungen im Kohlenstoffgerüst erreicht wird und so eine chelatisierende Koordination an das Metall-Kation verhindert. Als *secondary building unit* (SBU) wird zusätzlich zum Metall-Kation die Carboxylat-Funktion gezählt.^[70] Der Aufbau von MOFs ist in Abbildung 1.5 beispielhaft für MOF-5 gezeigt.

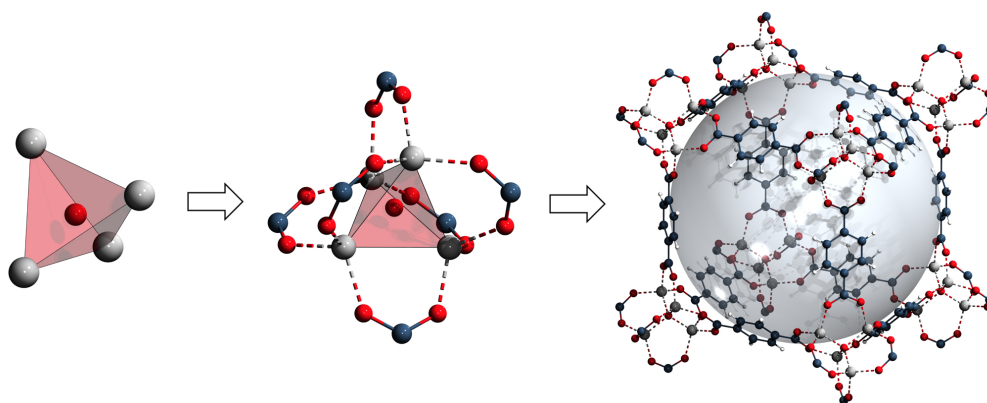


Abb. 1.5: Aufbau eines MOFs am Beispiel von MOF-5: Vom zentralen Zn_4O^{6+} -Tetraeder durch Koordination des Linkers über den Kanten des Tetraeders zur SBU bis hin zur Pore, der gebildete Hohlraum wird durch die hellgraue Kugel verdeutlicht.^[71]

Die Porengrößen von MOFs liegen meist im mikroporösen Bereich bis 20 Å. Auf der Suche nach MOFs mit immer größeren inneren Oberflächen betrug das Maximum im Jahr 2005 noch 3800 m²/g und 2009 schon 5200 m²/g. Im Jahr 2012 wurde ein MOF mit einer BET-Oberfläche von 7140 m²/g (NU-110E) vorgestellt. Die maximal erreichbare innere Oberfläche wurde von den Autoren zu 14600 m²/g berechnet.^[72] Das Konzept der IR-MOFs (*isoreticular MOFs*), bei dem durch Verlängerung des Linkers größere Poren bei gleicher Netzwerk-Topologie erhalten werden,^[73] resultierte in Porendurchmessern von bis zu 98 Å im Fall von IR-MOF-74-XI.^[74] Entgegenwirken kann diesem Konzept die *Interpenetration*. Dieser Begriff bezeichnet die Durchdringung von Netzwerken, die zur Verringerung des Porenvolumens führt.

Die Vielzahl an möglichen Bausteinen sorgt für ein vielfältiges Spektrum an Eigenschaften beziehungsweise sich daraus ergebenden Anwendungen: Zeolith-artiges Verhalten, Katalyse, Chiralität, nichtlineare Optik, Lumineszenz, Magnetismus, Spin-crossover, Leitfähigkeit und Porosität.^[64] Anwendungen werden vor allem im Bereich der Gasspeicherung,^[75,76] der Separation von Gasen und Flüssigkeiten^[77] und der Katalyse^[78] gesehen. Im Unterschied zu Zeolithen ermöglicht die organische Struktur der Linker auch eine asymmetrische Katalyse.^[79] MOFs werden weiterhin als Trägermaterialien für medizinische Wirkstoffe in der Biomedizin^[80] oder als Sensormaterialien^[81] untersucht. Eine interessante Anwendungsmöglichkeit wurde in diesem Jahr von *Fujita et al.* vorgestellt: Sie lagerten organische Substanzen in das MOF [(ZnI₂)₃(TPT)₂]_n ein und konnten die Struktur der Gastmoleküle mittels Einkristallstrukturanalyse aufklären, ohne dass eine Kristallisation der reinen Gastmoleküle notwendig war. Auf diese Weise ist einerseits die benötigte Probenmenge deutlich reduziert, andererseits gelang die Aufklärung der absoluten Struktur eines Naturstoffes mit drei chiralen Zentren.^[82]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Verwendung von MOFs als Wirtsmaterialien für funktionelle Moleküle untersucht werden. Der Fokus lag hierbei auf dem schon beschriebenen photochromen Verhalten von Azobenzolen, so dass nun abschließend auf den aktuellen Kenntnisstand in diesem Bereich eingegangen werden soll.

Für den Einbau photochromer Azobenzoleinheiten in metallorganische Gerüstverbindungen gibt es zwei unterschiedliche Ansätze. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit der ersten Möglichkeit, der Verwendung von Azobenzolderivaten als Linker.

Dabei finden Azobenzoldicarbonsäure,^[83,84] Azobenzoltetracarbonsäure,^[85] 4,4'-Azo(bis)pyridin^[86] sowie weitere Linker^[87,88] Verwendung. Allen diesen Linkern ist gemeinsam, dass die Azobenzolfunktionalität dabei fest eingebaut wird in das MOF-Gerüst. Von einer erfolgreichen photochemischen Isomerisierung dieser Linker wurde bisher nicht berichtet. Die *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azobenzoldicarbonsäure wurde bislang nur in Lösung gefunden.^[84] Ein Grund hierfür kann in der schon beschriebenen für die Isomerisierung erforderlichen Bewegung der gegenüberliegenden Phenylringe zu finden sein, die im MOF-Gerüst durch das feste Netzwerk möglicherweise gehindert ist. Dies kann umgangen werden, indem die Azobenzoleinheit als Seitenkette an den Linker angebracht wird, also ins Poreninnere hereinragt und so eine vergleichsweise freie Bewegung möglich ist. Die Anbringung der Azobenzolfunktionalität kann dabei vor der Synthese^[89-91] oder als *post-synthetic modification*,^[92] also durch die Reaktion mit einer funktionellen Gruppe (z.B. -NH₂) des bereits bestehenden MOF-Gerüsts, erfolgen. Es konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung der Azobenzol-Seitenkette Eigenschaften wie die Adsorption von Kohlenstoffdioxid^[90] oder die Geschwindigkeit der Freisetzung eines adsorbierten Farbstoffes^[91] beeinflussen kann. Im letztgenannten Beispiel wird die Desorption durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge 406 nm ermöglicht. Es findet eine ständige Überführung beider Isomere ineinander statt, und die induzierte Bewegung der Seitenketten führt zur Freisetzung des Farbstoffes.

Die zweite Möglichkeit, die Azobenzolfunktionalität in ein MOF einzubringen, stellt die Einlagerung von Azobenzol in die Poren eines MOFs dar. Dieser Ansatz ist bislang weniger untersucht. Im Jahr 2012 gelang die Synthese eines Systems, in dem durch Lichteinstrahlung erzeugte strukturelle Änderungen des eingelagerten Azobenzols auf das flexible MOF [ZnI₂(BDC)₂(Triethylendiamin)₂]_n übertragen wurden.^[93] Die Änderungen konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgt werden. Weiterhin wurden Änderungen der Stickstoffadsorption um fast eine Größenordnung beobachtet. Eine weitere strukturelle Aufklärung wurde jedoch nicht betrieben. Bereits 2003 wurde Azobenzol erstmalig in ein poröses Zink-Saccharat eingelagert. Die Gastmoleküle wurden über eine Farbänderung sowie elementaranalytisch nachgewiesen. Die Aufklärung der Einkristallstrukturanalyse scheiterte jedoch an der Fehlordnung der Gastmoleküle in den Poren.^[94]

Auch andere photochrome Funktionen können zur Einbringung interessanter Eigenschaften in MOF-Gerüste verwendet werden. Werden Dithienylethen-Gruppen in das Gerüst des Linkers eingebaut, so zeigt sich im Unterschied zur Azofunktion, dass das photochrome Verhalten auch eingebaut im Netzwerk erhalten bleiben

kann.^[95,96] Der Ringschluss kann dabei ohne große Bewegung der Atome ablaufen. Photochrome Eigenschaften können auch durch die Licht-induzierte Erzeugung von Radikalen entstehen.^[97–99] In einem Europium(III)-enthaltenen MOF kann die Lumineszenz durch das mittels UV-Licht erzeugte Radikal gequenchet und reversibel durch Sauerstoff-Atmosphäre wiederhergestellt werden.^[100] Weiterhin wurde die Einlagerung photochromer Spiropyran-Moleküle untersucht, wozu diese bereits bei der Synthese des Gerüsts zugegeben und durch die Kristallisation im Netzwerk eingeschlossen wurden. Die photochromen Eigenschaften des Spiropyrans wurden durch den Einbau in die polare Matrix verändert.^[101] Ein weiteres Beispiel für die Beeinflussung der Eigenschaften der Gastmoleküle durch die Wirtsmatrix stellt die Einlagerung eines Salicyliden-Anilins in das poröse Koordinationspolymer $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2]_n$ dar. Das als kristalline Reinsubstanz thermochrome Molekül weist eingelagert in die Wirtsmatrix photochrome Eigenschaften auf.^[102]

1.2 Motivation und Aufgabenstellung

Um geeignete Materialien für bestimmte Anwendungen finden zu können und eine gezielte Synthese von Verbindungen mit gewünschten Eigenschaften zu ermöglichen, ist die Kenntnis der Strukturen und der daraus resultierenden Eigenschaften wichtig. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die zuvor beschriebenen Aspekte photochromer Moleküle von einem grundlegenden Gesichtspunkt her untersucht werden. Die Zielstellung lag in der Verwendung von metallorganischen Gerüstverbindungen als Wirtsmaterialien für Azobenzol und fluorierte Azobenzol-Derivate und der Untersuchung des Einflusses der Wirtsmatrix auf die photochemischen Eigenschaften der Gastmoleküle. Die Einlagerung der Azobenzole sollte aufgrund der Flüchtigkeit im Vakuum über Sublimation in das bereits synthetisierte und von Lösemittel befreite MOF erfolgen.

Zu Beginn stand die Auswahl geeigneter literaturbekannter Wirtsmaterialien im Vordergrund, die einigen Kriterien genügen mussten:

- Die Größe des Hohlraums beziehungsweise der Porenöffnung muss unter Beachtung der *van der Waals*-Radien ausreichend sein, um eine Einlagerung der Azobenzole in das Wirtsmaterial zu ermöglichen.
- Das MOF sollte keine Absorptionsbanden im Bereich der Banden der Azobenzole aufweisen, damit idealerweise farblos sein und so die photochemische *trans/cis*-Isomerisierung der Gastmoleküle ermöglichen.
- Falls möglich, sollten flexible MOFs („Atmungseffekt“) verwendet werden, um den Einfluss der Gastmoleküle und ihrer Isomerisierung auf die Struktur des Wirtsmaterials untersuchen zu können.
- Im Hinblick auf mögliche Strukturuntersuchungen an pulverförmigen Proben sollten die MOFs nicht hochsymmetrisch kristallisieren, um eine mögliche Fehlordnung der Gastmoleküle über viele kristallografisch äquivalente Positionen zu minimieren.

Da viele MOFs nicht in einkristalliner Form erhalten werden können, bietet sich die Untersuchung der erhaltenen AZB@MOF-Systeme mittels Röntgenpulverdiffraktion an. Zu diesem Zweck sollten Laborpulverdiffraktogramme aufgenommen werden, um die Kristallinität der Proben und die erfolgreiche Einlagerung der Gastmoleküle zu überprüfen. Zur Strukturaufklärung waren an ausgewählten Proben hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktionsexperimente bei tiefen Temperaturen geplant.

Zur anschließenden Strukturlösung aus den erhaltenen Daten sind vor allem Realraum-Methoden geeignet, in denen als Ausgangsparameter die bekannten Gerüststrukturen der MOFs sowie die molekularen Strukturen der Azobenzole vorgegeben werden können.

Die erfolgreiche Einlagerung der Gastmoleküle sowie die Anzahl an Gastmolekülen pro Formeleinheit des entsprechenden MOFs sollten über den Stickstoffgehalt aus elementaranalytischen Messungen bestimmt werden.

Die Untersuchung der photochemischen Eigenschaften der Gastmoleküle kann über Infrarotspektroskopie erfolgen. Dabei wird die Veränderung der Extinktion bestimmter für das eingelagerte Azobenzol charakteristischer Banden durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen beobachtet. Die gefundenen Ergebnisse sollten mit der Schaltbarkeit des Feststoffes in reiner Form sowie mit Literaturdaten zum Verhalten in Lösung verglichen werden. Als interessant erschienen dabei unter anderem folgende Fragestellungen:

- Wie sieht der Grundzustand des untersuchten Systems in Bezug auf das Verhältnis der beiden Isomere aus?
- Wie hoch ist der maximal erreichbare Anteil beider Isomere in den verschiedenen MOFs, der durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge erhalten werden kann? Gibt es einen Einfluss durch die Wahl des Wirtsmaterials?
- Sind die *trans/cis*-Umwandlungen reversibel? Findet eine thermische Rückumwandlung zum Grundzustand statt?
- Können die photochromen Eigenschaften anhand der aus Strukturbestimmungen erhaltenen Anordnungen der Gastmoleküle im Poreninneren erklärt werden? Lassen sich Rückschlüsse auf Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen und Gerüst ziehen?
- Ist durch das Schalten der Azobenzol-Moleküle im Poreninneren ein Einfluss auf das Gerüst flexibler MOFs erkennbar?

2 Ergebnisse

2.1 Synthese und Strukturen der Edukte

2.1.1 Azobenzol und fluorierte Azobenzole

Azobenzol

Von Azobenzol (AZB) sind die Kristallstrukturen des thermodynamisch stabileren *trans*-^[31] sowie die des metastabilen *cis*-Isomers^[32] bekannt. Der *van der Waals*-Radius von Wasserstoff beträgt 1,10^[103] bis 1,20 Å^[104], wobei im Rahmen dieser Arbeit der aktuellere Wert von 1,10 Å für Berechnungen verwendet wird. Als *van der Waals*-Radius für Stickstoff wird der Wert 1,64 Å^[103] angenommen. Ausgehend von den Einkristallstrukturen der Azobenzol-Isomere und zuzüglich der *van der Waals*-Radien kann somit eine Größe von 13,1 Å x 6,3 Å für *trans*-Azobenzol und von 9,5 Å x 6,9 Å für das *cis*-Isomer angenommen werden. Zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Raumbedarfs der Moleküle sind beide Isomere in Abbildung 2.1 gezeigt. Dabei wurde eine raumerfüllende Darstellung transparent hinterlegt.

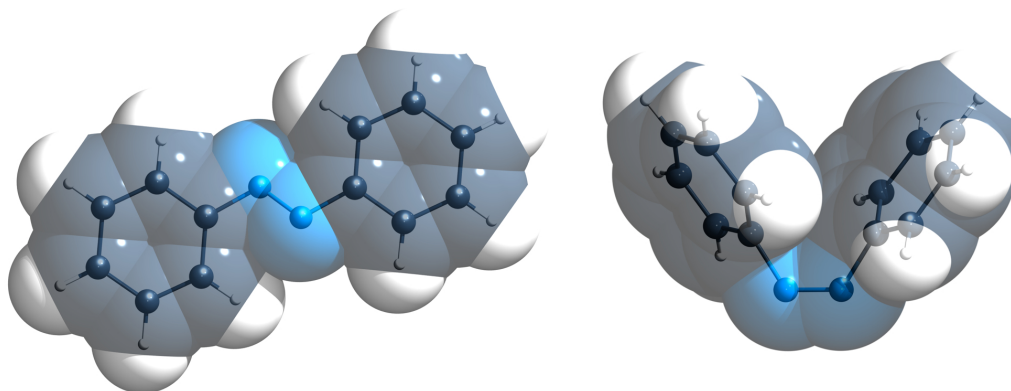


Abb. 2.1: Molekülstrukturen von *trans*- und *cis*-Azobenzol im Einkristall; links: *trans*-AZB, für die Bestimmung der Größe des Moleküls wurde der Abstand der jeweils gegenüberliegenden Wasserstoffatome zugrunde gelegt; rechts: *cis*-AZB, für die Bestimmung der Molekülgröße wurde einerseits der Abstand zwischen den beiden para-ständigen Wasserstoffatomen sowie andererseits der Abstand eines para-ständigen Wasserstoffatoms zur durch die beiden Stickstoffatome verlaufenden Achse zugrunde gelegt.

Perfluorazobenzol und Octafluorazobenzol

Perfluorazobenzol (*pF*-AZB) und *4H,4'H*-Octafluorazobenzol (*oF*-AZB, im Folgenden vereinfachend als Octafluorazobenzol bezeichnet) wurden durch Oxidation des entsprechenden Anilins mit Blei(IV)-acetat erhalten.^[48,49] Die Synthese wurde dabei stets in Chloroform durchgeführt. Im Fall von Octafluorazobenzol wurde analog zur Literatur zusätzlich unter Rückfluss erhitzt. Im Fall von Perfluorazobenzol hingegen konnte durch das Erhitzen unter Rückfluss keine Verbesserung der Ausbeute erzielt werden. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte mittels Säulenchromatographie.

Die ¹⁹F- und ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Perfluorazobenzol zeigen ein Gemisch aus *trans*- und *cis*-Isomer. Bestätigt wird dies durch Röntgenpulverdiffraktometrie. Das erhaltene Diffraktogramm zeigt neben den Reflexen der literaturbekannten Kristallstruktur von *trans*-Perfluorazobenzol^[51] zusätzliche Reflexe, die vermutlich dem *cis*-Isomer zuzuordnen sind. Für ein weiteres Diffraktogramm wurden nach Sublimation des Azobenzols in einem Schlenkrohr im Vakuum nur die weit unten resublimierten roten Kristalle verwendet. Im gemessenen Diffraktogramm zeigen sich nur Reflexe des *trans*-Isomers.^[51] Die Diffraktogramme sind in Abbildung 5.1 auf Seite 223 im Anhang gezeigt. Vom gelb-orange-farbenen *cis*-Isomer konnten bislang keine für eine Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

Die Größe von *trans*-Perfluorazobenzol beträgt zuzüglich des *van der Waals*-Radius von Fluor (1,46 Å^[103]) ungefähr 14,6 Å x 7,7 Å. Unter Berücksichtigung der längeren Kohlenstoff-Fluor-Bindung im Vergleich zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und unter Annahme einer dem *cis*-Azobenzol ähnlichen Molekülstruktur wurde für *cis*-Perfluorazobenzol eine Größe von 10,5 Å x 7,5 Å abgeschätzt. In Abbildung 2.2 ist die Molekülstruktur von *trans*-Perfluorazobenzol gezeigt. Dabei wurde eine raumerfüllende Darstellung transparent hinterlegt.

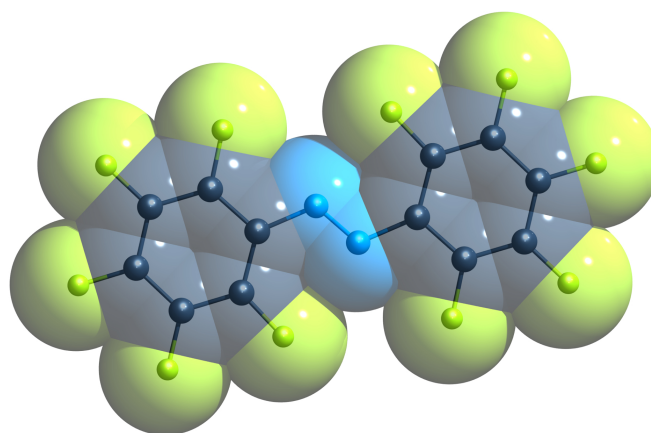


Abb. 2.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von *trans*-Perfluorazobenzol. ^[51]

Auch in den ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren von Octafluorazobenzol ist ein Gemisch beider Isomere zu erkennen. Da bislang keine Kristallstrukturen der beiden Isomere in der Literatur zu finden sind, wurde eine Einkristallstrukturanalyse an *trans*-Octafluorazobenzol durchgeführt. Der für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete rot-orange-farbene Kristall wurde durch Sublimation von Octafluorazobenzol erhalten.

Trans-Octafluorazobenzol (**I**) kristallisiert monoklin mit den Zellparametern $a = 6,2292(6) \text{ \AA}$, $b = 9,8639(8) \text{ \AA}$, $c = 10,555(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 116,622(7)^\circ$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 579,8(1) \text{ \AA}^3$. Die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung betragen $R_1 = 0,0315 / 0,0366$, $\omega R_2 = 0,0917 / 0,0945$, $R_{int} = 0,0218$ und $Goof = 1,100$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 2.3 dargestellt und enthält ein halbes Molekül Octafluorazobenzol. Die zur Vervollständigung des Moleküls fehlenden Atome sind transparent dargestellt. Details zur Strukturlösung und kristallografische Daten finden sich in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 ab Seite 223 im Anhang. Ausgewählte Bindungslängen sind im Anhang in Tabelle 5.4 zusammengefasst und ausgewählte Winkel in Tabelle 5.5.

Der Blick auf die Elementarzelle entlang der kristallografischen b -Achse zeigt, dass sich die Octafluorazobenzol-Moleküle planar nebeneinander zu einer Art „Schicht“ anordnen. Diese Schichten folgen der Stapelfolge $ABAB$ ungefähr senkrecht zur Molekülebene.

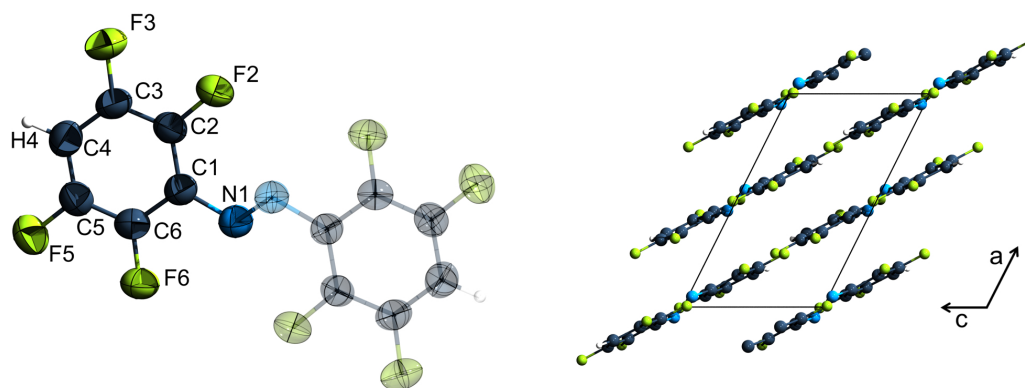


Abb. 2.3: Kristallstruktur von *trans*-Octafluorazobenzol (**I**); links: asymmetrische Einheit von *trans-oF*-AZB als *ORTEP*-Darstellung. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Die zur Vervollständigung des Moleküls notwendigen Atome sind transparent dargestellt; rechts: Blick auf die Elementarzelle von *trans-oF*-AZB entlang der kristallografischen *b*-Achse.

Die intramolekularen Atomabstände liegen im erwarteten Bereich. Die Lage des Stickstoff-Atoms *N1* ist leicht aus der Ebene der Benzolringe ausgelenkt, eine Beobachtung, die auch in der Kristallstruktur von *trans*-Azobenzol zu finden ist. Auffällig sind die vergleichsweise kurzen intermolekularen Abstände innerhalb der „Schichten“ zwischen *F5* und *H4* (2,702(1) Å) sowie *F6* und *H4* (2,624(1) Å). Diese liegen im Bereich der Bindungslänge schwacher Wasserstoffbrückenbindungen,^[105] so dass hier von Fluor-Wasserstoff-Wechselwirkungen ausgegangen werden kann, die auch für den Strukturaufbau von Bedeutung zu sein scheinen. Dies wird deutlich, wenn man die Schichten von Octafluor- und Perfluorazobenzol vergleicht (s. Abbildung 2.4).

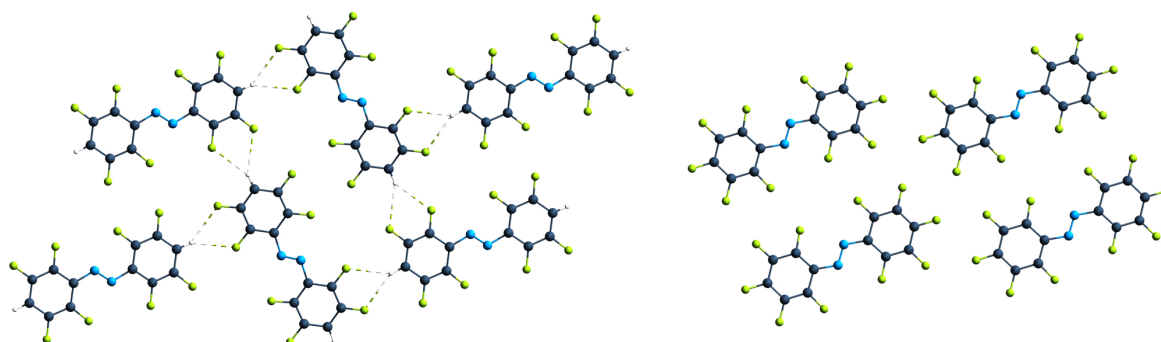


Abb. 2.4: Vergleich der Kristallstrukturen von *trans*-Octafluorazobenzol (**I**) und *trans*-Perfluorazobenzol^[51]; links: Blick auf eine Lage von *trans-oF*-AZB-Molekülen, rechts: Blick auf eine Lage von *trans-pF*-AZB-Molekülen. Dabei wurden F-H-Abstände bis zu einer Länge von 2,98 Å gestrichelt eingezeichnet.

Während in der Kristallstruktur von Perfluorazobenzol alle Moleküle parallel zueinander angeordnet sind, ist die Hälfte der Moleküle von Octafluorazobenzol um etwa 90° zur anderen Hälfte gedreht, so dass jedes Wasserstoffatom genau auf zwei Fluoratome des benachbarten Moleküls zeigt. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt $3,0559(9) \text{ \AA}$ ($F2-H4$). Im Vergleich dazu beträgt dieser Abstand in der Kristallstruktur von Perfluorazobenzol^[51] $3,0492(2) \text{ \AA}$ ($F4-F5$). In Abbildung 2.5 ist die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von *trans*-*oF*-AZB wiederum transparent hinterlegt mit einer raumerfüllenden Darstellung gezeigt. Die Größe des *trans*-Isomers in der Kristallstruktur beträgt inklusive der *van der Waals*-Radien $13,2 \text{ \AA} \times 7,7 \text{ \AA}$. Die Größe des *cis*-Isomers wurde aus der im nächsten Abschnitt vorgestellten Einkristallstruktur von *cis*-Tetrafluorazobenzol abgeschätzt. Dazu wurden der Abstand zwischen den $4H$ - und $4'H$ -Atomen sowie der Abstand zwischen dem $4H$ -Atom und der Achse der beiden Stickstoffatome zugrunde gelegt. Die Ausdehnung beträgt etwa $9,6 \text{ \AA} \times 7,0 \text{ \AA}$.

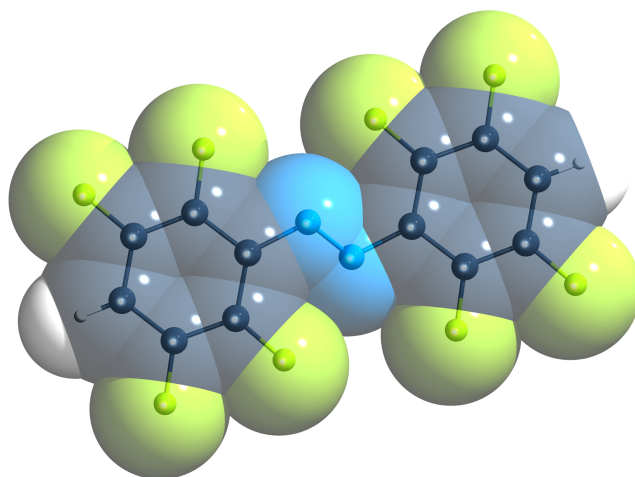


Abb. 2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von *trans*-Octafluorazobenzol (**I**).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Octafluorazobenzol ist im Anhang in Abbildung 5.2 gezeigt und wurde mit dem aus der Kristallstruktur erzeugten theoretischen Diffraktogramm von *trans*-Octafluorazobenzol verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Lagen und Intensitäten. Es sind jedoch zusätzliche Reflexe zu erkennen, der intensivitätsstärkste davon liegt bei $2\theta = 19,5^\circ$. Die Fremdreflexe können vermutlich dem *cis*-Isomer zugeordnet werden. Bislang konnte

jedoch kein für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall des *cis*-Isomers erhalten werden. In Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen von Perfluor- und Octafluorazobenzol gezeigt. Der geringe Wasserstoffgehalt und die Abweichungen der anderen Werte in der Analyse von Perfluorazobenzol sind vermutlich auf eine nicht ausreichende Trocknung der Substanz zurückzuführen und möglicherweise durch Reste der zur chromatographischen Aufreinigung verwendeten Mischung aus Cyclohexan und Dichlormethan zu erklären.

Tab. 2.1: Ergebnisse der Elementaranalysen von Perfluorazobenzol und Octafluorazobenzol.

	C / %	H / %	N / %
Perfluorazobenzol	39,65	0,40	6,77
Perfluorazobenzol (ber.)	39,80	-	7,74
Octafluorazobenzol	44,64	0,86	7,96
Octafluorazobenzol (ber.)	44,19	0,62	8,59

Tetrafluorazobenzol

Die Synthese von *2,2',6,6'*-Tetrafluorazobenzol (*tF*-AZB, im Weiteren als Tetrafluorazobenzol bezeichnet) erfolgt laut Literatur durch Oxidation des entsprechenden Anilins mit Kaliumpermanganat/Eisen(II)-sulfat in Dichlormethan unter Rückfluss.^[52] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oxidation analog zur Synthese von Perfluorazobenzol und Octafluorazobenzol mit Blei(IV)-acetat in Chloroform untersucht. Die größte Ausbeute konnte dabei durch Erhitzen unter Rückfluss und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte über Säulenchromatographie. Die Ausbeute des ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch reinen Produkts betrug dabei 38%. Im Vergleich dazu wird für die Oxidation mit Kaliumpermanganat eine Ausbeute von 24% angegeben.

Im Unterschied zur Literatur wurde eine Verdopplung der NMR-Signale beobachtet, die mit dem Vorhandensein von *cis*-Tetrafluorazobenzol neben dem in der Literatur angegebenen *trans*-Isomer erklärt werden konnte. Im Protonen-NMR-Spektrum zeigen sich vier Signale, wovon jeweils zwei genau dem Verhältnis von 2:4 entsprechen. Das daraus berechnete Verhältnis zwischen *trans*- und *cis*-Isomer findet sich im Verhältnis der zwei Signale im Fluor-NMR-Spektrum wieder. Bestätigt wird diese Vermutung zusätzlich durch die massenspektrometrische Untersuchung, die entsprechend der gleichen Molmasse beider Isomere nur einen Molekülpeak bei $m/z = 254$ zeigte. Auch das Ergebnis der Elementaranalyse mit den in Tabelle 2.2 angegebenen Werten stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den berechneten Werten für Tetrafluorazobenzol überein.

Tab. 2.2: Ergebnisse der Elementaranalyse von Tetrafluorazobenzol.

	C / %	H / %	N / %
Tetrafluorazobenzol	56,92	2,89	10,35
Tetrafluorazobenzol (ber.)	56,70	2,38	11,02

Durch Umkristallisation des erhaltenen Produkts aus halbkonzentrierter Essigsäure konnte ein für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeigneter gelb-orange-farbener Kristall erhalten werden.

Bei dem Kristall handelte es sich um *cis*-Tetrafluorazobenzol (**II**), welches orthorhombisch mit den Zellparametern $a = 14,027(4) \text{ \AA}$, $b = 11,672(3) \text{ \AA}$ und $c = 6,704(3) \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 1097,6(6) \text{ \AA}^3$ und pro Azobenzol-Molekül somit etwa 274 \AA^3 . Der Raumbedarf pro Azobenzol-Molekül in der Kristallstruktur von *trans*-Octafluorazobenzol (**I**) ist aufgrund der höheren Anzahl an Fluor-Substituenten entsprechend der Erwartung etwas größer, er beträgt ungefähr 290 \AA^3 pro Molekül Octafluorazobenzol. Details zur Strukturlösung und kristallografische Daten finden sich im Anhang in den Tabellen 5.6, 5.7 und 5.8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 5.9 und 5.10 zusammengefasst. Die Gütefaktoren der Strukturlösung betragen $R_1 = 0,0526 / 0,2605$, $\omega R_2 = 0,0710 / 0,1191$, $GooF = 0,720$ und $R_{int} = 0,2697$. Der Flack-Parameter beträgt $0(3)$. Diese vergleichsweise großen R-Werte sind darauf zurückzuführen, dass der gemessene Einkristall sehr klein war und in Verbindung mit den leichten Atomen somit eine geringe Anzahl an gemessenen Reflexen ergab. Aus diesem Grund war eine Einschränkung des zur Strukturverfeinerung verwendeten Winkelbereiches nicht möglich, da ansonsten das Reflex-Parameter-Verhältnis einen zu kleinen Wert angenommen hätte. Das bei hohen Winkeln und geringen Reflexintensitäten vorhandene „Rauschen“ führt zu höheren R-Werten, insbesondere bei den Gütefaktoren für die Verfeinerung über alle Daten ohne Wichtung (R_1). Die Betrachtung des Flack-Parameters und seines Fehlers macht deutlich, dass eine Bestimmung der „absoluten Struktur“ aufgrund der geringen anomalen Dispersion von Leichtatomen und unter Verwendung von Molybdän-Strahlung zur Messung nicht möglich ist. In der vorliegenden polaren Raumgruppe $Pna2_1$ bedeutet dies, dass über die Orientierung der Struktur in Bezug auf die polare Achse keine Aussage getroffen werden kann.^[106] Trotz dieser Einschränkungen kann das erhaltene Strukturmodell als chemisch sinnvoll angesehen werden und soll im Folgenden beschrieben werden.

In Abbildung 2.6 (links) ist die asymmetrische Einheit von *cis*-Tetrafluorazobenzol dargestellt, sie enthält genau ein Molekül des Azobenzols. Der Blick auf die Elementarzelle entlang der kristallografischen c-Achse ist in Abbildung 2.6 (rechts) sowie entlang der kristallografischen a-Achse in Abbildung 2.7 gezeigt.

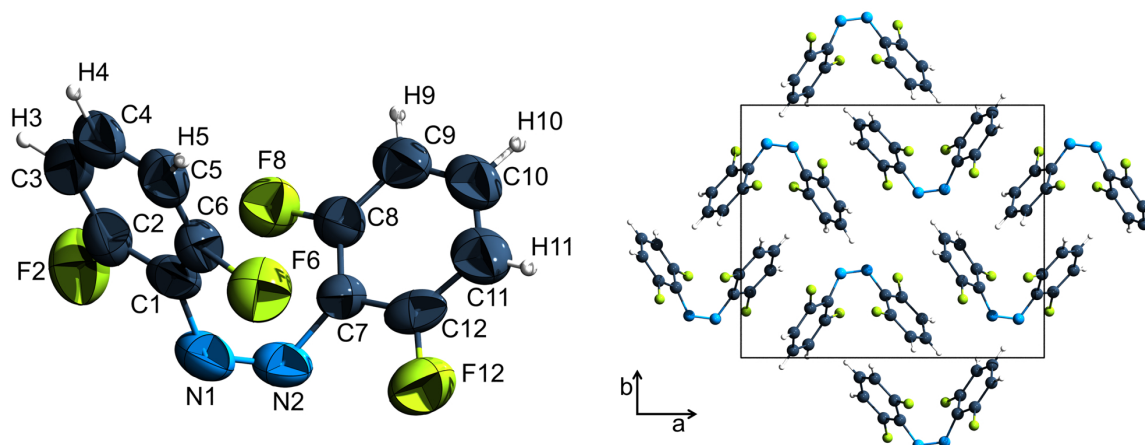


Abb. 2.6: Kristallstruktur von *cis*-Tetrafluorazobenzol (**II**); links: asymmetrische Einheit von *cis-tF*-AZB als *ORTEP*-Darstellung. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt; rechts: Blick auf die Elementarzelle von *cis-tF*-AZB entlang der kristallografischen *c*-Achse.

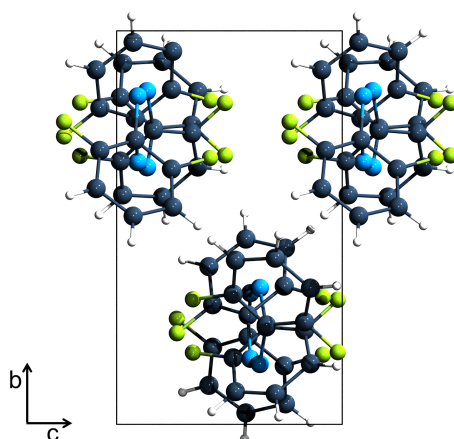


Abb. 2.7: Kristallstruktur von *cis-tF*-AZB, Blick entlang der kristallografischen *a*-Achse.

Wiederum finden sich auch hier kurze intermolekulare Fluor-Wasserstoff-Abstände, die in Abbildung 2.8 gestrichelt eingezeichnet wurden. Ihre Länge liegt zwischen $2,589(6) \text{ \AA}$ ($F12-H3$) und $2,971(6) \text{ \AA}$ ($F2-H11$). Sie scheinen wie in der Kristallstruktur von *trans*-Octafluorazobenzol (**I**) auch in dieser Kristallstruktur dirigierende Wirkung zu haben. Entlang der *a*-Achse findet sich eine alternierende Anordnung der Moleküle, mit den Substituenten der $N=N$ -Doppelbindung abwechselnd in $+b$ - und $-b$ -Richtung (in Abbildung 2.6 rechts und 2.7 abwechselnd nach oben und unten ausgerichtet). Dadurch liegen die Benzolringe benachbarter Tetrafluorazobenzol-Moleküle parallel zueinander.

Diese Anordnung wird besonders in Abbildung 2.8 ersichtlich. Durch die abwechselnde Anordnung kommen dabei die Fluoratome des einen Rings in die Nähe der Wasserstoffatome des benachbarten Rings. Es kommt dadurch zu F-H-Wechselwirkungen entlang der kristallografischen a-Achse. Indem sich die Moleküle, entlang der b-Achse betrachtet, „verschachtelt“ ineinander anordnen, so dass die Wasserstoffatome des einen Moleküls genau zwischen die Substituenten des benachbarten Moleküls zeigen, kommt es auch entlang dieser Richtung zur Ausbildung kurzer F-H-Abstände.

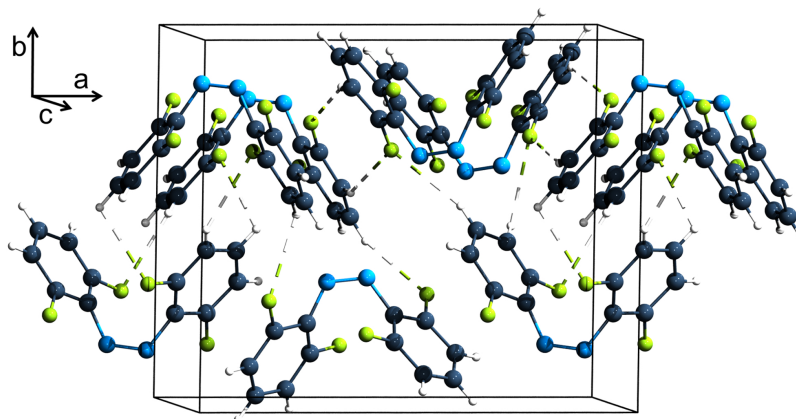


Abb. 2.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von *cis*-Tetrafluorazobenzol (**II**), kurze F-H-Abstände bis maximal 2,98 Å wurden gestrichelt gezeichnet.

In Abbildung 2.9 ist wiederum die raumerfüllende Darstellung von *cis*-Tetrafluorazobenzol unter Berücksichtigung der *van der Waals*-Radien gezeigt. Die Größe des Moleküls beträgt zwischen den $4H$ - und $4'H$ -Atomen etwa 9,6 Å. Der Abstand zwischen den entsprechenden Wasserstoffatomen und der Achse der Stickstoffatome beträgt 7,0 Å. Für das *trans*-Isomer kann die gleiche Länge angenommen werden, die für *trans*-Octafluorazobenzol aus der Einkristallstruktur bestimmt wurde (13,2 Å). Für die Breite des *trans*-Isomers wurde der Abstand zwischen $F2$ - und $F6$ beziehungsweise $F8$ - und $F12$ in der Einkristallstruktur von *cis*-Tetrafluorazobenzol zugrunde gelegt. Die Breite beträgt 7,6 Å. Die Ausdehnung des *trans*-Isomers wurde also zu 13,2 Å x 7,6 Å abgeschätzt und die des *cis*-Isomers aus der Kristallstruktur bestimmt: Sie beträgt 9,6 Å x 7,0 Å.

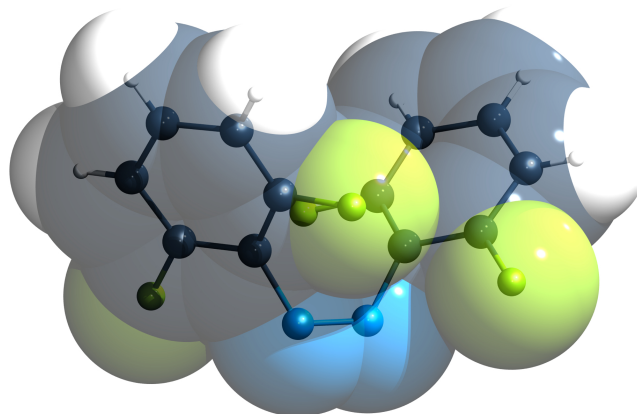


Abb. 2.9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von *cis*-Tetrafluorazobenzol (**II**).

Die Betrachtung des Röntgenpulverdiffraktogramms zeigt, dass in dem aus der Synthese erhaltenen Gemisch beider Isomere nur ein geringer Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol vorliegt. Das Diffraktogramm ist im Anhang in Abbildung 5.3 gezeigt. Bislang konnte kein für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall von *trans*-Tetrafluorazobenzol erhalten werden. Es konnte die orthorhombische Elementarzelle eines zweiten Kristalls bestimmt werden, welche nicht mit der Elementarzelle des *cis*-Isomers übereinstimmt. Die Qualität des Kristalls war jedoch nicht für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse ausreichend. Der *Le Bail*-Fit des Röntgenpulverdiffraktogramms zeigt, dass diese Zelle mit der Elementarzelle des im Diffraktogramm vorliegenden Hauptprodukts übereinstimmen könnte. Es wurden folgende Zellparameter erhalten: $a = 21,007(4) \text{ \AA}$, $b = 26,548(7) \text{ \AA}$ und $c = 3,9056(6) \text{ \AA}$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 2178(1) \text{ \AA}^3$. Unter der Annahme von acht Formeleinheiten pro Elementarzelle ergibt sich ein Volumen von 272 \AA^3 pro Azobenzol-Molekül. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit dem für das *cis*-Isomer bestimmten Wert von 274 \AA^3 pro Molekül. Der *Le Bail*-Fit ergab folgende *R*-Werte: $R_P = 0,1119$, $wR_P = 0,1536$ und $GOF = 1,05$. Da die Anpassung an das gemessene Diffraktogramm gut gelungen ist, werden diese höheren Gütefaktoren auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis des Diffraktogramms zurückgeführt, weshalb die Differenzkurve ebenfalls ein großes Rauschen aufweist. Der *Le Bail*-Fit findet sich im Anhang in Abbildung 5.4. Es wurden die Zellparameter, der Lorenz-Anteil des Profils und die Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Gauss-Anteil des Profils konnte, vermutlich aufgrund der schlechten Datenqualität, nicht freigegeben werden. Für den Untergrund wurde wie auch in allen folgenden *Le Bail*-Fits ein *manueller Untergrund* mit 30 Punkten verwendet.

2.1.2 Metallorganische Gerüstverbindungen

Unter Berücksichtigung der Größen der verwendeten Azobenzole und dem Kriterium der Farblosigkeit der Wirtsmaterialien wurden fünf MOFs ausgesucht und synthetisiert. In den folgenden Abschnitten werden zunächst jeweils die Strukturen dieser MOFs beschrieben. Anschließend wird auf ihre Synthesen eingegangen.

MIL-53(Al) und MIL-53(Ga)

Die allgemeine Summenformel von MIL-53 lautet $M^{III}(OH)(BDC)$ (BDC = 1,4-Benzoldicarboxylat). Bislang wurden isotype MOFs der MIL-53-Serie mit den dreiwertigen Metallen $M^{III} = Al$,^[107] Ga,^[108] Cr,^[109] Fe^[110,111] und Sc^[112] gefunden. Die Verknüpfung des MOFs zu einer dreidimensionalen Struktur erfolgt in zwei Raumrichtungen über das verbrückende Terephthalat-Anion und in die dritte Raumrichtung über Metall-Sauerstoff-Ketten. Das Metall-Kation ist oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben, wovon zwei *trans*-ständige Sauerstoff-Atome von den Oktaeder-eckenverknüpfenden Hydroxid-Ionen und die vier weiteren von je vier Terephthalat-Anionen stammen. Durch die bidentat verbrückende Koordination der Carboxylat-Gruppen des Terephthalat-Anions sind die Oktaeder innerhalb der Kette wie in Abbildung 2.10 (rechts) gezeigt gegeneinander verkippt. Der Winkel zwischen den Aluminium-Kationen zweier benachbarter Oktaeder und dem verbrückenden Sauerstoff-Atom in der Mitte beträgt $128,6^\circ$. Es werden rautenförmige Kanäle ausgebildet. Die Struktur von MIL-53(Al) *as* ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Bezeichnung *as* steht dabei für *as synthesized*. Nach der Synthese ist die überschüssige Terephthalsäure zum Teil in den Kanälen eingelagert. Die Struktur kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62).

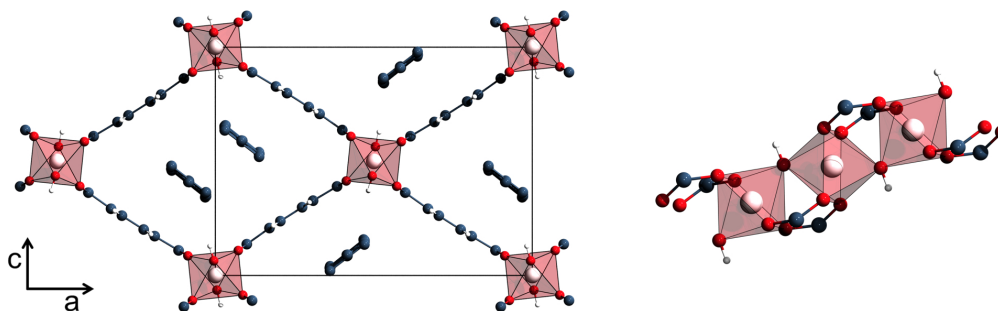


Abb. 2.10: Kristallstruktur von MIL-53(Al) *as*, links: Blick auf die Kanäle entlang der kristallografischen b-Achse, in den Kanälen ist Terephthalsäure enthalten; rechts: Verknüpfung der Metall-Sauerstoff-Oktaeder.^[113]

Die MIL-53-Serie bietet aufgrund ihrer speziellen Struktur die Flexibilität für ein reversibles Schwellen und Schrumpfen der Struktur^[68] und somit auch der Elementarzelle, ausgelöst durch die Wechselwirkungen mit verschiedenen eingelagerten Gastmolekülen. Diese Beobachtung wird als „Atmungseffekt“ (*breathing effect*) bezeichnet und ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Das Volumen der offenen Hochtemperatur- bzw. lösemittelfreien Modifikation (*ht* für *high temperature*, offene Form) von MIL-53(Al) nimmt zur wasserhaltigen Form (*lt* für *low temperature*, geschlossene Form) um etwa 33% ab (*ht*: 1412,0(4) Å³, *lt*: 946,7(2) Å³^[107]). Dieser Effekt wird ausgelöst durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxid-Funktionen des Netzwerks und den in den Kanälen eingelagerten Wasser-Molekülen. Die Umwandlung ist mit Atombewegungen um -5,2 Å in die eine und +3 Å in die andere Richtung verbunden.^[68] In MOFs wie MIL-53, in denen der Linker aufgrund seines starren Rückgrats selbst keine Flexibilität aufweist, fungiert die Koordination der Carboxylat-Gruppe an die Metall-Kationen als eine Art Gelenk zwischen der Kohlenstoff-Kette und dem anorganischen Subnetzwerk und ermöglicht somit die Verformung des Gerüsts. Eine topologische Beschränkung für dieses Phänomen stellt das Auftreten von Ringen mit einer ungeraden Anzahl von Knotenpunkten dar, in diesem Fall kann die Struktur nicht „atmen“. ^[114] Die offene Form MIL-53(Al) *ht* ist wie die Terephthalsäure-haltige Form orthorhombisch, kristallisiert jedoch in der Raumgruppe *Imma* (Nr. 74). Nach der Aufnahme von Wasser hat MIL-53(Al) *lt* die monokline Raumgruppe *Cc* (Nr. 9). Die Größe des Kanals beträgt für MIL-53(Al) *ht* nach Subtraktion des Ionen-Radius von Al³⁺ (0,535 Å^[115]) 15,6 Å x 11,7 Å. In der wasserhaltigen Form MIL-53(Al) *lt* beträgt die Größe 18,4 Å x 6,5 Å. Dabei ist jeweils der maximale Durchmesser der rautenförmigen Kanäle zwischen den gegenüberliegenden Ecken angegeben.

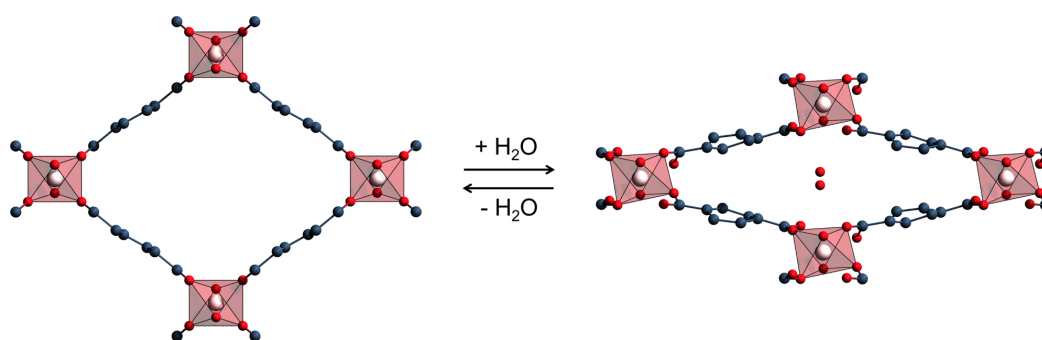


Abb. 2.11: „Atmen“ von MIL-53(Al). Durch die Aufnahme von Wasser und die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen ziehen sich die rautenförmigen Kanäle zusammen; links: MIL-53(Al) *ht*, rechts: MIL-53(Al) *lt*.^[107]

Die Synthese von MIL-53(Al) *as* erfolgte hydrothermal aus Aluminiumnitrat und Terephthalsäure.^[107] Das entsprechende Röntgenpulverdiffraktogramm findet sich im Anhang in Abbildung 5.5 auf Seite 233. Der Vergleich des aus den Kristallstrukturdaten von *Férey et al.* erzeugten theoretischen Diffraktogramms^[107] mit dem gemessenen Diffraktogramm zeigt dabei einige Unterschiede in den Reflexintensitäten sowie zusätzliche gemessene Reflexe. Die Strukturlösung der in der Literatur hinterlegten Kristallstruktur erfolgte dabei aus Labor-Pulverdiffraktionsdaten. Eine Betrachtung des Strukturmodells zeigt, dass besonders aus der Elektronendichte in den Kanälen die eingelagerten Terephthalsäure-Moleküle vermutlich nur unzureichend lokalisiert werden konnten. Dies könnte die Abweichungen im gemessenen Diffraktogramm erklären. Die vier Jahre später von *Jacobson et al.* aus einer Einkristallstrukturanalyse erhaltene Struktur^[113] scheint besser mit der tatsächlichen Struktur übereinzustimmen. Hier ist die Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm deutlich besser. Um die zusätzlich als Nebenphase auskristallisierte Terephthalsäure und die in den Kanälen enthaltene Terephthalsäure zu entfernen, wurde das Produkt zunächst fünf Tage bei 350 °C und anschließend drei Tage bei 400 °C an Luft erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das wasserhaltige MIL-53(Al) *lt* erhalten. Um die vollständig lösemittelfreie Form zu charakterisieren, wurde die Probe auf 150 °C erhitzt und das Röntgenpulverdiffraktogramm unter Luftausschluss in einer Glaskapillare aufgenommen. Die erhaltenen Diffraktogramme befinden sich im Anhang in Abbildung 5.6 und 5.7. Dabei findet sich eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Diffraktogramm für MIL-53(Al) *ht*, MIL-53(Al) *lt* weist eine deutlich schlechtere Kristallinität auf. Um zusätzlich zu bestätigen, dass Terephthalsäure vollständig aus MIL-53(Al) entfernt wurde, wurde eine Elementaranalyse an der wasserhaltigen Form MIL-53(Al) *lt* durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.3 und stimmen gut mit den berechneten Werten überein. MIL-53(Al) *as* wurde nicht analysiert, da aus dem Diffraktogramm deutlich wird, dass die Verbindung nicht phasenrein, sondern im Gemisch mit überschüssiger Terephthalsäure kristallisiert.

Tab. 2.3: Ergebnis der Elementaranalyse von MIL-53(Al) *lt*.

	C / %	H / %	N / %
MIL-53(Al) <i>lt</i>	41,11	3,14	-
MIL-53(Al)·1,4 H ₂ O (ber.)	41,18	3,37	-

MIL-53(Al) zeigt eine für MOFs außergewöhnlich große thermische Stabilität, eine Zersetzung des MOFs erfolgt erst ab 500 °C. Die analoge Verbindung mit Ga³⁺ zersetzt sich bereits ab 380 °C. Weitere Unterschiede zeigen sich auch in der Stabilität der geschlossenen *low temperature*-Form. Während bei MIL-53(Al) nach Abgabe des eingelagerten Wassers schon ab 60 °C die offene *ht*-Form gefunden wird, ist im Fall von MIL-53(Ga) zunächst auch nach der Entwässerung die geschlossene Form stabil. Erst ab 220 °C findet die Umwandlung zur offenen Form statt. Bis zur beginnenden Zersetzung liegen jedoch stets die geschlossene und offene Form nebeneinander vor.^[108] Die Größe der Kanäle beträgt in MIL-53(Ga) *lt* abzüglich des Ionen-Radius für Ga³⁺ (0,62 Å^[115]) 18,5 Å x 6,2 Å. Der Durchmesser der Kanäle in der offenen Hochtemperatur-Modifikation beträgt 15,4 Å x 12,0 Å.^[108]

MIL-53(Ga) wird hydrothermal aus Galliumnitrat und Terephthalsäure synthetisiert.^[108] Das Diffraktogramm der Terephthalsäure-haltigen Form ist im Anhang in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert wie MIL-53(Al) *as* orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Um die Terephthalsäure aus den Kanälen des MOFs zu entfernen, erfolgte eine erneute solvothermale Umsetzung mit DMF. Das Entfernen durch Heizen an Luft analog zu MIL-53(Al) ist aufgrund der beginnenden Zersetzung ab 380 °C nicht möglich. In Abbildung 5.9 (Anhang) ist ein Vergleich des nach dem zweiten Syntheseschritt erhaltenen Diffraktogramms mit dem von MIL-53(Ga) *as* gezeigt, da für die DMF-haltige Form keine theoretischen Daten existieren. Deutlich zeigt sich die Verschiebung der Reflexe aufgrund des Atmungseffekts. Die wasserhaltige Raumtemperatur-Form wurde durch Heizen der DMF-haltigen Form auf 280 °C für 24 Stunden und anschließendem Lagern an Luft erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Form analog zum MIL-53(Al) als MIL-53(Ga) *lt* bezeichnet. Die Raumgruppen der beiden *lt*-Formen sind dabei unterschiedlich, mit Wasser wird *P2₁/c* (Nr. 14) und nach Entwässerung *C2/c* (Nr. 15) gefunden. Das erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-53(Ga) *lt* ist in Abbildung 5.10 im Anhang gezeigt und stimmt mit den theoretischen Reflexlagen^[108] überein. Aufgrund der nach den drei Syntheseschritten nur noch geringen Produktmenge (typischerweise 10 bis 15 mg) musste auf eine weitere Charakterisierung verzichtet werden.

MIL-68(In) und MIL-68(Ga)

Die metallorganischen Gerüstverbindungen MIL-68(In) und MIL-68(Ga)^[116] besitzen wie die MOFs der MIL-53-Serie die allgemeine Summenformel $M^{III}(OH)(BDC)$, stellen jedoch Polymorphe von MIL-53 dar. Sie weisen ein anderes Verknüpfungsmuster der in zwei Raumrichtungen verbrückenden Terephthalat-Anionen auf. Die Verknüpfung entlang der dritten Raumrichtung über eckenverknüpfte $MO_4(OH)_2$ -Metall-Sauerstoff-Oktaeder ist im Vergleich zu MIL-53 unverändert. Das Verknüpfungsmuster von MIL-68(Ga) ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Anstelle der rautenförmigen Kanäle findet man hexagonale und trigonale Kanäle. Letztere sind aufgrund der ungeraden Anzahl an Knotenpunkten auch dafür verantwortlich, dass keine Flexibilität des Gerüsts besteht.^[68] Beide MOFs kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63).

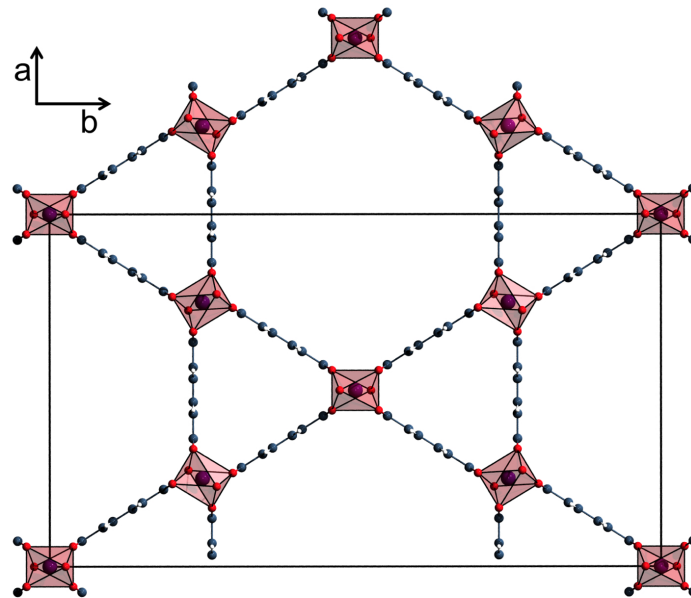


Abb. 2.12: Verknüpfungsmuster von MIL-68(Ga), Blick auf die Elementarzelle entlang der kristallografischen c -Achse. Parallel zu dieser verlaufen die hexagonalen und trigonalen Kanäle.^[116]

Die Synthese von MIL-68(In) und MIL-68(Ga) erfolgte solvothermal aus dem entsprechenden Metallnitrat und Terephthalsäure in DMF.^[116] Analog zu MIL-53 werden für die Formen der MIL-68-Serie ebenfalls die Bezeichnungen *as* für das Produkt nach der Synthese (DMF und Wasser in den Kanälen enthalten), *ht* für das vollständig lösemittelfreie MOF sowie *lt* für das anschließend an Luft gelagerte Produkt (Wasser in den Kanälen) verwendet.

Die gemessenen Diffraktogramme von MIL-68(In) *as*, *ht* und *lt* finden sich im Anhang in den Abbildungen 5.11 und 5.12. Alle drei Formen konnten phasenrein und in guter Kristallinität erhalten werden. In Abbildung 5.11 sind die gemessenen Diffraktogramme mit der literaturbekannten Kristallstruktur von MIL-68(In) *as* verglichen.^[116] Für die in Abbildung 5.12 dargestellten theoretischen Reflexe wurden die Atome der Lösemittel-Moleküle aus der Kristallstruktur von MIL-68(In) *as* gelöscht und anschließend das theoretische Diffraktogramm für die so erhaltenen Kristallstrukturdaten erzeugt. Abhängig davon, ob die Poren DMF oder Wasser enthalten oder vollständig von Lösemittel befreit sind, wird eine Änderung der Reflexintensitäten bei niedrigen Winkeln beobachtet. Die Reflexlagen bleiben aufgrund der gleichbleibenden Elementarzelle dagegen unverändert. Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme von MIL-68(Ga) *as* und MIL-68(Ga) *lt* zeigen ebenfalls unveränderte Reflexlagen und wie erwartet Änderungen in den Reflexintensitäten. In der Literatur sind keine Kristallstrukturdaten für die DMF- und Wasser-haltigen Formen von MIL-68(Ga) zu finden. Das gemessene Diffraktogramm des aktivierten MIL-68(Ga) *ht* zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Kristallstrukturdaten erzeugten theoretischen Diffraktogramm.^[116] Die Diffraktogramme befinden sich im Anhang in den Abbildungen 5.13 und 5.14.

Um die vollständige Aktivierung und im Besonderen das Entfernen des nach der Synthese enthaltenen DMFs zu überprüfen, wurden Elementaranalysen von MIL-68(In) und MIL-68(Ga) durchgeführt (Tabelle 2.4). In Übereinstimmung mit der Literatur^[116] wurde in MIL-68(In) *as* ein Molekül DMF pro Formeleinheit MOF gefunden. Die Werte für die *ht*-Form stimmen gut mit den berechneten Werten für ein vollständig lösemittelfreies MOF überein. Durch die Lagerung an Luft wurden etwa 0,66 Moleküle Wasser pro Formeleinheit MIL-68(In) aufgenommen. Die Elementaranalyse von MIL-68(Ga) *as* ergab mit etwa 1,5 Molekülen DMF pro Formeleinheit MOF einen im Vergleich zur Literatur (0,9 Äquivalente DMF^[116]) höheren Wert. Im aktivierten und anschließend an Luft gelagerten MIL-68(Ga) *lt* wurde wie erwartet kein Stickstoff mehr gefunden. Stattdessen wurden etwa 0,75 Äquivalente Wasser aufgenommen.

Tab. 2.4: Ergebnisse der Elementaranalysen von MIL-68(In) und MIL-68(Ga).

	C / %	H / %	N / %
MIL-68(In) <i>as</i>	34,44	4,08	3,95
MIL-68(In)·1 DMF·1 H ₂ O (ber.)	34,13	3,65	3,62
MIL-68(In) <i>ht</i>	32,65	1,67	-
MIL-68(In) <i>ht</i> (ber.)	32,47	1,70	-
MIL-68(In) <i>lt</i>	31,16	1,87	-
MIL-68(In)·0,66 H ₂ O (ber.)	31,20	2,07	-
MIL-68(Ga) <i>as</i>	39,54	4,69	5,34
MIL-68(Ga)·1,5 DMF·1 H ₂ O (ber.)	39,67	4,66	5,55
MIL-68(Ga) <i>lt</i>	36,15	2,17	-
MIL-68(Ga)·0,75 H ₂ O (ber.)	36,35	2,48	-

Der Durchmesser der hexagonalen Kanäle in MIL-68(In) beträgt zwischen zwei gegenüberliegenden Kationen abzüglich des Ionen-Radius von In³⁺ (0,80 Å^[115]) 20,2 Å, die Größe der trigonalen Kanäle 7,5 Å zwischen einem Indium-Kation und dem gegenüberliegenden Terephthalat-Anion. Für die Berechnung wurde dabei zusätzlich der *van der Waals*-Radius von Kohlenstoff mit 1,77 Å^[103] zugrunde gelegt. In MIL-68(Ga) betragen diese beiden Werte 19,9 Å und 7,3 Å. Die Einlagerung der Azobenzole ist in diesen beiden MOFs somit nur in den größeren hexagonalen Kanälen denkbar.

MOF-5

Die Summenformel von MOF-5^[71] lautet $Zn_4O(BDC)_3$. In der SBU wird ein zentrales Oxid-Anion von vier Zn^{2+} -Kationen tetraedrisch umgeben. Jede der sechs Kanten des so gebildeten Tetraeders wird durch eine Carboxylatfunktion des Terephthalat-Anions überkappt. Insgesamt entsteht so eine oktaedrische Koordination und somit ein würfelfartiges 4^3 -Netzwerk. Eine der Poren des Gerüsts ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). MOF-5 kann solvothermal aus $Zn(NO_3)_2$ und Terephthalsäure in DEF^[71] oder auch mittels Raumtemperatur-Synthese^[117] dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde MOF-5 jedoch nicht selbst synthetisiert, sondern auf das von der *BASF* erhaltene *BASOLITETM Z* zurückgegriffen.

Durch die Überkappung der Kanten des Zn_4O^{6+} -Tetraeders durch die Carboxylatfunktionen des Linkers und seine planare Struktur ergeben sich zwei verschiedene Hohlräume in der Kristallstruktur von MOF-5. Der größere der beiden besitzt diagonal einen Durchmesser von 20,2 Å (gemessen zwischen zwei gegenüberliegenden Zn^{2+} -Kationen und abzüglich deren Ionen-Radius von 0,60 Å^[115]). Jedoch ist die Öffnung der Poren kleiner. Sie beträgt 7,9 Å zwischen den Wasserstoff-Atomen zweier gegenüberliegender Linker-Anionen bzw. 13,9 Å zwischen zwei diagonal gegenüberliegenden Zn^{2+} -Kationen (es wurden jeweils die Radien von Wasserstoff bzw. Zn^{2+} berücksichtigt).

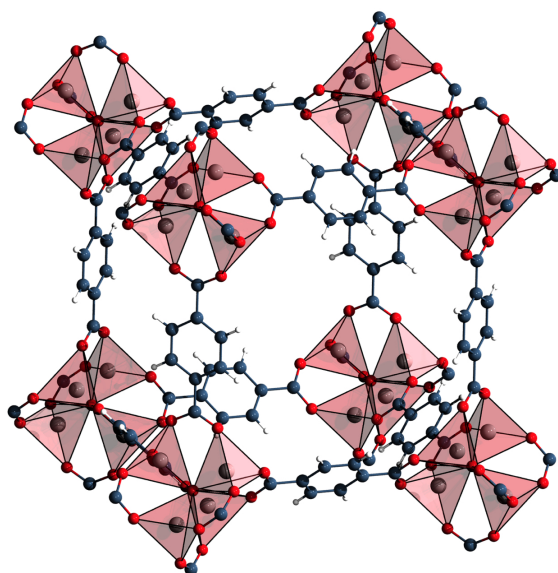


Abb. 2.13: Kristallstruktur von MOF-5.^[71] Durch die Verdrillung der Terephthalat-Linker ergeben sich zwei unterschiedliche Hohlräume; die größere der beiden Poren ist dargestellt.

2.1.3 Gasphasen-Beladung

Aufgrund der Sublimierbarkeit der Azobenzole bereits bei niedrigen Temperaturen erfolgte die Einlagerung der Gastmoleküle in die verwendeten MOFs über die Gasphase. Dazu wurden die synthetisierten MOFs wie bereits beschrieben von Lösemittelmolekülen befreit und anschließend an Luft gelagert, was zur Aufnahme von Wasser-Molekülen aus der Luft führte. Diese wurden durch Heizen im Vakuum auf 70 °C entfernt und anschließend das Azobenzol zugegeben. Gegenüber einer Einlagerung durch Suspendieren des MOFs in einer Lösung des Azobenzols hatte diese Vorgehensweise den Vorteil, dass bei allen nachfolgenden Betrachtungen Lösemittelmoleküle außer Acht gelassen werden konnten. Das Gemisch beider Edukte wurde im Vakuum bei 50 bis 80 °C für einige Stunden geheizt. Die erfolgreiche Einlagerung der Gastmoleküle in die farblosen MOFs (Abbildung 2.14, 1. von links) ließ sich an einer homogenen orange-roten Färbung der Substanz erkennen. Wurde ein Überschuss an Azobenzol eingesetzt, so resublimierte dies am kälteren Teil des verwendeten Schlenkrohrs und konnte so vom beladenen MOF abgetrennt werden. Um anschließend die erneute Aufnahme von Wasser aus der Luft zu verhindern, wurden alle Substanzen inert in der Handschuhbox gelagert. In Abbildung 2.14 lassen sich gut die Farbunterschiede erkennen, die sich durch ein unterschiedliches Verhältnis zwischen *trans*- (rot) und *cis*-Isomer (gelb) ergeben.



Abb. 2.14: Von links nach rechts: Fotografie der Verbindungen MIL-68(Ga)lt, *tF*-AZB@MIL-68(In) (**17**), *tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**) und *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**).

2.2 Azobenzol@MOF

2.2.1 Synthese und elementaranalytische Untersuchung

Durch Einlagerung von Azobenzol in MOF-5, MIL-68(In), MIL-68(Ga), MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) konnten folgende Verbindungen erhalten werden:

- AZB₅@MOF-5 (**1**)
- AZB_{0,66}@MIL-68(In) (**2**)
- AZB_{0,66}@MIL-68(Ga) (**3**)
- AZB_{0,5}@MIL-53(Al) (**4**)
- AZB_x@MIL-53(Ga) (**5**)

Die ungefähren Zusammensetzungen wurden dabei durch Elementaranalysen ermittelt. Durch die gemessenen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff konnte bestimmt werden, wie viele Moleküle Azobenzol pro Formeleinheit MOF eingelagert wurden. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle 2.5 zu finden. Die Verbindung AZB@MOF-5 (**1**) wurde bereits im Rahmen der zu diesem Thema verfassten Diplomarbeit erstmalig synthetisiert und elementaranalytisch charakterisiert.^[118] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch das photochemische Verhalten neu ausgewertet und das Synchrotron-Pulverdiffraktogramm am *DELTA* gemessen. Elementaranalytische Untersuchungen zur Zusammensetzung von AZB@MIL-53(Ga) (**5**) konnten bislang nicht durchgeführt werden.

Tab. 2.5: Ergebnisse der Elementaranalysen der mit Azobenzol beladenen Verbindungen **1** - **4**.

	C / %	H / %	N / %
AZB@MOF-5 (1) ^[118]	60,04	3,71	8,68
AZB ₅ @MOF-5 (ber.)	60,02	3,72	8,33
AZB@MIL-68(In) (2)	47,53	2,97	4,52
AZB _{0,66} @MIL-68(In) (ber.)	46,04	2,82	4,47
AZB@MIL-68(Ga) (3)	51,12	3,19	4,50
AZB _{0,66} @MIL-68(Ga) (ber.)	51,52	3,15	4,98
AZB@MIL-53(Al) (4)	57,68	3,60	4,87
AZB _{0,5} @MIL-53(Al) (ber.)	56,20	3,37	4,68

In der weiteren Diskussion der Verbindungen wird zur Vereinfachung auf die Angabe des Verhältnisses von Azobenzol zu einer Formeleinheit MOF verzichtet. Anstelle von $\text{AZB}_5\text{@MOF-5}$ wird daher beispielsweise AZB@MOF-5 geschrieben.

Nach der Einlagerung von Azobenzol wurden die Verbindungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit und den Erhalt der Kristallinität hin untersucht. Im Fall von AZB@MOF-5 **(1)**, AZB@MIL-68(In) **(2)** und AZB@MIL-68(Ga) **(3)** zeigen die aufgenommenen Diffraktogramme, dass die Reflexintensitäten durch die zusätzliche Elektronendichte in den Poren beeinflusst werden. Die Lagen verschieben sich jedoch aufgrund der nahezu unveränderten Elementarzelle nur minimal. In Abbildung 2.15 sind exemplarisch die Diffraktogramme des unbeladenen MOFs MIL-68(In) *ht* und der nach der Einlagerung von Azobenzol erhaltenen Verbindung AZB@MIL-68(In) **(2)** gezeigt. Auffällig sind vor allem die Änderungen der Reflexintensitäten bei niedrigen Winkeln. Die Intensität des ersten Reflexes bei $2\theta = 4,5^\circ$ hat stark abgenommen, während die des dritten Reflexes bei $2\theta = 9^\circ$ zugenommen hat und dieser nun den stärksten Reflex des Diffraktogramms darstellt. Weiterhin lässt sich sagen, dass sich weder die Reflexlagen signifikant verschoben haben noch zusätzliche Reflexe zu erkennen sind. Wie bereits bei der Synthese des MOFs in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, ist das MOF-Gerüst durch die trigonalen Kanäle starr und kann keinen Atmungseffekt zeigen. Die Elementarzelle bleibt somit unverändert. Weiterhin sind keine zusätzlichen Reflexe von Azobenzol im Diffraktogramm erkennbar. Dies zeigt, dass die farbliche Veränderung des MOFs von farblos nach orange durch Einlagerung der Gastmoleküle in die Poren des intakten MOF-Gerüsts hervorgerufen wurde und eine homogene Substanz entstanden ist. Im Fall von AZB@MIL-53(Al) **(4)** und AZB@MIL-53(Ga) **(5)** zeigen sich in den Diffraktogrammen neben veränderten Reflexintensitäten auch Verschiebungen der Reflexlagen, da die rautenförmigen Kanäle den bereits in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Atmungseffekt durch Einlagerung von Gastmolekülen zeigen können. Als Beispiel ist in Abbildung 2.16 der Vergleich zwischen lösemittelfreiem MIL-53(Al) *ht* und AZB@MIL-53(Al) gezeigt.

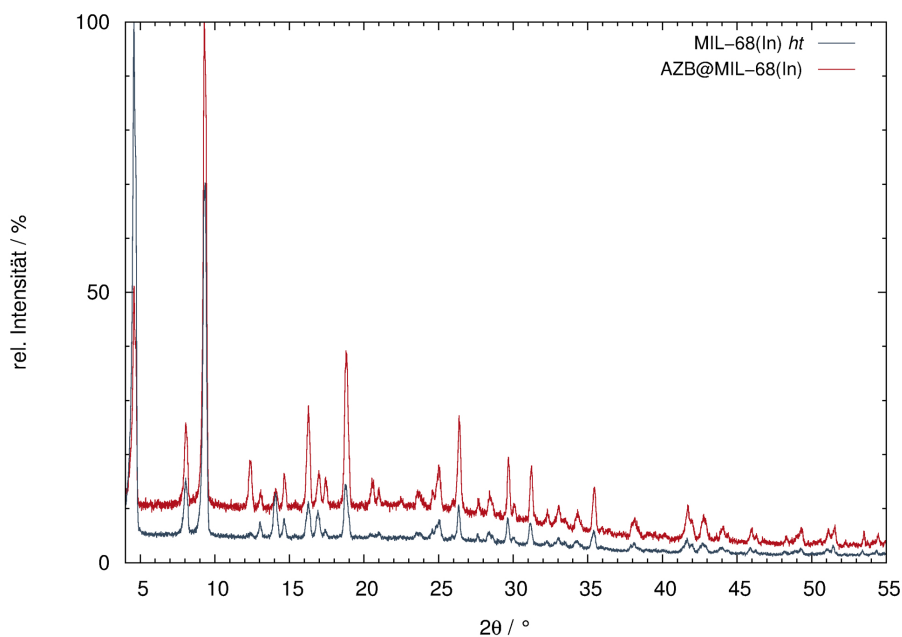


Abb. 2.15: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von MIL-68(In) *ht* (grau) und AZB@MIL-68(In) (2) (rot); *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessungen.

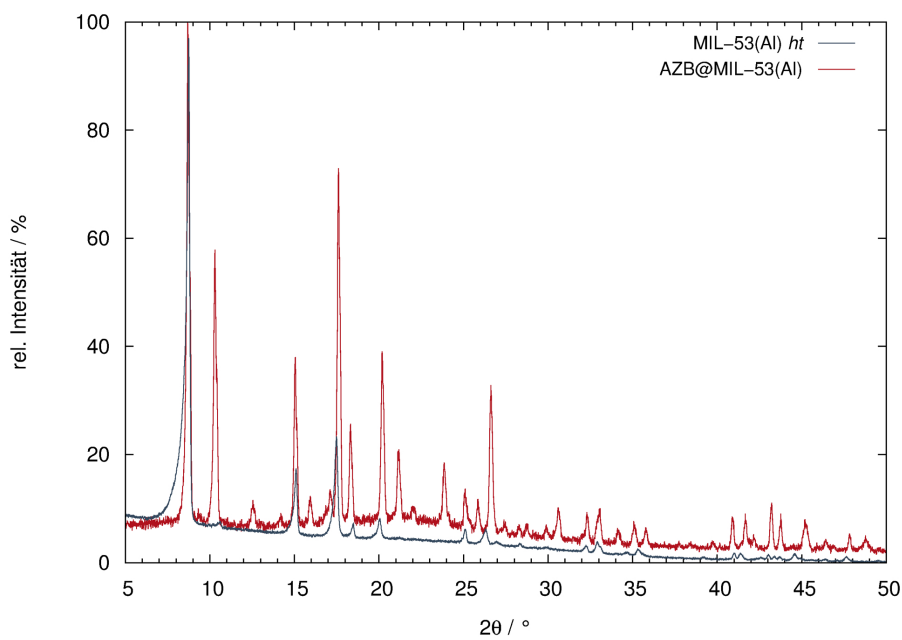


Abb. 2.16: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von MIL-53(Al) *ht* (grau) und AZB@MIL-53(Al) (4) (rot); MIL-53(Al) *ht*: *Huber G670*, Kapillare, AZB@MIL-53(Al): *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessung.

2.2.2 Photochemisches Verhalten

Um sicher zu stellen, dass Schaltversuche mit den für Azobenzol als Gastmolekül ausgewählten Wellenlängen $\lambda = 325 \text{ nm}$ und $\lambda = 442 \text{ nm}$ durchgeführt werden können, wurden die wasserhaltigen an Luft gelagerten MOFs mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Das ansonsten in der Handschuhbox gelagerte MOF-5 musste zu diesem Zweck ebenfalls an Luft gebracht werden, der Kontakt wurde dabei jedoch so kurz wie möglich gehalten. Wichtig war bei der Auswertung der Absorptionsspektren, dass die gewählten MOFs keine Banden im Bereich der für Schaltversuche verwendeten Wellenlängen aufweisen. Ausschnitte der erhaltenen UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 2.17 (MOF-5) und 2.18 (MIL-68(In) *lt*, MIL-68(Ga) *lt* und MIL-53(Al) *lt*) gezeigt. Zur besseren Übersicht ist nur der Bereich abgebildet, in dem sich Absorptionsbanden befinden. Zum längerwelligen Bereich hin zeigen sich keine weiteren Banden. Dies wird auch optisch durch die Farbe (farblos beziehungsweise die blass gelb im Fall von MIL-53(Al)) bestätigt. In MIL-53(Al) *lt* liegt die Absorptionsbande mit der größten Wellenlänge bei $\lambda = 310 \text{ nm}$ und im Fall von MIL-68(In) *lt* und MIL-68(Ga) *lt* bei etwa $\lambda = 303 \text{ nm}$. Das UV/Vis-Spektrum von MOF-5 lässt eine Schulter bei etwa $\lambda = 300 \text{ nm}$ erahnen.

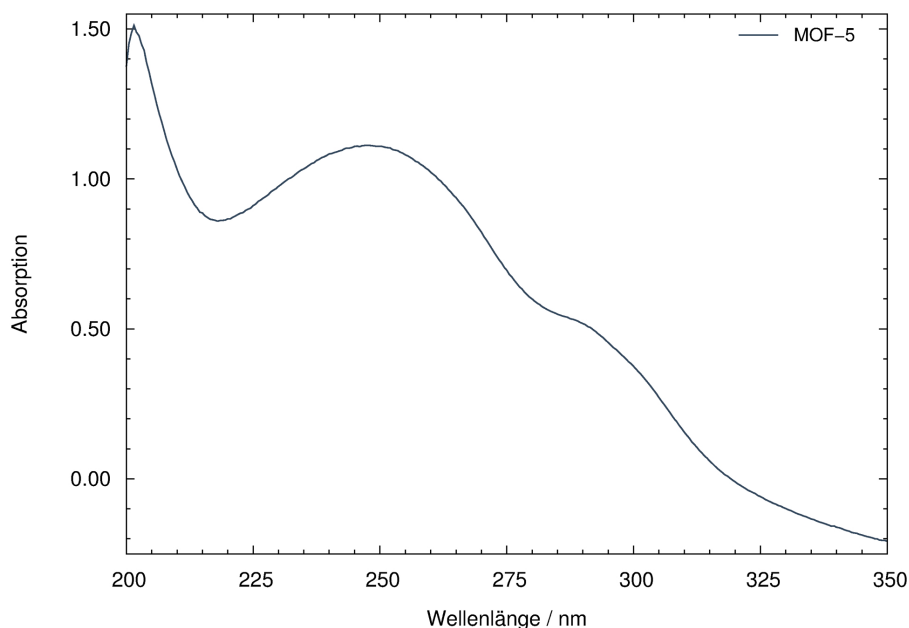


Abb. 2.17: UV/Vis-Absorptionsspektrum von MOF-5 (grau), aufgenommen als KBr-Pressling.

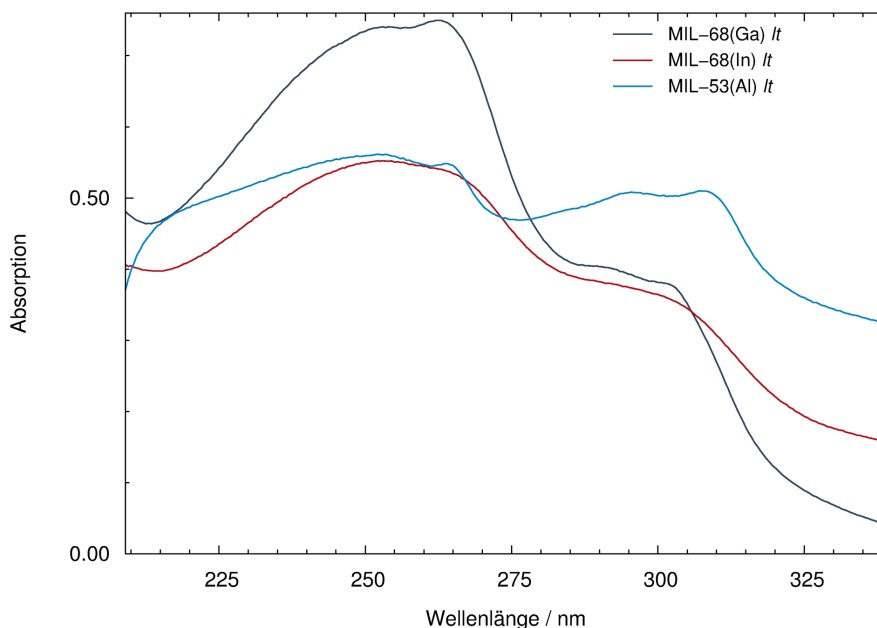


Abb. 2.18: UV/Vis-Absorptionsspektren von MIL-68(In) *lt* (rot), MIL-68(Ga) *lt* (grau) und MIL-53(Al) *lt* (türkis), aufgenommen als KBr-Presslinge.

Im Rahmen der zu diesem Thema verfassten Diplomarbeit konnte bereits gezeigt werden, dass Azobenzol als *trans*-Isomer eingelagert wird. Zu diesem Zweck wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum von AZB@MOF-5 (**1**) aufgenommen, welches mit seinen Absorptionsbanden bei $\lambda = 320$ und 450 nm das Vorliegen des thermodynamisch stabileren *trans*-Isomers bestätigte.^[118] Unter Betrachtung der Synthesemethode, der Sublimation bei erhöhten Temperaturen von etwa 60°C , ist dies nicht erstaunlich. Weiterhin wurden die Substanzen an Licht gelagert, und die Umwandlung *cis*→*trans* findet durch Belichtung mit Licht im sichtbaren Bereich statt. Dies begünstigt zusätzlich das Vorliegen von *trans*-Azobenzol. Bestätigt werden konnte das durch Absorptionsspektroskopie nachgewiesene Vorliegen des *trans*-Isomers zusätzlich durch die Aufnahme von Ramanspektren, in denen im Unterschied zu Infrarotspektren eine Aktivität der ν -N=N-Streckschwingung gefunden wird. Laut Literatur liegt diese für das *trans*-Isomer bei 1440 cm^{-1} . Weitere Raman-Banden mit starker Intensität stellen die ν -C-N-Streckschwingung bei 1143 cm^{-1} sowie die ν -C-C-Streckschwingungen bei 1472 und 1492 cm^{-1} dar. Schwächere Banden werden bei 1000 , 1183 , 1315 und 1592 cm^{-1} gefunden und können weiteren C-C-Streck- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden.^[119]

In Abbildung 2.19 ist das gemessene Raman-Spektrum von AZB@MOF-5 (**1**) gezeigt. Zum Vergleich sind zusätzlich die gemessenen Spektren von *trans*-Azobenzol und MOF-5 abgebildet. Das gemessene Raman-Spektrum von Azobenzol stimmt gut mit dem in der Literatur beschriebenen Spektrum überein.^[119] MOF-5 zeigt nur wenige Raman-aktive Banden, die bei 1617, 1453, 1442 und 1143 cm^{-1} liegen. Das Raman-Spektrum von AZB@MOF-5 besteht aus einer Kombination aller dieser Banden, wobei sich nur geringe Verschiebungen zeigen. Die stärksten Banden werden bei folgenden Wellenzahlen gefunden: 1614 cm^{-1} (vorher 1617 cm^{-1}), 1591 cm^{-1} (1588 cm^{-1}), 1491 cm^{-1} (1490 cm^{-1}), 1470 cm^{-1} (1470 cm^{-1}), 1439 cm^{-1} (1438 cm^{-1}), 1313 cm^{-1} (1312 cm^{-1}), 1183 cm^{-1} (1182 cm^{-1}), 1143 cm^{-1} (1145 cm^{-1}) und 1000 cm^{-1} (1000 cm^{-1}). Die Verschiebungen sind jedoch so gering (maximal 3 cm^{-1}), dass nur schwache *van der Waals*-Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen und MOF-Gerüst vorzuliegen scheinen. Es sind keine zusätzlichen Banden erkennbar, so dass sich ein Vorliegen von *cis*-Azobenzol ausschließen lässt. Die ν -N=N-Streckschwingung zeigt im *cis*-Isomer eine Verschiebung zu 1514 cm^{-1} hin, die intensive ν -C-N-Streckschwingung wird bei 1134 cm^{-1} gefunden. Weitere intensive und somit charakteristische Banden liefern Torsionsschwingungen, deren Frequenzen bei 275, 542, 594 und 778 cm^{-1} liegen.^[119] Alle diese Banden werden im gemessenen Raman-Spektrum nicht beobachtet.

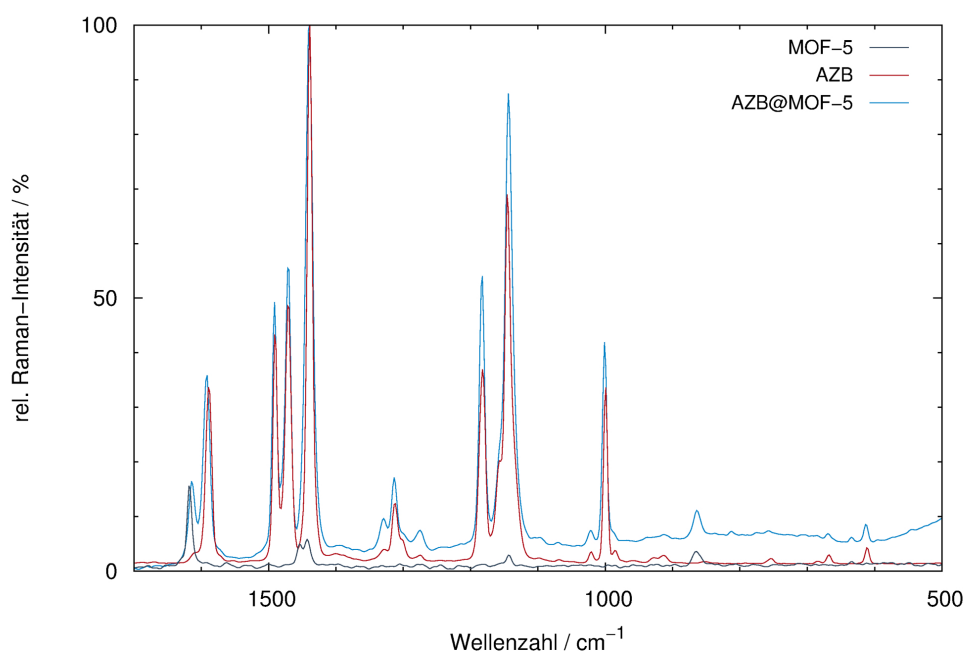


Abb. 2.19: Ausschnitte aus den Raman-Spektren von AZB@MOF-5 (**1**) (türkis), Azobenzol (rot) und MOF-5 (grau).

Auch die Raman-Spektren von AZB@MIL-53(Al) (4) und AZB@MIL-53(Ga) (5) (Abbildung 2.20) zeigen das ausschließliche Vorliegen von *trans*-Azobenzol in den MOF-Poren. Die einzige Verschiebung der Wellenzahl einer Schwingung wird erneut bei der MOF-Bande (MIL-53(Al) / MIL-53(Ga)) gefunden, die im unbeladenen MOF bei 1613 cm^{-1} , in AZB@MIL-53(Al) bei 1617 cm^{-1} und in AZB@MIL-53(Ga) bei 1616 cm^{-1} gefunden wird. Die weiteren stärksten Banden sind *trans*-Azobenzol zuzuordnen und finden sich bei den in Tabelle 2.6 zusammengefassten Wellenzahlen. Zusätzlich ist eine Zuordnung der wichtigsten Banden aufgeführt. Wie in AZB@MOF-5 (1) sind keine Verschiebungen der Azobenzol-Schwingungen durch die Einlagerung in MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) festzustellen.

Tab. 2.6: Raman-Banden von AZB@MIL-53(Al) (4) und AZB@MIL-53(Ga) (5) im Vergleich zu *trans*-AZB mit Zuordnung der wichtigsten Banden.

Schwingung	<i>trans</i> -AZB $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	AZB@MIL-53(Al) (4) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	AZB@MIL-53(Ga) (5) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
	1588	1589	1588
ν -C-C ^[119]	1490	1491	1491
ν -C-C ^[119]	1470	1471	1470
ν -N=N ^[119]	1438	1437	1437
	1312	1313	1313
	1182	1182	1181
ν -C-N ^[119]	1145	1144	1144
	1000	1000	1000

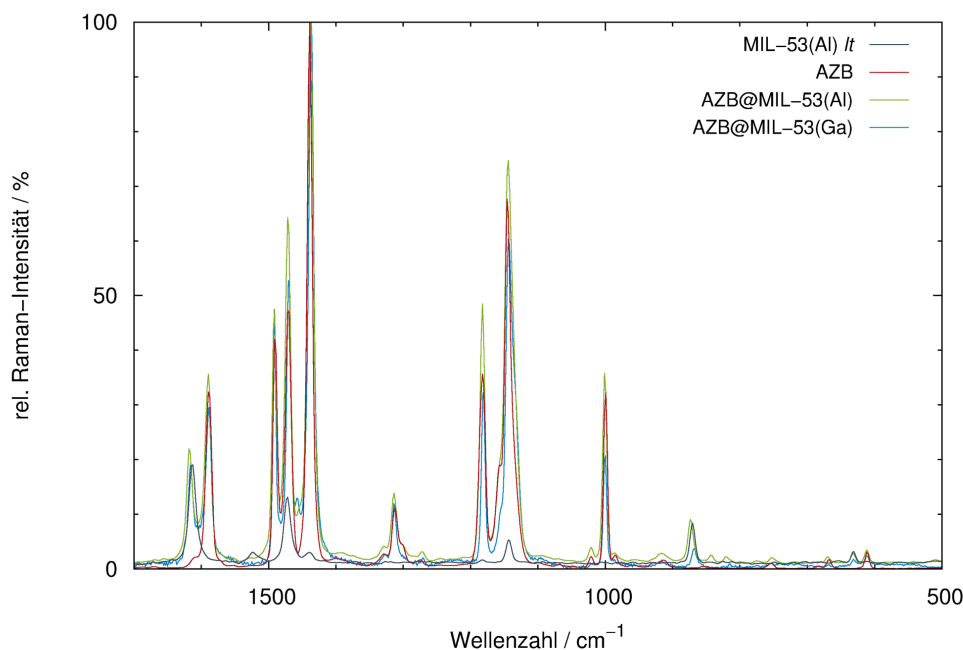


Abb. 2.20: Ausschnitte aus den Raman-Spektren von AZB@MIL-53(Ga) **(5)** (türkis), AZB@MIL-53(Al) **(4)** (grün), Azobenzol (rot) und MIL-53(Al) *lt* (grau).

Um die Isomerisierung von Azobenzol in den Poren der verwendeten MOFs zu untersuchen, wurden die pulverförmigen Proben als KBr-Presslinge präpariert und zunächst Infrarotspektren des Grundzustands ohne zusätzliche Belichtung aufgenommen. Die erhaltenen IR-Spektren bestätigen das Vorliegen des *trans*-Isomers für AZB@MOF-5 **(1)**, AZB@MIL-68(In) **(2)**, AZB@MIL-68(Ga) **(3)** und AZB@MIL-53(Al) **(4)**. Die zwei in allen Fällen beobachteten Banden bei 776 und 690 cm^{-1} können der Kopplung von τ -C-C-Torsionsschwingungen und γ -C-H-*out-of-plane*-Deformationsschwingungen zugeordnet werden.^[120]

Anschließend wurden die Presslinge mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 325 \text{ nm}$ bestrahlt, um die *trans*→*cis*-Isomerisierung auszulösen. In den nach Belichtung aufgenommenen IR-Spektren von AZB@MOF-5 **(1)**, AZB@MIL-68(In) **(2)** und AZB@MIL-68(Ga) **(3)** wurde das Auftreten zweier neuer Banden bei 759 und 703 cm^{-1} detektiert, während die Banden bei 776 und 690 cm^{-1} an Intensität gegenüber der ersten Messung verloren hatten. Die neu aufgetretenen Banden können einer Kopplung aus γ -C-H-*out-of-plane*-Deformationsschwingungen, ν -C-N-Steckschwingungen und δ -C-C-*in-plane*-Deformationsschwingungen (759 cm^{-1}) bzw. einer γ -C-H-*out-of-plane*-Deformationsschwingung (703 cm^{-1}) zugeordnet werden.^[120]

Gleichzeitig weist *cis*-Azobenzol zusätzlich Banden bei 777 und 688 cm⁻¹ auf,^[121,122] die somit mit den ursprünglichen Banden des *trans*-Isomers bei 776 und 690 cm⁻¹ überlagern und in der quantitativen Auswertung berücksichtigt werden müssen. Die *trans*→*cis*-Isomerisierung ist reversibel. So konnte zum Beispiel für AZB@MOF-5 (**1**) gezeigt werden, dass sie sowohl durch Belichtung mit längerwelligem Licht (blau, $\lambda = 442$ nm) als auch thermisch im Dunkeln über Nacht abläuft. Exemplarisch ist in Abbildung 2.21 (unten) auf Seite 47 das gemessene IR-Spektrum von AZB@MIL-68(In) (**2**) nach 15 Minuten Belichtung mit blauem Licht gezeigt, in welchem praktisch keine Banden von *cis*-Azobenzol mehr erkennbar sind. Der Versuch, die vollständige Rückumwandlung in das *trans*-Isomer durch längere Belichtung zu erzielen, war nicht erfolgreich, da sich der verwendete KBr-Pressling über die Messdauer getrübt hatte und das erhaltene IR-Spektrum nicht mehr für eine Auswertung verwendet werden konnte. Die IR-Spektren von AZB@MIL-53(Al) (**4**) zeigen, dass in diesem MOF keine *trans*→*cis*-Isomerisierung ausgelöst werden konnte. Es sind weder durch Belichtung mit $\lambda = 325$ nm noch durch Belichtung mit weiteren Wellenlängen (442, 488, 514 nm) Änderungen in den gemessenen IR-Spektren erkennbar. Als Beispiel ist in Abbildung 2.22 (unten) auf Seite 48 der Vergleich des Spektrums des Grundzustands (*trans*-Azobenzol@MIL-53(Al)) mit dem Spektrum nach Belichtung mit UV-Licht gezeigt. Die Isomerisierung von AZB@MIL-53(Ga) (**5**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Die quantitative Auswertung der erhaltenen IR-Spektren, um den maximal erreichbaren Anteil an *cis*-Azobenzol zu bestimmen, ist in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Es ergaben sich die in Tabelle 2.7 auf Seite 49 aufgeführten Werte. Zum Vergleich wurde zusätzlich reines Azobenzol als Feststoff untersucht, das ebenfalls fein gemörsert und als KBr-Pressling präpariert wurde. Die bereits im Rahmen der Diplomarbeit gemessenen^[118] IR-Spektren vor und nach Belichtung mit UV-Licht sind im Anhang in Abbildung 5.15 gezeigt. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit neu ausgewertet. Auch hier wurde im Gegensatz zur Literatur eine erfolgreiche *trans*→*cis*-Umwandlung gefunden, wogegen *Tsuda et al.* nur die *cis*→*trans*-Umwandlung thermisch wie auch photochemisch induziert finden konnten.^[61] Sie berichten jedoch von einem Einfluss der Präparation (Mörsern der Azobenzol / KBr-Mischung) der untersuchten KBr-Presslinge auf die Kinetik der thermischen Isomerisierung und führen dies auf unterschiedliche Kristallit-Größen bei mehrmaliger Herstellung von Presslingen zurück. Möglicherweise führte ein sehr gründliches Mörsern im Fall des selbst untersuchten Azobenzol-Presslings dazu, dass doch ein geringer Teil *trans*-Azobenzol ins *cis*-Isomer überführt werden

konnte. Denkbar wäre zum Beispiel ein Einfluss des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen, falls die erfolgreiche Isomerisierung an der Oberfläche der Kristallite abläuft. Für die erschwerte *trans*→*cis*-Isomerisierung im Feststoff beispielsweise aufgrund von Packungseffekten spricht, dass im Fall von reinem Azobenzol längere Belichtungszeiten notwendig waren und insgesamt nur ein geringerer Anteil *cis*-Azobenzol erhalten werden konnte. Das reine Azobenzol wurde zunächst 30 Minuten und anschließend zusätzliche 150 Minuten belichtet, woraufhin ein deutlicher Anstieg des Anteils an *cis*-Azobenzol durch die verlängerte Belichtungsdauer beobachtet werden konnte. Im Gegensatz dazu waren bei AZB@MOF-5 (**1**) unter gleichen Bedingungen bereits 53 Minuten ausreichend, so dass nach zusätzlichen 50 Minuten keine weitere Änderung der Banden von *cis*-Azobenzol beobachtet werden konnte. Die genauen Belichtungsdauern an den einzelnen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen (**2**) bis (**4**) sind im Experimentellen Teil in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Der größte Anteil an *cis*-Azobenzol wurde in AZB@MIL-68(In) (**2**) gefunden (30%), etwas weniger in dem entsprechenden MOF mit Ga³⁺: 27%. In AZB@MOF-5 (**1**) konnten 25% *cis*-Azobenzol erhalten werden. Auch wenn für die quantitative Auswertung aus den erhaltenen IR-Spektren sicherlich ein Fehler von mehreren Prozent angenommen werden sollte, wird dieser Trend qualitativ durch den optischen Vergleich der IR-Spektren, die nach Belichtung mit UV-Licht erhalten wurden, bestätigt. Im Vergleich zu kristallinem festem Azobenzol wurde somit ein deutlich größerer Anteil an *cis*-Azobenzol erhalten (12%). Einzig in AZB@MIL-53(Al) (**4**) konnte keine photochemische *trans*→*cis*-Isomerisierung ausgelöst werden. Dieses stellt das MOF mit den kleinsten rautenförmigen Kanälen dar. In den drei anderen MOFs mit größerem Poren-/Kanaldurchmesser wird eine erfolgreiche Isomerisierung in beide Richtungen gefunden. Möglicherweise ist der im Fall von AZB@MIL-68(In) (**2**) und AZB@MIL-68(Ga) (**3**) gefundene größere Anteil an *cis*-Azobenzol als in AZB@MOF-5 (**1**) auf Wechselwirkungen mit den im Gerüst enthaltenen Hydroxid-Funktionen zurückzuführen. Ein ähnlicher Effekt wurde in der Literatur bereits für Azobenzol eingelagert in Silica-Gelen postuliert.^[46]

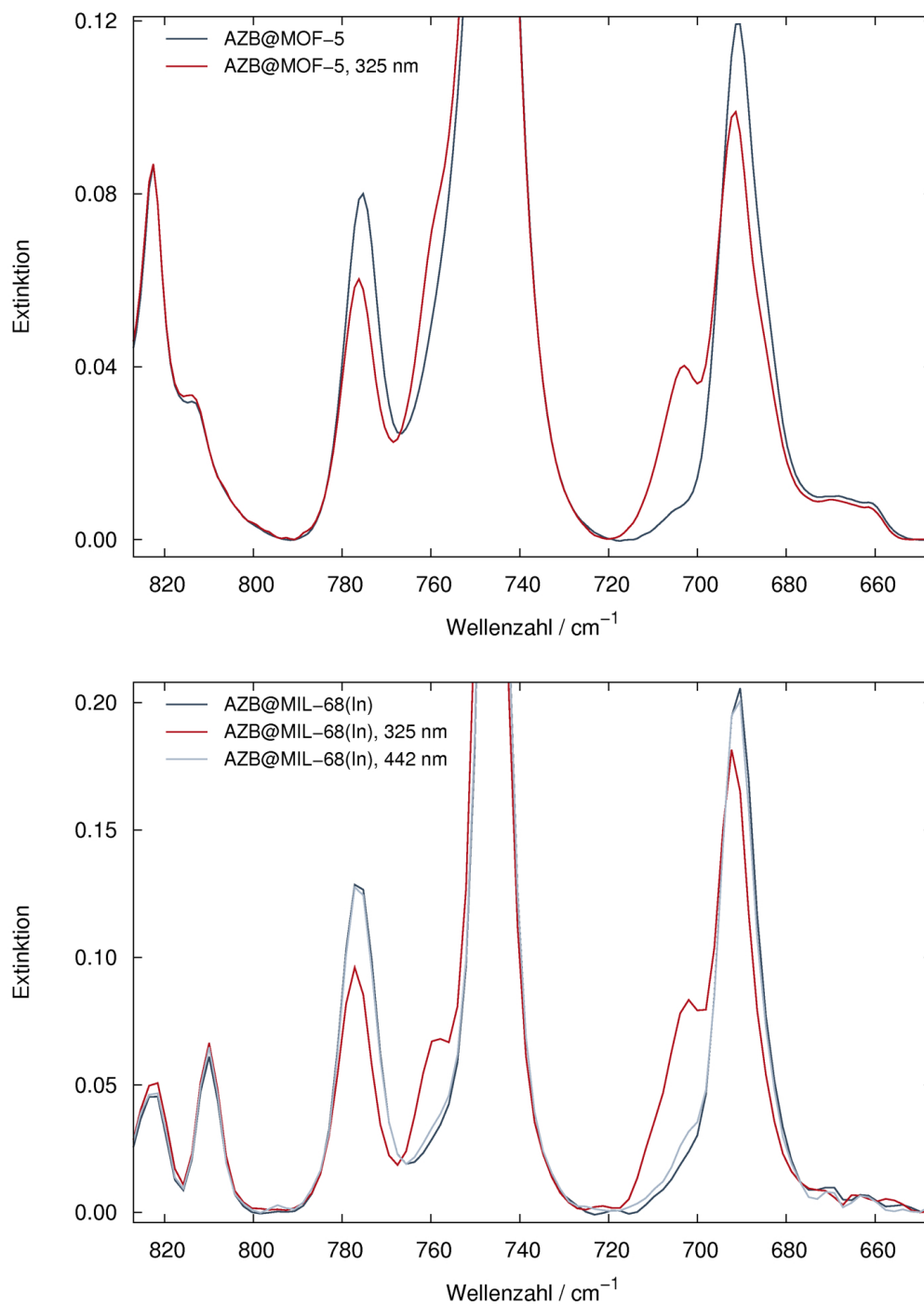


Abb. 2.21: IR-Spektren vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 325$ nm (rot), oben: AZB@MOF-5 (**1**), unten: AZB@MIL-68(In) (**2**). Für AZB@MIL-68(In) (unten) wurde zusätzlich das erhaltene IR-Spektrum nach anschließender Belichtung mit 442 nm gezeigt (hellblau).

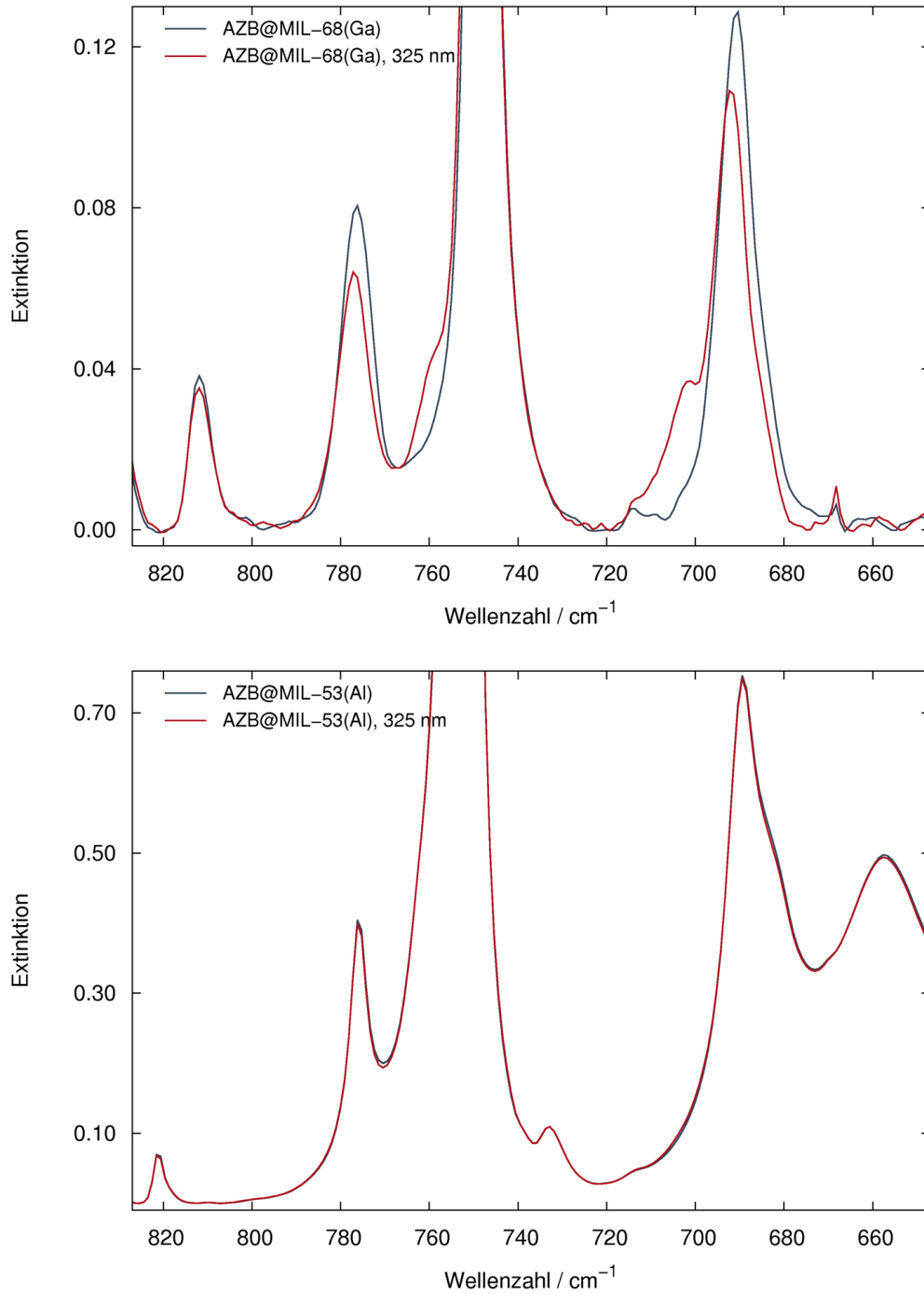


Abb. 2.22: IR-Spektren vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 325$ nm (rot), oben: AZB@MIL-68(Ga) (3), unten: AZB@MIL-53(Al) (4).

Tab. 2.7: Übersicht der Zusammensetzungen des Grundzustands und der maximal erhaltenen Anteile an *trans*- und *cis*-AZB eingelagert in verschiedenen MOFs, als reiner Feststoff sowie in Lösung.

	<i>trans</i> -AZB (GZ) / %	<i>trans</i> -AZB (max.) / %	<i>cis</i> -AZB (max.) / %
AZB@MIL-68(In) (2)	100	100	30
AZB@MIL-68(Ga) (3)	100	100	27
AZB@MOF-5 (1)	100	100	25
AZB@MIL-53(Al) (4)	100	100	0
AZB@MIL-53(Ga) (5)	100	100	nicht gemessen
AZB (fest)	100	100	12
AZB (Cyclohexan)	100	100	46 - 53 % ^[46]

2.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Um das gefundene photochemische Verhalten zu erklären und Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen und Wirtsmatrix zu charakterisieren, wurden hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme von AZB@MIL-68(In) **(2)**, AZB@MIL-68(Ga) **(3)**, AZB@MIL-53(Al) **(4)** und AZB@MIL-53(Ga) **(5)** bei tiefen Temperaturen (120 K) an der Beamline *BM01B/ESRF* aufgenommen. Durch die Kühlung sollte einerseits eine Verbesserung der Datenqualität erreicht werden, andererseits die Bewegung der Gastmoleküle im MOF minimiert werden und gegebenenfalls eine Ordnung der vermutlich fehlgeordneten Moleküle erreicht werden. Von AZB@MOF-5 **(1)** wurde an der Beamline *BL9/DELTA* eine hochaufgelöste Messung bei Raumtemperatur aufgenommen.

Es gelang bisher, aus den erhaltenen Daten die Strukturen von AZB@MIL-68(Ga) **(3)** und AZB@MIL-53(Al) **(4)** zu lösen, wobei es dabei aufgrund der literaturbekannten Kristallstrukturen der MOF-Gerüste vor allem um die Lokalisation der eingelagerten Azobenzol-Moleküle ging. An AZB@MOF-5 **(1)**, AZB@MIL-68(In) **(2)** und AZB@MIL-53(Ga) **(5)** wurden Indizierungen und *Le Bail*-Fits durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten für jedes einzelne System diskutiert.

AZB@MOF-5 (1)

In Tabelle 2.8 sind die Ergebnisse des *Le Bail*-Fits von AZB@MOF-5 zusammengefasst. Die Elementarzelle stimmt gut mit der in der Literatur angegebenen Zelle ($a = 25,8849(3) \text{ \AA}$, $169 \text{ K}^{[71]}$) überein, und auch in der Raumgruppe ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225) zeigt sich keine Änderung. Dies bestätigt den Eindruck, den der Vergleich der Diffraktogramme von unbeladenem MOF-5 und MOF-5 mit eingelagerten Azobenzol-Molekülen liefert. Änderungen zeigen sich lediglich in den Reflexintensitäten, während das Gerüst und somit die Reflexlagen aufgrund der starren Struktur unverändert bleiben. Der *Le Bail*-Fit gelang mit guten Gütefaktoren für die Anpassung, es wurden die Profilparameter, die Reflex-Asymmetrie, die Nullpunktverschiebung und die Zellparameter verfeinert. Die Anpassung ist im Anhang in Abbildung 5.16 auf Seite 238 gezeigt.

Die Elementarzelle von MOF-5 enthält gemäß der Anzahl an Formeleinheiten von $Z = 8$ und entsprechend der elementaranalytisch bestimmten Summenformel $AZB_5@MOF-5$ insgesamt 40 Moleküle Azobenzol. Sofern sich diese auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $192l$ befinden, ergibt sich daraus eine Besetzung von $40/192 \approx 0,21$. Jede fünfte Azobenzol-Lage müsste somit besetzt sein. Aufgrund dieser starken Fehlordnung war die Strukturlösung und somit die Lokalisation des Azobenzol-Moleküls nicht möglich. In MOF-5 werden nur 20% des Volumens durch das MOF selbst eingenommen, 80% stehen theoretisch für Gastmoleküle zur Verfügung. In der Literatur finden sich Beispiele, in denen 55-61% des Volumens von MOF-5 mit Lösemittel- oder Gastmolekülen besetzt sind.^[71] Unter Berücksichtigung des Platzbedarfs pro Azobenzol-Molekül ($993,92 \text{ \AA}^3/4^{[31]}$) errechnet sich so ein Gesamtvolumen von ungefähr 9940 \AA^3 pro Elementarzelle für alle Azobenzol-Moleküle, dies entspricht 72% des Volumens der Elementarzelle. Für die *trans*→*cis*-Isomerisierung stehen somit noch 8% (1378 \AA^3) zur Verfügung. Je nach Isomerisierungs-Mechanismus (Rotation / Inversion) ist ein freies Volumen zwischen 120 und 250 \AA^3 für die Bewegung des Phenylrings erforderlich.^[123] Somit wird die gefundene erfolgreiche *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azobenzol eingelagert in MOF-5 durch diese Überlegungen bestätigt.

Für die Synthese von $AZB_5@MOF-5$ wurde Azobenzol im Überschuss eingesetzt. Um zu untersuchen, ob auch die gezielte Synthese von Systemen mit weniger eingelagertem Azobenzol möglich ist, wurden die beiden Edukte in Verhältnissen $AZB:MOF-5$ zwischen 1:1 und 5:1 eingesetzt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 2.23 gezeigt. Besonders im Bereich zwischen 11 und $27^\circ 2\theta$ zeigt sich eine systematische Änderung der Reflexintensitäten abhängig von der Menge

der eingelagerten Gastmoleküle. Das komplette Diffraktogramm ist im Anhang in Abbildung 5.17 (Seite 239) gezeigt. Diese Beobachtungen sollten jedoch zusätzlich durch elementaranalytische Untersuchungen gestützt werden, da sowohl durch die Einwaage der Edukte wie auch durch die Sublimation im Vakuum eine Abweichung des Verhältnisses hervorgerufen werden könnte. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bislang nicht untersucht, inwiefern die Menge an Gastmolekülen das Schaltverhalten und vor allem die maximal erreichbare Population an *cis*-Azobenzol beeinflusst.

Tab. 2.8: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fit von AZB@MOF-5.

AZB@MOF-5 (1)	
Formeleinheit	AZB ₅ @Zn ₄ O(BDC) ₃
T / K	298
Raumgruppe (Nr.), Z	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225), 8
a / Å	25,8226(3)
V / Å ³	17218,6(2)
<i>R_P</i> / <i>wR_P</i>	0,0513 / 0,0661
<i>GOF</i>	1,29

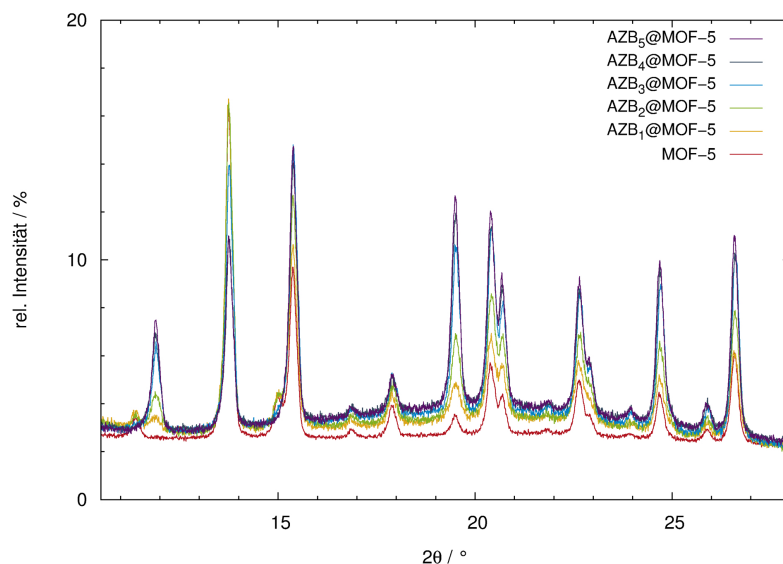


Abb. 2.23: Ausschnitt der gemessenen Diffraktogramme von AZB_x@MOF-5 mit x=0 (rot) bis x=5 (violett). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Messungen so skaliert, dass der Untergrund in etwa gleich ist; *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessungen.

AZB@MIL-68(In) (2)

In Tabelle 2.9 sind die Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von AZB@MIL-68(In) aufgeführt. Der Vergleich der am *ESRF* bei Raumtemperatur und 120 K gemessenen Diffraktogramme zeigt neben der Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ -Werten entsprechend einer kleineren Elementarzelle bei tiefen Temperaturen zusätzliche Reflexe. Diese lassen sich durch einen Wechsel der Raumgruppe von *Cmcm* (Nr. 63) bei Raumtemperatur zu *Pnma* (Nr. 62) bei tiefen Temperaturen erklären. Dieser Wechsel könnte möglicherweise durch einen Symmetrieabbau durch Verringerung der Fehlordnung der Gastmoleküle ausgelöst worden sein. *Pnma* (Nr. 62) stellt eine direkte Untergruppe von *Cmcm* (Nr. 63) dar. Ein Ausschnitt der Diffraktogramme ist in Abbildung 2.24 gezeigt, die *Le Bail*-Fits finden sich im Anhang in den Abbildungen 5.18 und 5.19 auf Seite 239.

Bei der Durchführung der *Le Bail*-Fits fällt eine anisotrope Reflexverbreiterung auf, die durch unterschiedliche Kristallitgrößen entlang verschiedener Raumrichtungen oder durch sogenannte *microstrain*-Effekte ausgelöst werden kann.^[124] Die Anpassung in *Jana2006*^[125] erfolgte mit der *Tensormethode*^[126] und lieferte eine stabile Verfeinerung mit den in Tabelle 2.9, Spalte 3 und 5, angegebenen Gütefaktoren. Diese Verfeinerungen zeigen eine deutlich bessere Anpassung des Profils als ohne eine Anpassung der anisotropen Halbwertsbreiten. Zusätzlich zur Anisotropie wurden die Profilparameter, die Nullpunktverschiebung und die Zellparameter verfeinert, eine Reflexasymmetrie zeigt sich bei den am *ESRF* gemessenen Daten nicht. Diese Parameter wurden auch in den weiteren *Le Bail*-Fits, die an den am *ESRF* erhaltenen hochaufgelösten Diffraktogramme durchgeführt wurden, verfeinert.

Die Strukturlösung lieferte weder mit *FOX*^[127] (Realraum-Methode) noch mit *Superflip*^[128] (*charge flipping*-Algorithmus^[129]), welches in *Jana2006* implementiert ist, eine zufriedenstellende Lösung. Analog zur im folgenden Abschnitt beschriebenen Struktur von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) wurden zur Strukturlösung in *FOX* zwei kristallografisch unterschiedliche Azobenzol-Moleküle zusätzlich zum MOF-Gerüst vorgegeben. Die Optimierung konvergierte zwar, jedoch befindet sich im erhaltenen Strukturmodell eine der zwei Azobenzol-Lagen räumlich zu nah am Gerüst. Mit dieser Lösung wurde daher bislang keine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Problematisch könnten bei diesem System die im Vergleich zum Gastmolekül schweren Indium-Kationen sein. Durch die Bewegung des Gastmoleküls innerhalb der zur Strukturlösung vorgegebenen Elementarzelle wird nur eine minimale Verbesserung der Anpassung des berechneten an das gemessene Diffraktogramm erzielt. Ab etwa 80000 Schritten findet keine Verbesserung der Gütefaktoren mehr statt ($R_P \approx 0,24$, $wR_P \approx 0,30$, abhängig

von der vorgegebenen Besetzung). Die Besetzung wurde mit Zahlenwerten um 0,5 variiert, da aufgrund der elementaranalytisch bestimmten Zusammensetzung etwa acht Gastmoleküle in der Elementarzelle enthalten sein müssen, diese aber bei zwei kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Lagen über $8 \cdot 2 = 16$ Lagen fehlgeordnet wären. Die gefundenen Strukturlösungen weisen stets eine Ähnlichkeit zur Struktur von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) auf: Eine der beiden Azobenzol-Lagen befindet sich parallel zum Verlauf des Kanals, die andere etwa senkrecht dazu. Die Strukturlösung mit *Superflip* konvergierte meist nicht, lässt aber trotzdem die Metall-Lagen des Gerüsts erkennen.

Tab. 2.9: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von AZB@MIL-68(In) bei 298 und 120 K.

AZB@MIL-68(In) (2)				
Formeleinheit	AZB _{0,66} @In(OH)(BDC)			
T / K	298		120	
RG (Nr.), Z	<i>Cmcm</i> (63), 12		<i>Pnma</i> (62), 12	
a / Å	21,8166(5)	21,8116(4)	37,1635(7)	37,1794(6)
b / Å	37,4347(8)	37,4405(7)	7,21219(9)	7,21389(5)
c / Å	7,2214(1)	7,22040(6)	21,7176(4)	21,7165(4)
V / Å ³	5897,7(2)	5896,5(2)	5821,0(2)	5824,6(2)
R_P / wR_P	0,1125 / 0,1481	0,0946 / 0,1187	0,0669 / 0,0862	0,0562 / 0,0680
<i>GOF</i>	1,47	1,18	1,71	1,35
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	-	ja	-	ja
Messbereich (2θ) / °	0,501 - 35,496		0,501 - 35,496	

Der Vergleich der IR-Spektren von AZB@MIL-68(In) und MIL-68(In) zeigt eine deutliche Verschiebung der ν -O-H-Streckschwingung. Sie liegt in AZB@MIL-68(In) bei 3610 cm^{-1} . Das Spektrum des unbeladenen MOFs MIL-68(In) *ht* zeigt zwei Banden: Eine bei 3665 cm^{-1} sowie ein breites Signal zwischen 3642 und 3600 cm^{-1} . Als Referenz für das unbeladene MOF wird dabei die Bande bei größeren Wellenzahlen (3665 cm^{-1}) betrachtet, da möglicherweise das aus der Luft aufgenommene Wasser vor Messung des IR-Spektrums nicht vollständig entfernt wurde. Dies könnte durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und der Hydroxid-Funktion des MOF-Gerüsts zum Auftreten des zweiten Signals geführt haben. Dafür spricht die breite Form sowie die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Derartige Beobachtungen werden unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gemacht.^[130]

Die Verschiebung der Bande der O-H-Streckschwingung durch Einlagerung von Azobenzol um -55 cm^{-1} ist vermutlich auf Wechselwirkungen zwischen dem Proton der Hydroxid-Funktion des Wirtsmaterials mit dem aromatischen System der Gastmoleküle zurückzuführen. Derartige Wechselwirkungen sind in der Literatur auf Grundlage von quantenchemischen Berechnungen^[131] und Kristallstrukturuntersuchungen^[132,133] beschrieben. Ohne eine Strukturbestimmung können die Wechselwirkungen in AZB@MIL-68(In) jedoch nicht genauer definiert werden.

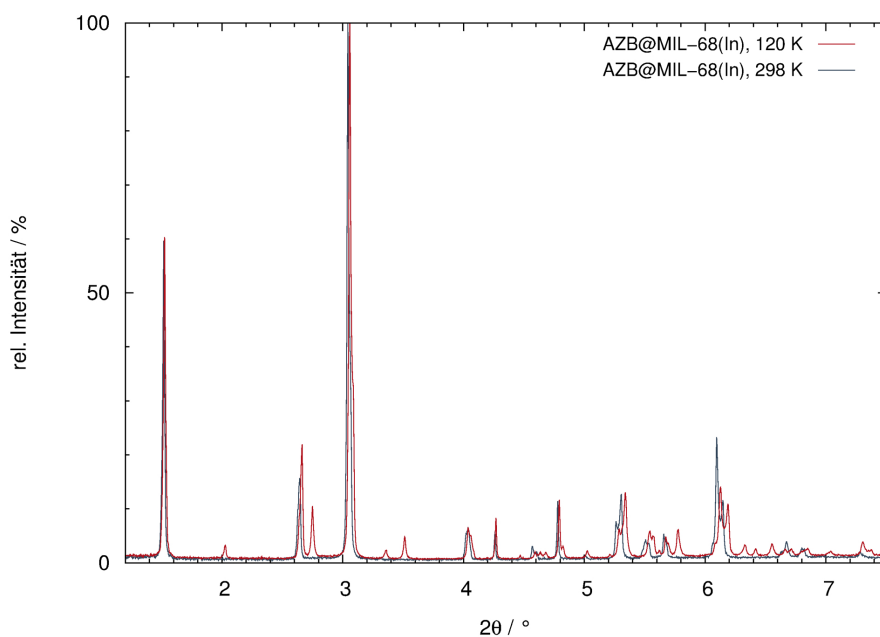


Abb. 2.24: Ausschnitt der gemessenen Diffraktogramme von AZB@MIL-68(In) bei Raumtemperatur (grau) und 120 K (rot); *ESRF*, Kapillare.

AZB@MIL-68(Ga) (3)

In der Struktur von AZB@MIL-68(Ga) zeigt sich keine Symmetrie-Erniedrigung zu tiefen Temperaturen hin. Aus dem bei 120 K erhaltenen Diffraktogramm gelang die Lösung der Kristallstruktur. Die Ergebnisse der an den Raumtemperatur-Daten durchgeführten *Le Bail*-Fits und der an den Tieftemperatur-Daten durchgeführten Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 2.10 zusammengefasst. Erneut sind für die *Le Bail*-Fits die Gütefaktoren, die unter zusätzlicher Verfeinerung der Reflex-Anisotropie erhalten wurden, gegenübergestellt. Diese zeigen jedoch nur eine geringe Verbesserung der Anpassung. Da diese außerdem nicht stabil konvergierte, sondern Oszillationen einiger Parameter zeigte, ist im Anhang in Abbildung 5.20 die Anpassung ohne Verfeinerung der anisotropen Reflexverbreiterung gezeigt. Bei der Rietveldverfeinerung in *GSAS*^[134] konnte sie dagegen stabil verfeinert werden. Bei Raumtemperatur wie auch bei tiefen Temperaturen kristallisiert AZB@MIL-68(Ga) in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63), die auch im lösemittelfreien MOF MIL-68(Ga) *ht* gefunden wird. Die Fehlordnung der Gastmoleküle scheint sich somit durch Abkühlen nicht so weit zu verringern, dass es zu einer Änderung der Symmetrie kommt.

Die Strukturlösung gelang in *FOX*^[127] unter Vorgabe der Atomlagen von MIL-68(Ga)^[116] in Verbindung mit den aus dem *Le Bail*-Fit erhaltenen Gitterparametern unter der Annahme, dass die Struktur zwar eine thermische Ausdehnung, ansonsten aber keine temperaturabhängigen Veränderungen zeigt. Die anschließende Rietveldverfeinerung konvergierte aufgrund der großen Parameterzahl (216, ohne Freigabe der isotropen thermischen Auslenkungsparameter) schlecht, so dass im Wechsel immer nur die Atomlage-Parameter eines der beiden Azobenzol-Moleküle zusammen mit den Atomlage-Parametern des Gerüsts und den weiteren Parametern freigegeben werden konnten. Trotzdem führte die Rietveldverfeinerung insgesamt zu einer zufriedenstellenden Anpassung mit Gütefaktoren von $R_P = 0,0960$, $wR_P = 0,1119$ und $R_B = 0,0473$. Um zuletzt auch Fehlerwerte für die Atomlage-Parameter aller Atome zu erhalten, wurden im letzten Verfeinerungsschritt alle Parameter freigegeben. Das Konvergenz-Kriterium wurde allerdings von 0,01 auf 0,05 erhöht, da die Fehler erst nach Beenden der Verfeinerung durch Konvergenz angegeben werden. Da sich in diesem letzten Schritt jedoch keine weitere Änderung von Atomlagen oder *R*-Werten ergaben, scheint für die Schwierigkeiten beim Erreichen des Konvergenz-Kriteriums von 0,01 eher die große Parameterzahl der Verfeinerung verantwortlich zu sein, als die instabile Verfeinerung der Lagen der Azobenzol-Moleküle.

Tab. 2.10: Kristallografische Daten und Ergebnisse der *Le Bail*-Fits bei Raumtemperatur sowie der Rietveldverfeinerung bei 120 K von AZB@MIL-68(Ga).

AZB@MIL-68(Ga) (3)			
a: <i>Le Bail</i> -Fit, b: Rietveldverfeinerung			
AZB _{0,57} @Ga(OH)(BDC)			
Formeleinheit	AZB _{0,57} @Ga(OH)(BDC)		
T / K	298 ^a		120 ^b
RG (Nr.), Z	<i>Cmcm</i> (63), 12		<i>Cmcm</i> (63), 12
allgemeine Lage	<i>16h</i>		<i>16h</i>
a / Å	21,2058(8)	21,2138(9)	21,120(1)
b / Å	36,500(1)	36,569(2)	36,617(3)
c / Å	6,7413(2)	6,7419(1)	6,7395(2)
V / Å ³	5217,9(4)	5230,2(4)	5212,0(6)
R_P / wR_P	0,0963 / 0,1253	0,0908 / 0,1210	0,0960 / 0,1119
R_B ^b			0,0473
GOF^a / χ^2 ^b	1,03	1,00	8,066
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	-	ja	ja
Anzahl AZB-Lagen ^b			2
Besetzung AZB ^b			0,21
Datenpunkte ^b			11656
Parameter ^b			216
<i>constraints</i> ^b			Besetzung AZB (2) x, y, z (<i>O1A</i> , <i>H1A</i>) x, y, z (<i>O1B</i> , <i>H1B</i>) y (<i>O1</i> , <i>C1</i> , <i>C2</i> , <i>C3</i>)
<i>soft constraints</i> ^b			204 (gesamt) 78 (Bindungslängen) 63 (Winkel) 63 (planare Gruppen)
Untergrundfunktion ^b (Parameter)			Chebyshev (18)
Messbereich (2θ) / °	0,501 - 35,496		0,501 - 35,496
<i>excluded regions</i> (2θ) / °	-		0,501 - 1,25

Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm (Abbildung 5.21 im Anhang) zeigen sich vor allem in der Anpassung der Intensität des ersten Reflexes, jedoch ist dieser auch in dem für die Raumtemperatur-Daten durchgeführten *Le Bail*-Fit (Abbildung 5.20) nicht perfekt angepasst. Problematisch ist möglicherweise die anisotrope Reflexverbreiterung, die in dem hier vorliegenden komplexeren Problem (relativ große orthorhombische Elementarzelle) schwierig anpassbar scheint.^[124] Der in Abbildung 5.22 auf Seite 241 dargestellte vergrößerte Ausschnitt der Rietveldverfeinerung des höheren Winkelbereichs zwischen $4,5^\circ$ und $20^\circ 2\theta$ zeigt eine recht gute Anpassung an das gemessene Diffraktogramm.

AZB@MIL-68(Ga) (**3**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) mit 12 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Zellparametern $a = 21,120(1) \text{ \AA}$, $b = 36,617(3) \text{ \AA}$, $c = 6,7395(2) \text{ \AA}$ und einem Volumen $V = 5212,0(6) \text{ \AA}^3$ (120 K). Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 2.25 dargestellt und enthält zwei kristallografisch unterschiedliche Gallium-Kationen (Wyckoff-Positionen *8d* und *4a*), zwei Hydroxid-Anionen (*8g* und *4c*), ein halbes Terephthalat-Anion (*8g* und *16h*) und ein weiteres Terephthalat-Anion (*8g* und *16h*), bei dem nur ein Viertel der Atome in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Weiterhin gibt es zwei kristallografisch unterschiedliche Azobenzol-Moleküle, deren Atome jeweils eine Besetzung von 0,21 haben. Insgesamt errechnet sich daraus eine Zusammensetzung von $\text{AZB}_{0,57}\text{@MIL-68(Ga)}$, was in guter Übereinstimmung mit der aus der Elementaranalyse abgeschätzten Zusammensetzung von $\text{AZB}_{0,66}\text{@MIL-68(Ga)}$ steht. In Tabelle 2.11 sind die Zahlenwerte gegenüber gestellt. Im Hinblick auf den Stickstoff-Gehalt stimmt die aus der Rietveldverfeinerung berechnete Zusammensetzung besser mit den gemessenen Werten überein als die zuvor abgeschätzte Zusammensetzung. Die Metall-Sauerstoff-Abstände liegen in der Koordinationsumgebung von *Ga1* bei $1,920(4) \text{ \AA}$ (*Ga1-O1*), $2,025(7) \text{ \AA}$ (*Ga1-O4*) und $2,05(1) \text{ \AA}$ (*Ga1-O1A*). Die entsprechenden Abstände für *Ga2* sind $1,941(6) \text{ \AA}$ (*Ga2-O9*) und $2,00(1) \text{ \AA}$ (*Ga2-O2A*). Die Verzerrung der beiden GaO_6 -Oktaeder lässt sich bei Betrachtung der Sauerstoff-Metall-Sauerstoff-Winkel erkennen. Sie betragen für *Ga1* $74,14(8)^\circ$ (*O4-Ga1-O1A*), $75,7(2)^\circ$ (*O1-Ga1-O4*) und $86,30(7)^\circ$ (*O1-Ga1-O1A*). Für *Ga2* betragen die Winkel $68,9(2)^\circ$ (*O9-Ga2-O9*) und $80,08(8)^\circ$ (*O9-Ga2-O2A*). Im Vergleich zu diesen Werten betragen die kleinsten Winkel in MIL-68(Ga) *ht*^[116] $77,786(7)^\circ$ (*O2-Ga1-O3*) und $76,679(6)^\circ$ (*O4-Ga2-O4*) und zeigen somit eine ähnliche, wenn auch nicht ganz so starke Verzerrung der Koordinationssphäre.

Alle weiteren Bindungslängen und -winkel liegen in dem Bereich, der mittels *soft constraints* für die Verfeinerung vorgegeben wurde und zum „Zusammenhalten“ der molekularen Geometrien nach Freigabe der Atomlage-Parameter notwendig ist.

Tab. 2.11: Ergebnisse der Elementaranalyse von AZB@MIL-68(Ga) im Vergleich zur aus der Rietveldverfeinerung berechneten Zusammensetzung.

	C / %	H / %	N / %
AZB@MIL-68(Ga)	51,12	3,19	4,50
AZB _{0,66} @MIL-68(Ga) (ber.)	51,52	3,15	4,98
AZB _{0,57} @MIL-68(Ga) (ber.)	50,25	3,04	4,50

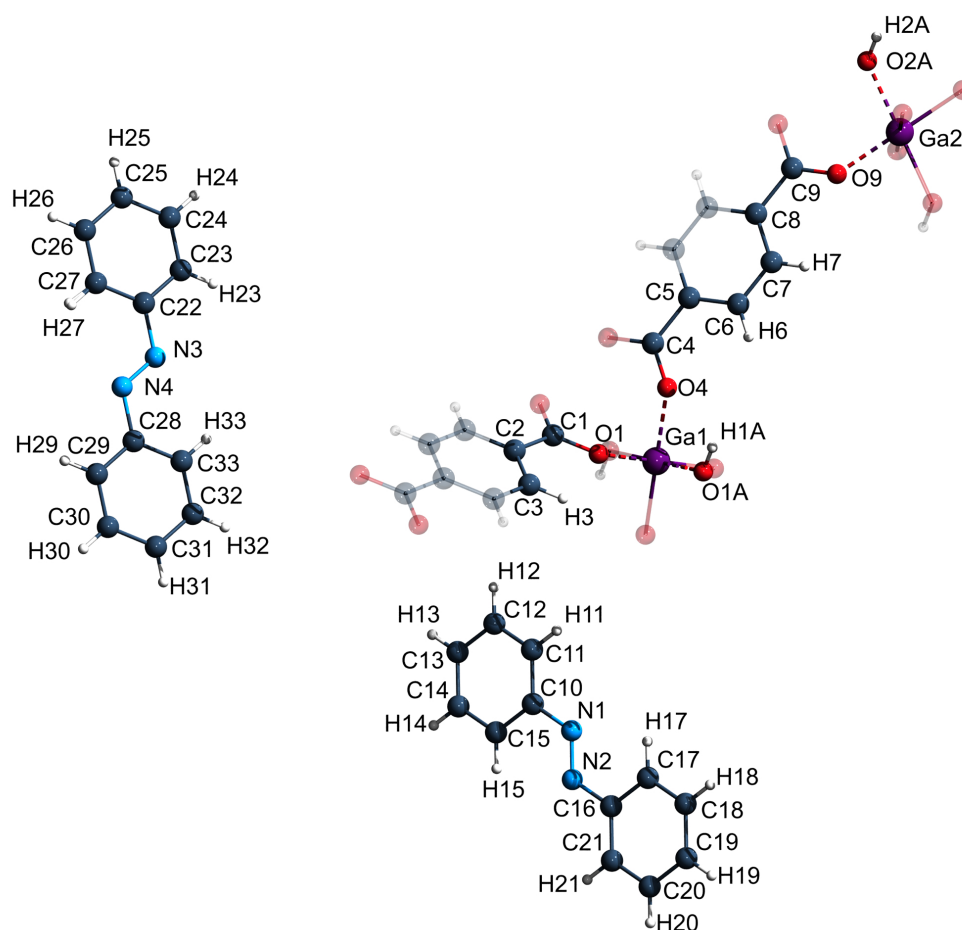


Abb. 2.25: Asymmetrische Einheit von AZB@MIL-68(Ga) mit Atomnummerierungen. Die Koordinationssphären der Gallium-Kationen und die beiden Terephthalat-Anionen wurden transparent vervollständigt.

In Abbildung 2.26 ist der Blick auf die Elementarzelle von AZB@MIL-68(Ga) entlang der kristallografischen c -Achse gezeigt. Von den zwei kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Molekülen wurde jeweils eine Lage in einem der hexagonalen Kanäle eingezeichnet, der über die Elementarzelle hinaus vervollständigt wurde. Eines der Moleküle liegt dabei nahezu parallel zum Verlauf der Kanäle ($N1/N2$), während das andere ($N3/N4$) um $39,2^\circ$ dazu verkippt angeordnet ist. Der Winkel zwischen dem parallel zur kristallografischen c -Achse orientierten Azobenzol-Molekül ($N1/N2$) und der daneben liegenden fast parallel verlaufenden Kanalwand beträgt $19,4^\circ$, während der Winkel zwischen den beiden kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Molekülen $86,4^\circ$ beträgt. Sie sind somit fast rechtwinklig zueinander angeordnet.

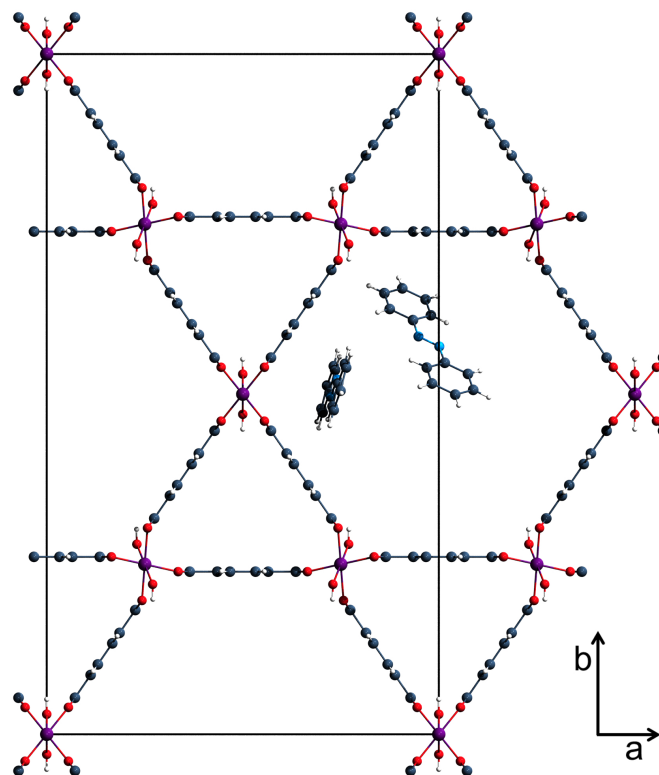


Abb. 2.26: Kristallstruktur von AZB@MIL-68(Ga). Zusätzlich zum Gerüst wurde jeweils eine Lage der beiden kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Moleküle eingezeichnet.

Zur Verdeutlichung der Fehlordnung der Azobenzol-Moleküle wurden in Abbildung 2.27 im linken Kanal nur einige der benachbarten Azobenzol-Positionen eingezeichnet. Im rechts gezeichneten Kanal sind alle Positionen, über die die Fehlordnung der Moleküle stattfindet, gezeigt. Unten in Abbildung 2.27 ist der Blick aus der um 90° gedrehten Blickrichtung auf die im linken Kanal eingezeichneten Moleküle gezeigt. Zur Verdeutlichung des Platzbedarfs wurde zusätzlich die raumerfüllende Darstellung transparent hinterlegt.

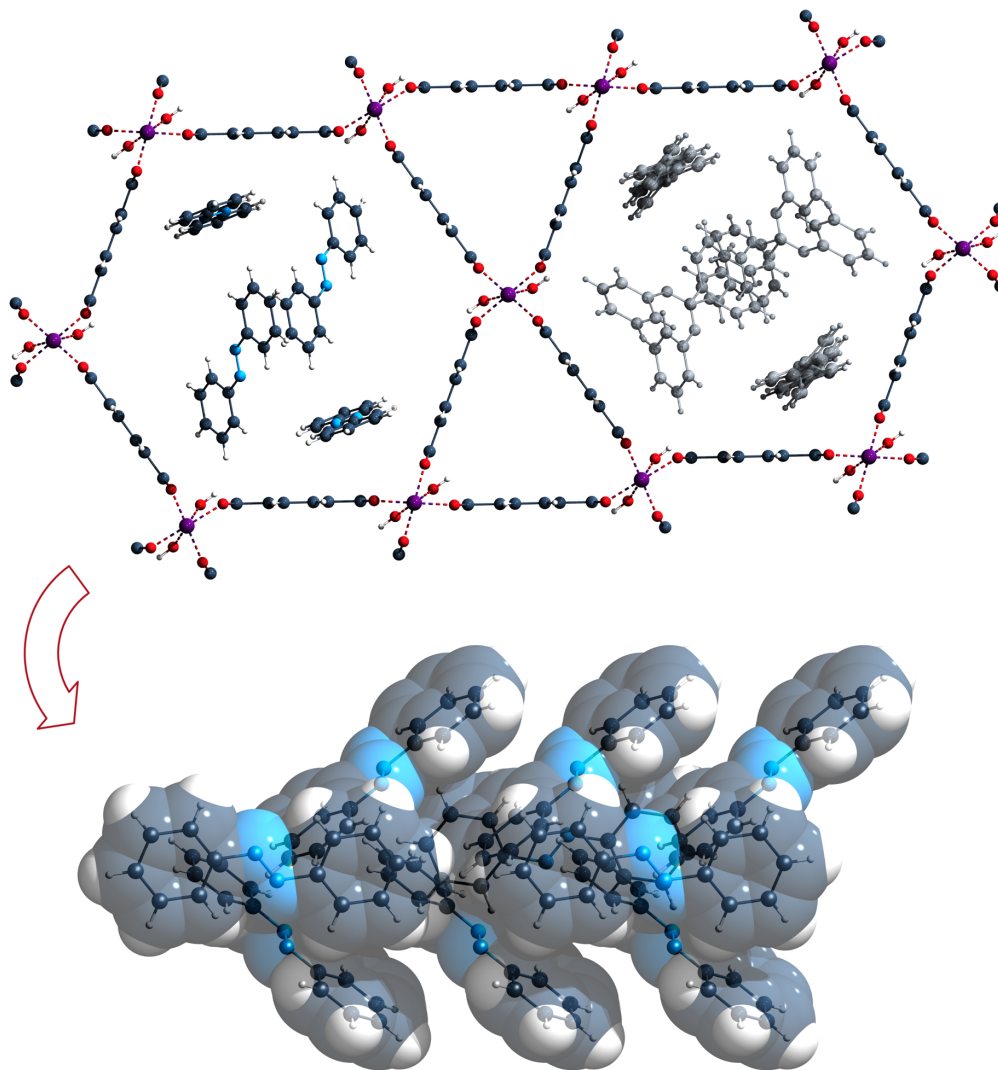


Abb. 2.27: Fehlordnung der Azobenzol-Moleküle in der Kristallstruktur von AZB@MIL-68(Ga); oben: Blick entlang der kristallografischen *c*-Achse, im linken der beiden Kanäle sind nur einige der symmetrieäquivalenten Azobenzol-Positionen gezeigt, während im rechten Kanal alle Lagen hellgrau eingezeichnet wurden; unten: seitliche Ansicht (um 90° gedreht) der im linken Kanal gezeigten Azobenzol-Moleküle.

Interessant ist die Anordnung der Azobenzol-Moleküle ($N3/N4$) zueinander, exemplarisch sind die Lagen x , y , z und $-x$, $-y$, $0,5+z$ in Abbildung 2.28 (links) gezeigt. Diese Packung ähnelt sehr dem Motiv, das man in der Kristallstruktur von reinem Azobenzol^[31] findet (Abbildung 2.28, rechts). Etwas kurz ist dabei der Abstand von 1,78 Å zwischen den Atomen $C33$ und $H31$ benachbarter Moleküle. Der kürzeste C-H-Abstand zwischen benachbarten Molekülen beträgt in reinem Azobenzol 2,93 Å und liegt damit im Bereich der Erwartungen. Der kurze C-H-Abstand in der Kristallstruktur von AZB@MIL-68(Ga) kann den Schwierigkeiten bei der Verfeinerung der Azobenzol-Lagen geschuldet sein. Bereits durch eine kleine Verkippung der Azobenzol-Lage würde sich dieser Abstand signifikant verlängern. Weiterhin wird bei dieser Diskussion von einer gleichmäßigen Anordnung der Azobenzol-Moleküle ausgegangen, die aufgrund der starken Fehlordnung über zwei 16-zählige nur teilbesetzte Lagen nicht gegeben ist. Der kürzeste C-C-Abstand zwischen den Gastmolekülen und der Poren-Wand beträgt 2,99 Å ($C20-C9$) und der kürzeste entsprechende C-N-Abstand 3,79 Å ($N1-C8$). Aufgrund der in Rietveldverfeinerungen normalerweise zu klein bestimmten Fehlerwerte für Bindungslängen werden sie im Rahmen dieser Diskussionen nicht angegeben. Zum Vergleich dazu beträgt der kürzeste C-C-Abstand zwischen zwei Molekülen in Azobenzol 3,540(2) Å und der kürzeste C-N-Abstand 3,622(1) Å.^[31]

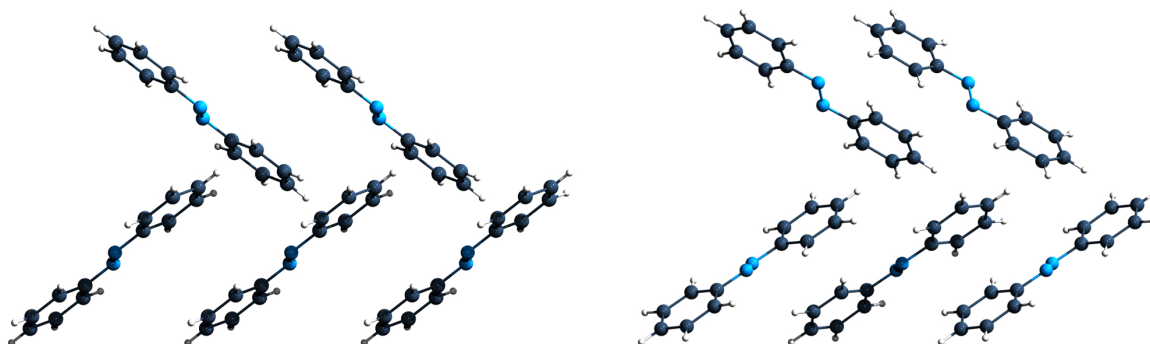


Abb. 2.28: Vergleich der Packung von Azobenzol in AZB@MIL-68(Ga) (Molekül $N3/N4$) (links) mit der Anordnung in reinem Azobenzol^[31] (rechts).

Wechselwirkungen zwischen den Hydroxid-Gruppen des Wirtsmaterials und den freien Elektronenpaaren der Azobenzol-Stickstoffatome, wie sie im Fall von Azobenzol eingelagert in Silica-Gelen postuliert wurden,^[46] sind unwahrscheinlich. Im Fall von $O2A$ liegt das parallel zum Kanal verlaufende Azobenzol-Molekül ($N1/N2$) zwar relativ nahe am Gerüst (3,35 Å zwischen $C7-C17$), die Hydroxid-Anionen $O2A/H2A$ ragen aufgrund der Verkippung der Oktaeder aber in die trigonalen Kanäle. Im Fall des

anderen Azobenzol-Moleküls $N3/N4$ zeigt einer der beiden Benzolringe in Richtung des MOF-Gerüsts (vgl. Abbildung 2.27) und liegt somit zwischen den Stickstoffatomen und $O1A$. Es ist jedoch von einer Strukturänderung durch Einstrahlen von Licht auszugehen, sobald sich die ersten Moleküle in das *cis*-Isomer umgewandelt haben. Inwiefern in der neuen Anordnung des Isomeren-Gemisches O-H...N-Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen und Wirtsmaterial möglich sind, kann anhand der Struktur des Grundzustands naturgemäß nicht beurteilt werden.

Anhand der Kristallstruktur können jedoch Wechselwirkungen zwischen der Hydroxid-Gruppe des Gerüsts und dem aromatischen System der Gastmoleküle (O-H... π), zwischen den Terephthalat-Linkern und Azobenzol (C-H... π) sowie den Gastmolekülen untereinander (C-H... π) ausgemacht werden. Als interessantestes Beispiel ist in Abbildung 2.29 der kürzeste Abstand der Hydroxid-Funktion $O1A/H1A$ zu Azobenzol $N3/N4$ gezeigt. Er beträgt 2,66 Å zwischen $H1A$ und $C24$. Zum Vergleich: In quantenchemischen Rechnungen lagen die Abstände für derartige O-H... π -Wechselwirkungen im Bereich von 2,16-2,65 Å.^[131] In Kristallstrukturen wurden Abstände von 2,34 Å^[132] für eine Wechselwirkung zum Zentrum des Benzolrings (*centroid type*^[133]) gefunden, und 2,42 / 2,44 Å^[132] bis 2,69 Å^[133] bei Wechselwirkungen zu einzelnen Bindungen des Rings (*edge type*^[133]).

Auf weitere Wechselwirkungen zwischen Azobenzol und MOF-Gerüst deuten kurze Abstände von 2,91 Å hin. Diese befinden sich zwischen dem Azobenzol-Wasserstoff $H25$ und dem Terephthalat-Benzolring (stellvertretend gemessen zu $C3$). Neben dem schon zuvor beschriebenen sehr kurzen C-H(Azobenzol)... π (Azobenzol)-Abstand zwischen zwei kristallografisch identischen Molekülen beträgt der kürzeste Abstand zwischen den beiden kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Lagen 2,84 Å ($C7-H14$). Diese Abstände liegen somit in der Größenordnung, die für für C-H... π -Wechselwirkungen berechnet wurde (2,62-3,11 Å^[131]).

Bestätigt wird die O-H... π -Wechselwirkung durch die Betrachtung der ν -O-H-Valenzschwingung^[130], welche in AZB@MIL-68(Ga) bei 3629 cm⁻¹ liegt. Im unbeladenen MOF MIL-68(Ga) *ht* zeigt sich diese bei 3668 cm⁻¹. Das zweite, verbreiterte Signal zwischen 3657 und 3611 cm⁻¹ wird, wie im Fall von MIL-68(In), auf nicht vollständig wasserfreie Poren zurückgeführt und deswegen bei der Betrachtung der Verschiebung vernachlässigt. Es ergibt sich somit eine Verschiebung der O-H-Valenzschwingung von -39 cm⁻¹.

Diese fällt im Vergleich zu AZB@MIL-68(In) etwas geringer aus. Durch die lichtinduzierte *trans*→*cis*-Isomerisierung zeigt sie keine Veränderung, woraus geschlossen werden kann, dass sich die aromatischen Ringe der Gastmoleküle nach der teilweisen Bildung von *cis*-Azobenzol immer noch in einem ähnlichen Abstand zur Hydroxid-Funktion befinden.

Die weiteren IR-Banden zeigen kaum Verschiebungen im Vergleich zum unbeladenen MOF. Die zwei starken Banden bei 1575 und 1400 cm⁻¹ können den antisymmetrischen und symmetrischen Carboxylat-Valenzschwingungen zugeordnet werden^[130] und zeigen ebenfalls keine Beeinflussung durch eine in den Poren ablaufende Isomerisierung. In MIL-68(Ga) *ht* werden die Schwingungen bei 1574 und 1399 cm⁻¹ gefunden. Weiterhin ist die aromatische ν -C=C-Valenzschwingung^[130] bei 1505 cm⁻¹ (MIL-68(Ga): 1505 cm⁻¹) in diesem Wellenzahlen-Bereich zu finden und zeigt ebenfalls keine Verschiebung. Der Ausschnitt des IR-Spektrums ist im Anhang in Abbildung 5.23 gezeigt. Die einzige deutliche Verschiebung, abgesehen von der O-H-Valenzschwingung, zeigt sich bei einer Bande des Wirtsmaterials, welche sich von 562 cm⁻¹ durch die Einlagerung von Azobenzol zu 570 cm⁻¹ verschiebt.

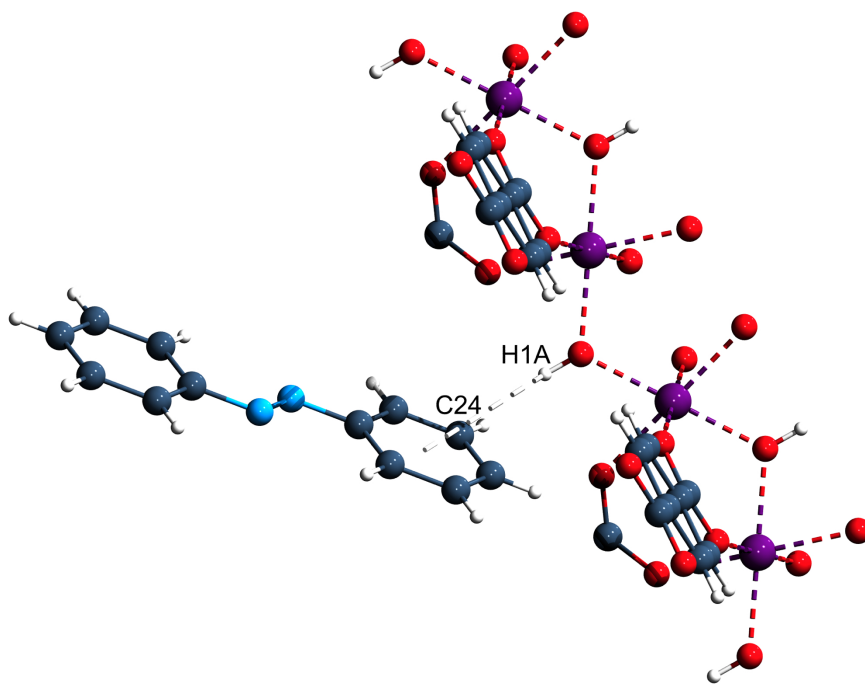


Abb. 2.29: O-H··· π -Wechselwirkung zwischen Gastmolekülen und MOF-Gerüst in AZB@MIL-68(Ga). Der kürzeste O-H···C-Abstand beträgt 2,66 Å und liegt zwischen *H1A* und *C24*.

Abbildung 2.30 verdeutlicht, dass auch unter Berücksichtigung der *van der Waals*-Radien sowohl zwischen den beiden kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Molekülen, als auch zwischen den Molekülen und dem MOF-Gerüst Platz für eine *trans*→*cis*-Isomerisierung ist. Ausschlaggebend dafür scheint die Ausrichtung der Gastmoleküle innerhalb der Poren zu sein, die nicht parallel zueinander wie in der im folgenden Abschnitt beschriebenen Struktur von AZB@MIL-53(Al) (4) ist. Die Größe und Form der Kanäle scheint der Anordnung der Gastmoleküle mehr Freiheiten zu bieten. Durch die Verkippung der Azobenzol-Lage $N3/N4$ bildet sich eine weniger dichte Packung mit Freiräumen zwischen den Molekülen aus.

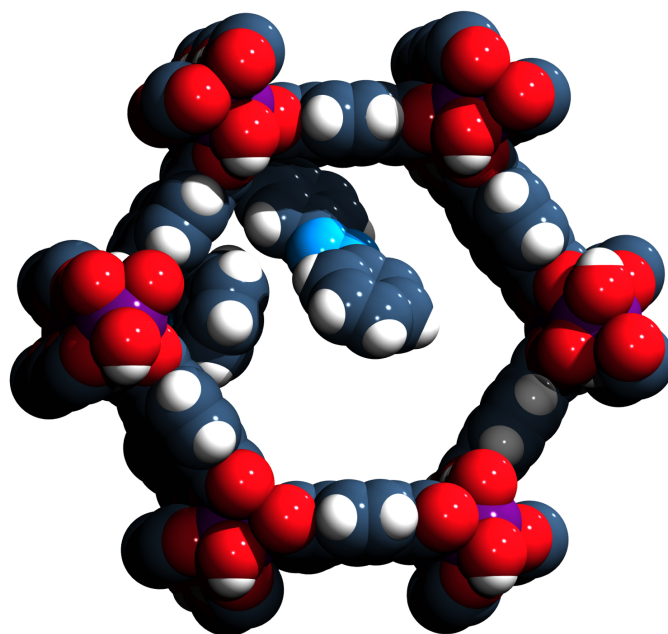


Abb. 2.30: Blick in einen Kanal von AZB@MIL-68(Ga) in raumerfüllender Darstellung. Deutlich wird der für die *trans*→*cis*-Isomerisierung zur Verfügung stehende Platz zwischen den beiden kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Molekülen.

Die Atomlageparameter der Kristallstruktur von AZB@MIL-68(Ga) sind im Anhang in Tabelle 5.11 auf Seite 242 zu finden. Bei der Rietveldverfeinerung wurden die Besetzungen der jeweiligen Atome der beiden Azobenzol-Moleküle aneinander gekoppelt. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter konnten nicht verfeinert werden.

AZB@MIL-53(Al) (4)

Auch von AZB@MIL-53(Al) gelang die Strukturlösung aus den bei 120 K erhaltenen hochaufgelösten Synchrotrondaten. Zusätzlich zu den sich aus der Rietveldverfeinerung ergebenden Daten sind in Tabelle 2.12 die Ergebnisse der an den bei Raumtemperatur erhaltenen Daten durchgeführten *Le Bail*-Fits aufgeführt. Wie im Fall von AZB@MIL-68(Ga) konvergierte auch hier der *Le Bail*-Fit unter Verfeinerung der anisotropen Reflexverbreiterung nicht, sondern zeigte Oszillationen der freigegebenen Profilparameter. In Tabelle 2.12 sind somit zwar die leicht verbesserten Gütefaktoren gegenübergestellt, im Anhang ist in Abbildung 5.24 hingegen das Ergebnis der stabilen Verfeinerung ohne Freigabe der Parameter für die Reflex-Anisotropie abgebildet. Beim Abkühlen der bei Raumtemperatur in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) kristallisierenden Struktur zeigt sich zu tiefen Temperaturen hin keine Umwandlung in Bezug auf eine Änderung der Raumgruppe. Die Raumgruppe *Pnma* wird bei MIL-53(Al) *as*, der Terephthalsäure-haltigen Form, gefunden,^[107] wie auch nach der Einlagerung verschiedener Gastmoleküle wie zum Beispiel Alkylaromaten.^[135] Für MIL-53(Fe) wurden sowohl der Atmungseffekt der rautenförmigen Kanäle als auch die auftretenden Raumgruppen in Abhängigkeit von der Art der eingelagerten Lösungsmittel-Moleküle untersucht. Es wurden (sortiert nach steigendem Zellvolumen) *C2/c*, *Pnam* (Standardaufstellung *Pnma*) und *Imcm* (*Imma*) gefunden.^[136] Die statische oder dynamische Fehlordnung der Gastmoleküle über die nur teilbesetzten symmetrieäquivalenten Lagen ist dafür verantwortlich, dass keine Änderung der Raumgruppe erfolgt. Würde eine Ordnung der Moleküle innerhalb eines Kanals und zwischen verschiedenen Kanälen erfolgen, sollte eine deutliche Verringerung der Symmetrie feststellbar sein.^[137]

Die Betrachtung der Zellparameter zeigt einen auf den ersten Blick ungewöhnlichen Verlauf: Während sich die Länge der c-Achse durch Abkühlen von 12,4009(2) Å (298 K) auf 12,0690(3) Å (120 K) verringert, zeigt sich für die b-Achse eine geringe Verlängerung von 6,63624(9) Å bei 298 K auf 6,6385(1) Å bei 120 K. Noch deutlicher wird diese Entwicklung beim Vergleich der Parameter der a-Achse, die eine deutliche Verlängerung von 17,0079(3) Å bei 298 K auf 17,2258 Å bei 120 K zeigt. Die temperaturabhängige Untersuchung zeigt hier, dass auch durch eine Temperaturänderung das „Atmen“ von AZB@MIL-53(Al) in Form des „Zusammenziehens“ der Rauten ausgelöst werden kann. Dabei verlängert sich die größere a-Achse („Breite der Raute“) und die c-Achse verkürzt sich („Höhe der Raute“). Die b-Achse verläuft entlang der Kette der eckenverknüpften AlO₆-Oktaeder. Eine Verlängerung dieser Achse spricht für eine Verringerung der Verkippung der Oktaeder zueinander.

Die Strukturlösung gelang mit *FOX*^[127] unter Vorgabe der Atomlagen des MOF-Gerüsts von $\text{H}_2\text{BDC}@MIL-53(\text{Al})$ ^[113], da in dieser Struktur die Parameter der flexiblen Elementarzelle den aus dem *Le Bail*-Fit erhalten Zellparametern ähnlicher sind, also zum Beispiel die der lösemittelfreien Form $MIL-53(\text{Al})$ *ht*. Es wurde ein Azobenzol-Molekül vorgegeben, dessen Lage in der Strukturlösung gefunden und optimiert wurde. Hierbei wurde die Besetzung des Moleküls freigegeben und ergab einen Wert von etwa 0,25. Die mit dem aus der Strukturlösung erhaltenen vorläufigen Strukturmodell durchgeführte Rietveldverfeinerung konvergierte unter der Freigabe aller Atomlage-Parameter stabil und ergab eine gute Anpassung an das gemessene Diffraktogramm. Die Gütefaktoren betragen am Ende der Verfeinerung $R_P=0,0942$, $wR_P=0,1212$ und $R_B=0,0712$. In den Abbildungen 5.25 und 5.26 auf Seite 245 ist die Rietveldverfeinerung sowie ein Ausschnitt des hinteren Winkelbereiches abgebildet. Details zur Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 2.12 aufgeführt.

$\text{AZB}@MIL-53(\text{Al})$ (**4**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den Zellparametern $a = 17,2258(3) \text{ \AA}$, $b = 6,6385(1) \text{ \AA}$, $c = 12,0690(3) \text{ \AA}$, einem Volumen $V = 1380,13(6) \text{ \AA}^3$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (120 K). Durch die Fehlordnung des Azobenzol-Moleküls über die acht Positionen der allgemeinen Lage der Elementarzelle mit einer Besetzung von 0,24 ergibt sich eine Summenformel von $\text{AZB}_{0,49}@Al(\text{OH})(\text{BDC})$. Diese steht in sehr guter Übereinstimmung mit der aus der Elementaranalyse abgeschätzten Zusammensetzung: $\text{AZB}_{0,5}@Al(\text{OH})(\text{BDC})$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 2.31 auf Seite 69 dargestellt und besteht aus einem Aluminium-Kation auf der Lage $4a$, einem Hydroxid-Anion auf der Lage $4c$, einem halben Terephthalat-Anion ($4c$ und $8d$) sowie dem Azobenzol-Molekül ($8d$), dessen Atome eine Besetzung von 0,24 besitzen.

Tab. 2.12: Kristallografische Daten und Ergebnisse der *Le Bail*-Fits (Raumtemperatur) und der Rietveldverfeinerung (120 K) von AZB@MIL-53(Al).

AZB _{0,49} @MIL-53(Al) (4)			
a: <i>Le Bail</i> -Fit, b: Rietveldverfeinerung			
Formeleinheit	AZB _{0,49} @Al(OH)(BDC)		
T / K	298 ^a		120 ^b
RG (Nr.), Z	<i>Pnma</i> (62), 4		<i>Pnma</i> (62), 4
allgemeine Lage	<i>8d</i>		<i>8d</i>
a / Å	17,0078(3)	17,0079(2)	17,2258(3)
b / Å	6,63624(9)	6,63612(7)	6,6385(1)
c / Å	12,4009(2)	12,4010(2)	12,0690(3)
V / Å ³	1399,67(4)	1399,66(4)	1380,13(6)
R_P / wR_P	0,1137 / 0,1605	0,1072 / 0,1511	0,0942 / 0,1212
R_B ^b			7,12
GOF ^a / χ^2 ^b	1,11	1,05	3,514
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	-	ja	ja
Anzahl AZB-Lagen ^b			1
Besetzung AZB ^b			0,24
Datenpunkte ^b			11665
Parameter ^b			135
<i>constraints</i> ^b			Besetzung AZB U _{iso} (MIL-53(Al)) U _{iso} (AZB) 112 (gesamt) 37 (Bindungslängen) 34 (Winkel) 41 (planare Gruppen)
<i>soft constraints</i> ^b			lineare Interpolation (17)
Untergrundfunktion ^b (Parameter)			lineare Interpolation (17)
Messbereich (2 θ) / °	0,501 - 35,496		0,501 - 35,496
<i>excluded regions</i> (2 θ) / °	-		0,501 - 1,85 25,000 - 35,496

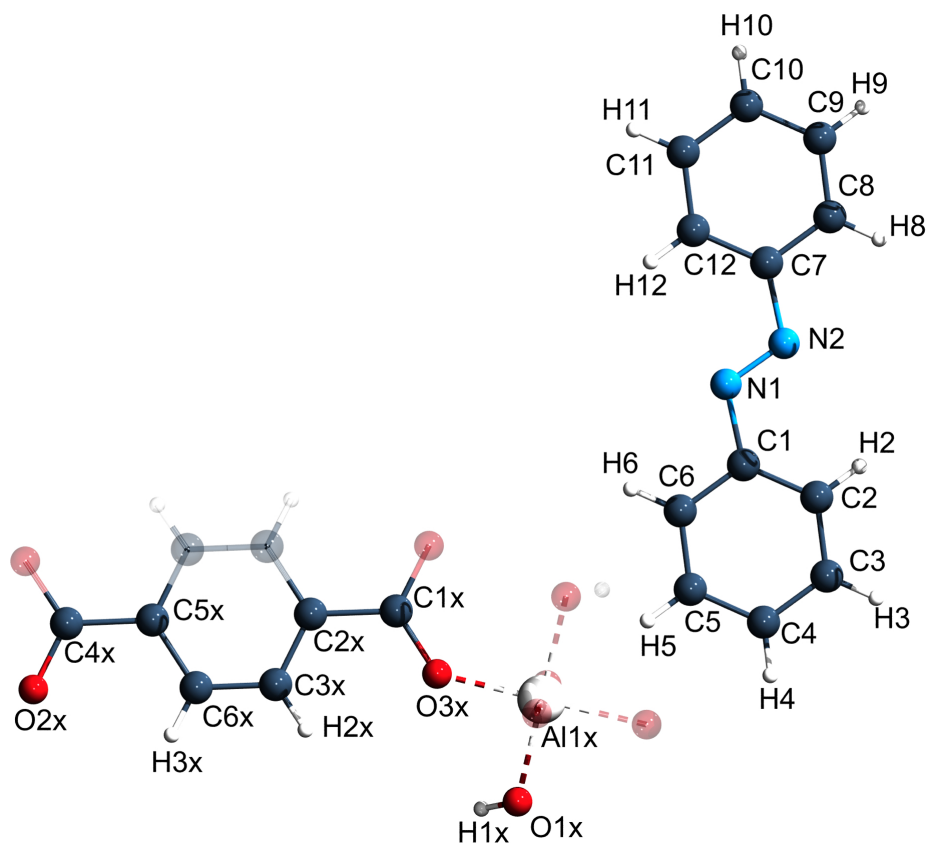


Abb. 2.31: Asymmetrische Einheit von AZB@MIL-53(Al) mit Atomnummerierungen. Die Koordinationssphäre des Aluminium-Kations und das Terephthalat-Anion wurden transparent vervollständigt.

Die Metall-Sauerstoffabstände liegen bei $1,831(3) \text{ \AA}$ ($Al1x-O1x$), $1,851(5) \text{ \AA}$ ($Al1x-O3x$) und $1,876(5) \text{ \AA}$ ($Al1x-O2x$). Die Winkel zwischen den koordinierenden Sauerstoff-Atomen und dem zentralen Aluminium-Kation zeigen, dass die Koordinationssphäre einen fast idealen Oktaeder darstellt: sie betragen $88,89(3)^\circ$ ($O1x-Al1x-O2x$), $89,6(1)^\circ$ ($O2x-Al1x-O3x$) und $89,78(3)^\circ$ ($O1x-Al1x-O3x$).

Wie im Fall von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) wurden die intramolekularen Bindungslängen und -winkel sowie planare Gruppen in der Rietveldverfeinerung in Form von *soft constraints* vorgegeben, damit die Strukturen den molekularen Baueinheiten, wie sie in Azobenzol^[31] und MIL-53(Al)^[113] gefunden werden, entsprechen. Die Atomlagen und -besetzungen sowie die isotropen thermischen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 5.12 auf Seite 246 aufgeführt.

In Abbildung 2.32 ist der Blick auf die Elementarzelle von AZB@MIL-53(Al) gezeigt. Zur besseren Übersicht wurde nur ein Teil der symmetrieäquivalenten Azobenzol-Lagen eingezeichnet. Die Azobenzol-Moleküle sind parallel zueinander und zum, entlang der kristallografischen b-Achse verlaufenden, rautenförmigen Kanal ausgerichtet. Der kürzeste C-C-Abstand zwischen Gastmolekülen und Wirtsmaterial beträgt $3,49 \text{ \AA}$ ($C7-C3x$) und der kürzeste entsprechende C-N-Abstand $3,47 \text{ \AA}$ ($N2-C3x$). Unter der Annahme, dass entsprechend der Besetzung von 0,24 nur jede vierte symmetrieäquivalente Azobenzol-Lage besetzt ist, beginnen die Abstände zwischen zwei Gastmolekülen bei $3,34 \text{ \AA}$ ($C1-C4$) beziehungsweise $3,48 \text{ \AA}$ ($N2-C6$). Die räumliche Nähe der Gastmoleküle und ihre parallele Ausrichtung zueinander lässt auf gegenseitige Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen mit dem MOF-Gerüst schließen, auf die noch genauer eingegangen wird.

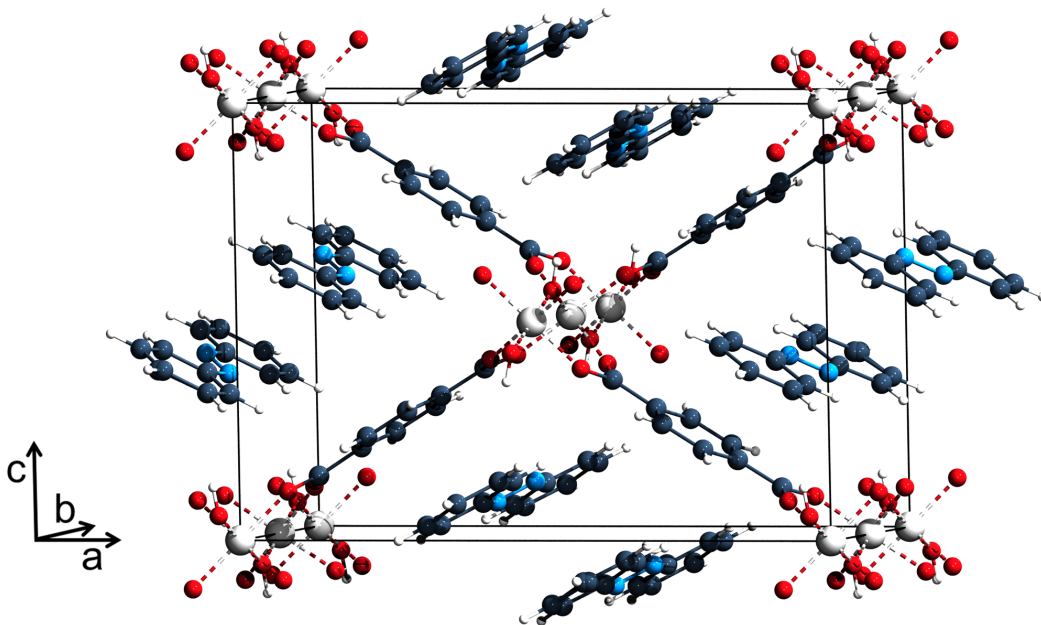


Abb. 2.32: Elementarzelle von AZB@MIL-53(Al). Entsprechend der Besetzung des Azobenzol-Moleküls von 24% wurde nur jede vierte kristallografisch äquivalente Lage eingezeichnet.

In Abbildung 2.33 ist die Fehlordnung der Gastmoleküle genauer dargestellt. Jeweils vier symmetrieäquivalente Lagen des Azobenzol-Moleküls befinden sich in räumlicher Nähe zueinander (Abbildung 2.33 oben), so dass nur die Besetzung einer dieser vier Lagen möglich ist. Im unteren Teil von Abbildung 2.33 ist exemplarisch für die oben rot eingezeichneten Moleküle zusätzlich die raumerfüllende Darstellung gezeigt, um die räumliche Nähe der Gastmoleküle zueinander deutlich zu machen. Durch die dichte Packung der Azobenzol-Moleküle „hintereinander“ (entlang der kristallografischen *b*-Achse) und in Kombination mit den vier weiteren symmetrieäquivalenten Lagen innerhalb eines Kanals, von denen ebenfalls jede vierte Position besetzt sein muss, ergibt sich die in Abbildung 2.34 dargestellte dichte Packung von Gastmolekülen in einem Kanal. Es ist somit nicht verwunderlich, dass die *trans*→*cis*-Isomerisierung in AZB@MIL-53(Al) nicht stattfinden kann, auch wenn das *cis*-Isomer allein von seiner Größe her betrachtet theoretisch in die Poren passen würde. Der für die Isomerisierung benötigte Platz ist nicht gegeben. Durch die rautenförmigen Kanäle und die parallel dazu ausgerichteten Azobenzol-Moleküle scheint eine besonders dichte Packung von Gastmolekülen im Poreninneren möglich zu sein.

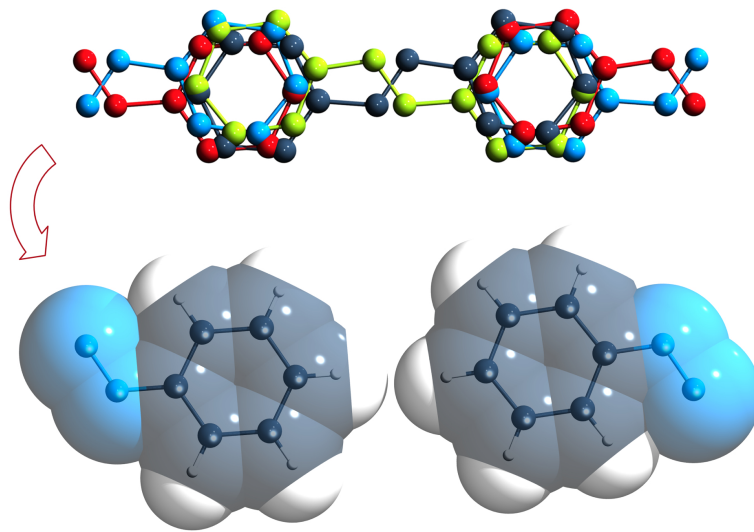


Abb. 2.33: Fehlordnung der Gastmoleküle in AZB@MIL-53(Al); oben: von jeweils vier symmetrieäquivalenten Azobenzol-Molekülen (verdeutlicht durch die vier Farben) kann aufgrund ihrer räumlichen Nähe nur eine Lage besetzt sein; unten: raumerfüllende Darstellung der oben rot eingezeichneten Azobenzol-Lagen.

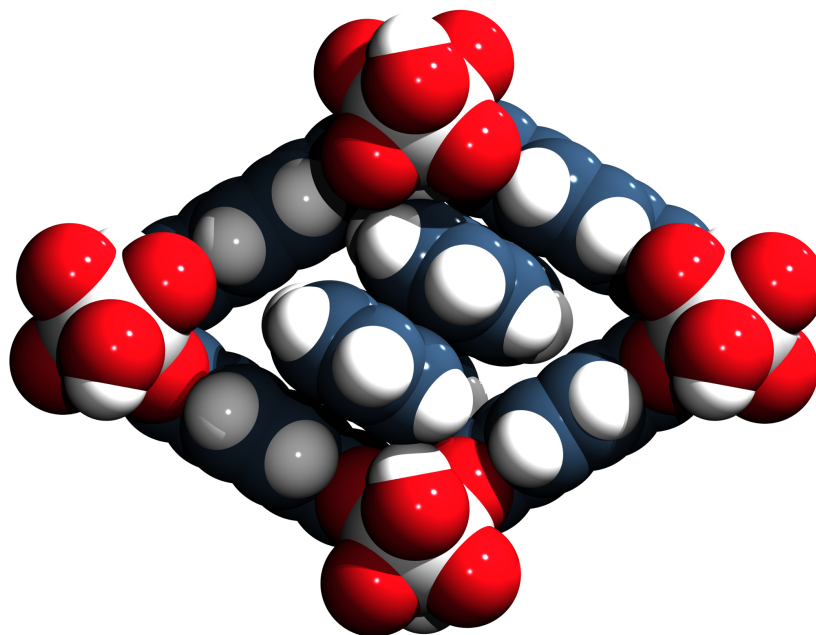


Abb. 2.34: Ein Kanal von AZB@MIL-53(Al) in raumerfüllender Darstellung. Zur Verdeutlichung der dichten Packung von Azobenzol wurden zwei benachbarte Moleküle eingezeichnet.

Zwischen den aromatischen Systemen der Azobenzol-Moleküle wie auch zwischen den Gastmolekülen und dem MOF-Gerüst können anhand der Kristallstruktur verschiedene Wechselwirkungen ausgemacht werden. Auch im Fall von AZB@MIL-53(Al) können diese Wechselwirkungen wie bei AZB@MIL-68(Ga) (**3**) über das IR-Spektrum bestätigt werden. Es werden O-H \cdots π - und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen gefunden.

In Abbildung 2.35 sind zwei Ausschnitte aus der Kristallstruktur von AZB@MIL-53(Al) aus verschiedenen Blickrichtungen gezeigt. Links ist die Struktur ungefähr entlang der kristallografischen b-Achse gezeigt. Der rechte Ausschnitt stellt den Blick aus der um 90° gedrehten Blickrichtung seitlich auf die Pore dar. Dabei sind die links und rechts die Kanäle begrenzenden Terephthalat-Linker zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Wie in AZB@MIL-68(Ga) (**3**) findet eine Wechselwirkung zwischen den Hydroxidfunktionen des MOF-Gerüsts mit dem aromatischen System der Azobenzol-Moleküle statt. Der kürzeste O-H \cdots C-Abstand beträgt dabei 2,65 Å zwischen *H1x* und *C6* für den einen Benzolring und für den anderen Benzolring 2,76 Å zwischen *H1x* und *C11*. Diese Abstände liegen damit in dem Bereich, der in der Literatur^[131–133] und in AZB@MIL-68(Ga) (**3**) gefunden wurde.

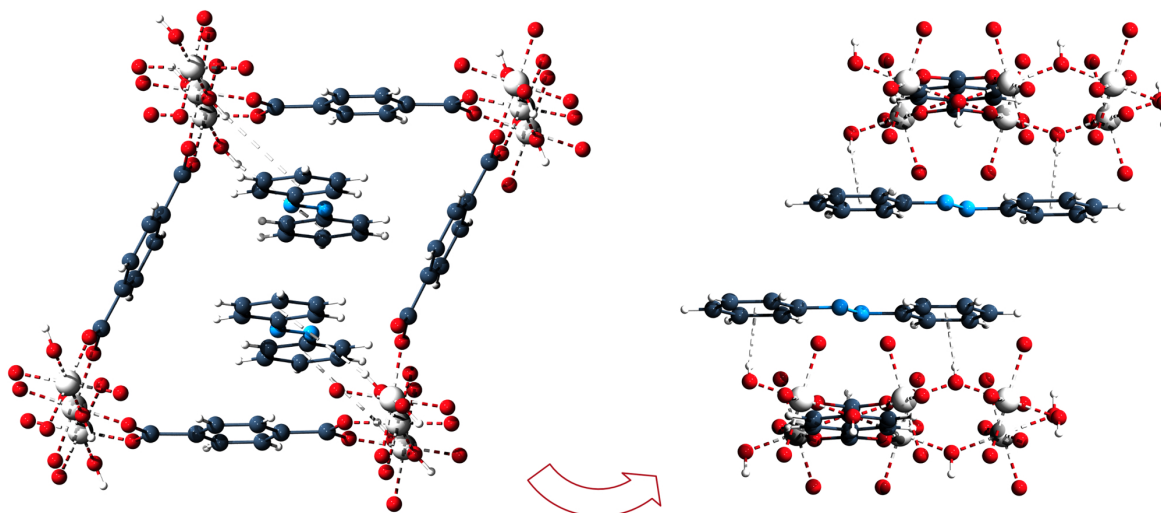


Abb. 2.35: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AZB@MIL-53(Al), der die O-H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen MOF-Gerüst und Gastmolekülen zeigt. Links: Blick auf einen Kanal ungefähr entlang der kristallografischen b-Achse; rechts: seitliche Ansicht auf die Gastmoleküle (begrenzende Terephthalat-Anionen sind nicht vollständig gezeigt).

Auffällig ist auch die parallele Staffelung der Benzolringe von Wirtsmaterial und Gastmolekülen. Der Abstand zwischen Azobenzol und den parallel ausgerichteten Terephthalat-Anionen (oben und unten in Abbildung 2.35) beträgt 3,82 Å. Der Abstand zwischen den beiden „Ebenen“, in denen die Gastmoleküle liegen, beträgt 3,49 Å. Dabei sind die beiden Azobenzol-Moleküle längs um etwa 3,35 Å gegeneinander verschoben, eine Anordnung, die zur Ausbildung attraktiver Wechselwirkungen zwischen π -Systemen wichtig ist.^[138] Entsprechend findet sich auch eine Verschiebung zwischen den Benzolringen der Gastmoleküle in Bezug auf die parallel orientierten Terephthalat-Anionen der Kanal-Wände um etwa 3,09 Å. Aufgrund der Rautenform der Kanäle bildet sich zwischen den Azobenzol-Molekülen und der anderen Kanal-Wand (links und rechts in Abbildung 2.35) ein Winkel von etwa 56° aus. Die kürzeste Entfernung zwischen Azobenzol-Wasserstoff und Terephthalat-Kohlenstoff beträgt 2,98 Å (*H8-C3x*) für den einen, beziehungsweise 3,06 Å (*H6-C3x*) für den anderen Benzolring des Gastmoleküls. Diese Abstände sind länger als in der Kristallstruktur von AZB@MIL-68(Ga) (**3**), in quantenchemischen Berechnungen^[131] oder in anderen Kristallstrukturen^[132] gefunden. Da der gefundene Abstand größer ist als die Summe der *van der Waals*-Radien (1,10+1,77^[103]) ist, liegen hier, wenn überhaupt, nur schwache C-H \cdots π -Wechselwirkungen vor.

Bestätigt werden die in der Kristallstruktur gefundenen O-H $\cdots\pi$ - und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen durch den Vergleich der IR-Spektren von MIL-53(Al) *ht* und AZB@MIL-53(Al). Die ν -O-H-Valenzschwingung^[130] wurde in MIL-53(Al) *ht* bei 3702 cm⁻¹ gefunden und wird durch die Einlagerung von Azobenzol zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Je nach „Öffnung“ der rautenförmigen Kanäle ist in der Literatur zusätzlich eine geringe Verschiebung der O-H-Valenzschwingung beschrieben, sie wird je nach Aktivierungstemperatur zwischen 3702 und 3708 cm⁻¹ gefunden.^[108] In AZB@MIL-53(Al) liegt die Schwingung bei 3663 cm⁻¹ und ist somit um den gleichen Wert verschoben wie in AZB@MIL-68(Ga): -39 cm⁻¹, berechnet in Bezug auf die in eigenen Messungen gefundene Wellenzahl von 3702 cm⁻¹. Dies bestätigt die beinahe identischen kürzesten O-H \cdots C-Abstände zwischen Hydroxid-Funktion des Gerüsts und Azobenzol, die 2,65 Å (AZB@MIL-53(Al)) beziehungsweise 2,66 Å (AZB@MIL-68(Ga)) betragen.

Auch die aromatische ν -C=C-Valenzschwingung^[130] erfährt durch Einlagerung von Azobenzol eine Verschiebung. Sie wird in AZB@MIL-53(Al) bei höheren Wellenzahlen gefunden (1509 statt vorher 1506 cm⁻¹). In AZB@MIL-68(Ga) (**3**) zeigte sich kein Einfluss durch die Einlagerung der Gastmoleküle. Vermutlich ist die parallel-versetzte Anordnung der Azobenzol- und Terephthalat-Benzolringe wichtig für die Ausbildung von $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen und somit der Grund für die Verschiebung der Schwingung. Verschiebungen werden in den IR-Spektren auch für die antisymmetrische und symmetrische Carboxylat-Valenzschwingung^[130] gefunden: Die Schwingungen liegen in AZB@MIL-53(Al) bei 1599 und 1414 cm⁻¹, im Vergleich dazu werden sie in MIL-53(Al) *ht* bei 1582 und 1411 cm⁻¹ gefunden. Da das Gerüst durch die Einlagerung der Gastmoleküle eine Änderung der Zellparameter zeigt, kann dies möglicherweise den Grund für die Verschiebung der Carboxylat-Banden darstellen. Durch das Atmen des Gerüsts wird der Winkel zwischen zwei an ein Aluminium-Kation koordinierenden Terephthalat-Anionen verändert, so dass sich dieser Effekt durchaus auf die Lage der Banden der Carboxylat-Valenzschwingungen auswirken könnte. Der stumpfe Winkel innerhalb einer Raute beträgt in MIL-53(Al) *ht* etwa 105°^[107] und im Vergleich dazu in AZB@MIL-53(Al) etwa 110°. Die Deformation des Gerüsts durch die Einlagerung von Azobenzol geht hierbei in dieselbe Richtung wie im Fall der starken Gast-Wirt-Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen zu eingelagertem Wasser. In MIL-53(Al) *ht*^[107] beträgt der Winkel 137°. In der Literatur sind jedoch auch Deformationen des Gerüsts in die entgegengesetzte Richtung beschrieben. Nach der Einlagerung von *ortho*-Xylen beträgt der Winkel etwa 97°.^[135]

Der Ausschnitt der gemessenen IR-Spektren, der den Bereich der Carboxylat- und C=C-Valenzschwingungen zeigt, befindet sich im Anhang in Abbildung 5.27 auf Seite 248.

Da sich durch den Atmungseffekt des Gerüsts von MIL-53(Al) die jeweiligen Formen mit den enthaltenen Gastmolekülen gut charakterisieren lassen, wurde an diesem Beispiel untersucht, inwiefern das Auswaschen von Azobenzol aus den Poren möglich ist. Dazu wurde die Substanz zunächst in Aceton suspendiert, woraufhin eine Gelbfärbung des Lösemittels sichtbar wurde. Nach mehrmaligem Austauschen des Acetons wurde das Aceton-enhaltende MOF schließlich in Wasser suspendiert, da diese Form mittels Kristallstruktur charakterisiert ist. Im Anhang in Abbildung 5.28 auf Seite 248 ist das Diffraktogramm des farblosen Pulvers gezeigt. Zum besseren Vergleich wird es mit dem gemessenen Diffraktogramm von MIL-53(Al) *lt* aus der Synthese des MOFs verglichen. Das wasserhaltige MOF MIL-53(Al) *lt* ist meist schlecht kristallin und zeigt nur teilweise eine Übereinstimmung mit dem aus den Kristallstrukturdaten^[107] erzeugten theoretischen Diffraktogramm. Jedoch findet sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen Pulverdiffraktogramme von MIL-53(Al) *lt* direkt nach der Synthese mit dem nach Auswaschen der Gastmoleküle erhaltenen Diffraktogramm. Es konnte somit gezeigt werden, dass Azobenzol aus AZB@MIL-53(Al) durch Auswaschen entfernt werden kann.

AZB@MIL-53(Ga) (5)

In Tabelle 2.13 sind die Ergebnisse der an den bei Raumtemperatur und 120 K erhaltenen Daten durchgeführten *Le Bail*-Fits zusammengefasst. Das mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie erhaltene Diffraktogramm zeigt eine starke Ähnlichkeit zum Diffraktogramm von AZB@MIL-53(Al) (4), so dass von einer ähnlichen Elementarzelle ausgegangen wurde. Die Indizierung der hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogramme ergab zwar eine orthorhombische Elementarzelle, bei der aber eine Verdopplung von zwei Achsen im Vergleich zum erwarteten Ergebnis gefunden wurde.

Die c-Achse ist mit 17,3654(3) Å etwas größer als die Elementarzelle der entsprechenden Aluminium-Verbindung (17,0078(3) Å, hier c-Achse). Für die a-Achse ergab sich ein Wert von 13,4899(2) Å. Der halbierte Zahlenwert (6,7450 Å) entspricht dabei gut einer geringen Verlängerung der Achse durch das größere Metall-Kationen (Ga^{3+}) im Vergleich zu AZB@MIL-53(Al) (6,63624(9) Å, hier b-Achse). Auch die Zahlenwerte für die b-Achse stimmen gut überein: Diese beträgt in AZB@MIL-53(Ga) 24,6349 Å (halbiert: 12,3175 Å) im Vergleich zu AZB@MIL-53(Al) mit 12,4009(2) (hier c-Achse). Erneut lässt sich ein Atmungseffekt feststellen, da die b-Achse („Höhe der Raute“) kleiner und die c-Achse („Breite der Raute“) größer als in AZB@MIL-53(Al) ist. Der Unterschied durch die Radien ist nur gering (Al^{3+} : 0,535 Å, Ga^{3+} : 0,62 Å^[115]), wie die Verlängerung der a-Achse um etwa 0,1 Å zeigt. Ein Vergleich der Diffraktogramme von AZB@MIL-53(Ga) und AZB@MIL-53(Al) bei 120 K ist in Abbildung 5.29 im Anhang dargestellt.

Für 120 K lieferte die Indizierung die in Tabelle 2.13 in der 4. Spalte aufgeführten Zellparameter einer ins monokline verzerrten Elementarzelle ($\beta = 90,982(1)^\circ$). Unter Annahme dieser Zelle findet man bei kleinen Winkeln jedoch zwei Reflexe, die nicht indiziert werden können. Eine mögliche Raumgruppe wurde für diese Elementarzelle bislang nicht bestimmt. Ein Ausschnitt des mit dieser Elementarzelle in der daher verwendeten Raumgruppe $P\bar{1}$ durchgeführten *Le Bail*-Fits ist in Abbildung 2.36 gezeigt. Eine Indizierung dieser Reflexe bei $2\theta = 2,46^\circ$ und $4,09^\circ$ gelingt, indem erneut wie bei der aus den Raumtemperatur-Daten erhaltenen Zelle zwei Achsen verdoppelt werden. Der Ausschnitt der in der Raumgruppe $P2_1/c$ durchgeführten Anpassung ist in Abbildung 2.37 gezeigt. Die in Tabelle 2.13 (3. Spalte) aufgeführten Gütefaktoren bestätigen die optische Verbesserung der Anpassung. Der Reflex bei $2\theta = 2,46^\circ$ stellt dabei den (011)-, der bei $2\theta = 4,24^\circ$ den (031)-Reflex dar. Die vollständigen Darstellungen der *Le Bail*-Fits befinden sich im Anhang in den Abbildungen 5.30 bis 5.33 ab Seite 249. In allen *Le Bail*-Fits konnte die anisotrope Reflexverbreiterung stabil verfeinert werden.

Die gefundene Raumgruppe $P2_1/c$ ist insofern plausibel, als dass sie auch in der wasserhaltigen geschlossenen Form MIL-53(Ga) $lt^{[108]}$ gefunden wird. Bei dieser zeigt jedoch nur die b-Achse („Höhe der Raute“) eine Verdopplung.

Tab. 2.13: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von AZB@MIL-53(Ga) bei Raumtemperatur und 120 K.

AZB@MIL-53(Ga) (5)			
Formeleinheit	AZB _x @Ga(OH)(BDC)		
T / K	298	120	
RG (Nr.), Z	<i>Cmcm</i> (63), 12	$P2_1/c$ (14), 12	$P\bar{1}$ (2), 4
a / Å	13,4899(2)	17,6258(2)	17,6289(2)
b / Å	24,6349(5)	23,7559(3)	11,8792(2)
c / Å	17,3654(3)	13,4896(1)	6,74598(6)
β / °	90	90,975(1)	90,982(1)
V / Å ³	5770,9(2)	5647,5(1)	1412,52(3)
R_P / wR_P	0,1047 / 0,1548	0,0611 / 0,0912	0,0693 / 0,1055
GOF	0,89	1,28	1,48
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	ja	ja	ja
Messbereich (2θ) / °	2,001 - 35,496	2,001 - 35,496	

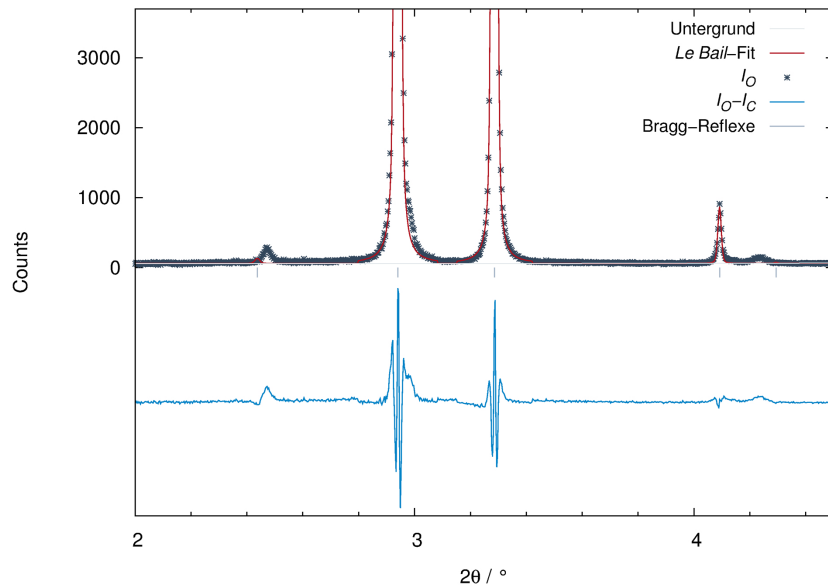


Abb. 2.36: Ausschnitt des *Le Bail*-Fits von AZB@MIL-53(Ga) in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 120$ K, *ESRF*, Kapillare.

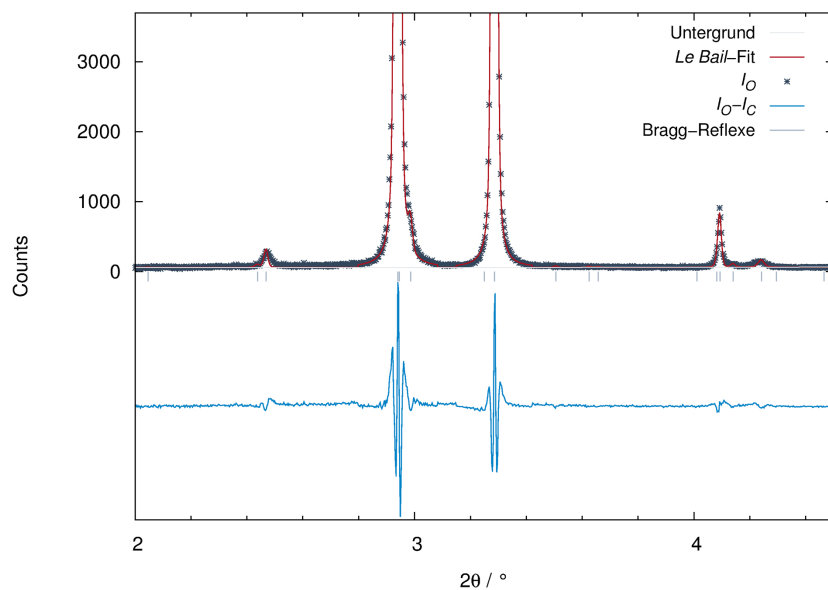


Abb. 2.37: Ausschnitt des *Le Bail*-Fits von AZB@MIL-53(Ga) in der Raumgruppe $P2_1/c$ (b- und c-Achse verdoppelt) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 120$ K, *ESRF*, Kapillare.

An der Beamline *P02.1* von *PETRA III* wurden temperaturabhängige Synchrotron-Diffraktionsmessungen zwischen Raumtemperatur und 100 K durchgeführt, um den temperaturabhängigen Verlauf der Zellparameter sowie die Verzerrung der Struktur vom orthorhombischen ins monokline Kristallsystem hin beobachten zu können. In Abbildung 2.38 sind vier erhaltene Diffraktogramme im Temperaturbereich zwischen 240 und 180 K gezeigt. Eine rein optische Betrachtung erweckt den Eindruck, dass sich die beiden Diffraktogramme bei 240 und 220 K sehr ähnlich sehen. Dies gilt ebenso für die beiden Diffraktogramme, die bei 200 und 180 K aufgenommen wurden. Es liegt die Schlussfolgerung nahe, dass zwischen 220 und 200 K die Strukturumwandlung von *Cmcm* nach *P2₁/c* erfolgt. Unterlegt wurden die theoretischen Reflexlagen für beide Strukturtypen (T = 220 K). Der Vergleich macht deutlich, dass die Unterschiede nur gering sind und im Rahmen der Auflösung des verwendeten Flächendetektors nicht über eine Aufspaltung von Reflexen entschieden werden kann. Weiterhin zeigt sich ein für Synchrotrondaten vergleichsweise schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, das auf die Kombination der kurzen Wellenlänge ($\lambda \approx 0,2 \text{ \AA}$) mit der vorwiegend aus Leichtatomen bestehenden Substanz zurück zu führen ist. So kann nicht über das Vorhandensein zusätzlicher Reflexe entschieden werden, die, wenn überhaupt, nur mit geringer Intensität vorhanden sind. Bestätigt wird dies durch die durchgeführten *Le Bail*-Fits (200 und 220 K), in denen beide in Frage kommenden Elementarzellen verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.14 gegenübergestellt. Sie zeigen bei beiden Temperaturen für die monokline Elementarzelle, die weniger Auslöschungsbedingungen und mehr Parameter im *Le Bail*-Fit aufweist, bessere Gütefaktoren.

Tab. 2.14: Vergleich der *Le Bail*-Fits von AZB@MIL-53(Ga) bei 200 K und 220 K, jeweils in orthorhombischer und monokliner Elementarzelle.

AZB@MIL-53(Ga) (5)				
T / K	200		220	
RG (Nr.), Z	<i>Cmcm</i> (63), 16	<i>P2₁/c</i> (14), 16	<i>Cmcm</i> (63), 16	<i>P2₁/c</i> (14), 16
a / Å	13,508(1)	17,510(1)	13,5024(9)	17,475(1)
b / Å	24,266(1)	24,303(2)	24,360(1)	24,389(1)
c / Å	17,514(1)	13,479(1)	17,480(1)	13,4638(9)
β / °	90	90,77(1)	90	90,612(9)
V / Å ³	5740,9(5)	5735,4(4)	5749,5(4)	5738,1(3)
R_P / wR_P	0,0170 / 0,0274	0,0132 / 0,0237	0,0171 / 0,0276	0,0132 / 0,0234
GOF	1,23	1,06	1,19	1,00

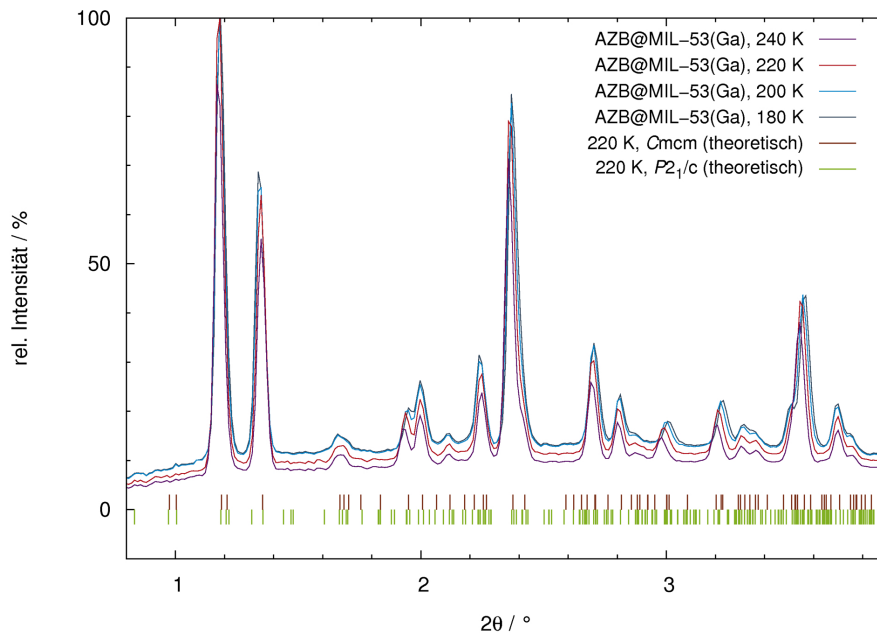


Abb. 2.38: Temperaturabhängige Messungen an AZB@MIL-53(Ga) zwischen 240 (violett) und 180 K (grau). Zum Vergleich wurden für $T = 220$ K (rot) theoretische Reflexlagen für die Struktur in der Raumgruppe $Cmcm$ (bordeaux) und $P2_1/c$ (grün) unterlegt.

Die temperaturabhängigen Messungen bestätigen den in den hochauflösten Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen bei Raumtemperatur und 120 K schon gefundenen Atmungseffekt. Zu erkennen ist besonders die Verschiebung der Reflexe bei $2\theta = 1,36^\circ$ und $2,25^\circ$ zu kleineren Winkeln hin mit abnehmender Temperatur sowie die Verschiebung zu größeren Winkeln bei $2\theta = 2,38^\circ$, $2,71^\circ$ und $3,55^\circ$. Die Auftragung der Zellparameter in Abhängigkeit von der Temperatur zeigte jedoch ungewöhnliche Schwankungen. Eine genaue Betrachtung der erhaltenen Diffraktogramme zeigt den Grund hierfür. Abbildung 5.38 im Anhang auf Seite 253 zeigt die einzelnen Messpunkte der ersten beiden Reflexe für die Diffraktogramme, die bei 220 und 200 K gemessen wurden. Über die Halbwertsbreite der Reflexe finden sich lediglich 4 bis 5 Messpunkte. Die zu geringe Auflösung scheint somit nicht nur die Unterscheidung zwischen beiden Raumgruppen zu verhindern, sondern zusätzlich eine zuverlässige Anpassung der Zellparameter unmöglich zu machen. Die Darstellungen der *Le Bail*-Anpassungen befinden sich im Anhang in den Abbildungen 5.34, 5.35, 5.36 und 5.37 ab Seite 252.

Eine Strukturlösung mit *FOX*^[127] basierend auf den hochaufgelösten Daten konnte im Rahmen dieser Arbeit bisher nicht versucht werden, da eine Normierung der Synchrotrondaten auf die sich während der Messung ändernde in der Probenkammer eintreffende Intensität I_0 noch nicht erfolgt war. Als problematisch bei einer Strukturlösung könnten sich dabei allerdings die zwei verdoppelten Achsen in Verbindung mit der Erniedrigung der Symmetrie ins Monokline erweisen. Die allgemeine Lage der Raumgruppe $P2_1/c$ ist $4e$. In der Elementarzelle sollten aufgrund der Vervierfachung der Elementarzelle 16 Formeleinheiten $\text{Ga}(\text{OH})(\text{BDC})$ vorhanden sein. Die Parameterzahl allein für das MOF-Gerüst würde sich also vervielfachen, hierzu kommen zusätzlich die Parameter von mindestens einem, möglicherweise aber mehreren kristallografisch unterschiedlichen Azobenzol-Molekülen.

Ein erster Versuch der Strukturlösung mit *Superflip*^[128] lieferte die in Abbildung 2.39 gezeigten Elektronendichtekarten. Dabei konvergierte *Superflip* bei der mit dem Raumtemperatur-Diffraktogramm versuchten Strukturlösung zuverlässig auch bei mehreren Versuchen und bestätigte aus der berechneten Elektronendichtekarte (Abbildung 2.39, oben) die Raumgruppe $Cmcm$. Deutlich zu erkennen sind die Metall-Lagen und die rautenförmigen Kanäle. Die Anordnung der Gastmoleküle innerhalb der Poren kann nicht erkannt werden, was aufgrund der Fehlordnung der Moleküle jedoch nicht weiter verwunderlich ist. Auch im Fall von $\text{AZB@MIL-53}(\text{Al})$ konnte nur das MOF-Gerüst erkannt werden. Bei Verwendung der bei tiefen Temperaturen erhaltenen Synchrotron-Daten in *Superflip* konvergierte das Programm in der Regel nicht. Die erhaltene Elektronendichtekarte ist in Abbildung 2.39 (unten) gezeigt. Trotz der Tatsache, dass der Algorithmus nicht konvergierte, sind die Metall-Lagen und die Ausrichtung der Terephthalat-Anionen zu den rautenförmigen Kanälen erkennbar. *Superflip* erkennt jedoch keine Symmetrie in dieser Elektronendichtekarte und schlägt die Raumgruppe $P1$ vor.

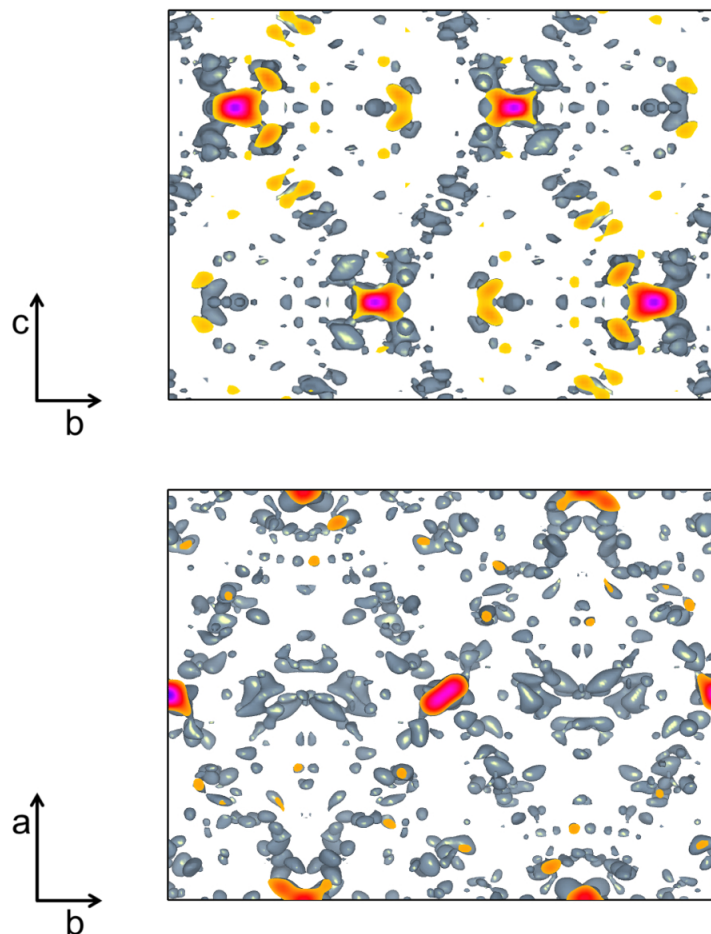


Abb. 2.39: Aus der Strukturlösung mit *Superflip* erhaltene Elektronendichtekarten für die Struktur von AZB@MIL-53(Ga) bei Raumtemperatur (oben) sowie bei 120 K (unten).

Da das photochemische Verhalten von AZB@MIL-53(Ga) im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnte, wurde statt dessen ein IR-Spektrum des Grundzustands aufgenommen. Wie bereits mittels Raman-Spektroskopie gezeigt, liegt in AZB@MIL-53(Ga) nur *trans*-Azobenzol vor. Interessant sind die IR-Spektren aber zusätzlich, um über die Verschiebung der O-H-Valenzschwingung Aufschluss über die Stärke der Wechselwirkung zwischen der Hydroxid-Funktion und Azobenzol zu bekommen. Die O-H-Valenzschwingung wurde bei 3623 cm^{-1} gemessen. Dies stellt eine Verschiebung um -45 cm^{-1} gegenüber der in der Literatur angegebenen Schwingung bei 3668 cm^{-1} ^[108] dar. Die Verschiebung in AZB@MIL-53(Ga) liegt somit in der Größenordnung, wie sie auch für AZB@MIL-68(Ga) und AZB@MIL-53(Al) beobachtet wurde. Man kann somit mutmaßen, dass auch hier O-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Azobenzol-Molekülen vorliegen.

2.3 Perfluorazobenzol@MOF

2.3.1 Synthese und elementaranalytische Untersuchung

Durch Einlagerung von Perfluorazobenzol in MOF-5, MIL-68(In), MIL-68(Ga), MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) konnten folgende Verbindungen erhalten werden:

- pF -AZB₅@MOF-5 (6)
- pF -AZB_x@MIL-68(In) (7)
- pF -AZB_x@MIL-68(Ga) (8)
- pF -AZB_{0,3}@MIL-53(Al) (9)
- pF -AZB_x@MIL-53(Ga) (10)

Soweit es im Rahmen dieser Arbeit möglich war, wurden die ungefähren Zusammensetzungen der Proben in Bezug auf das Verhältnis von Perfluorazobenzol pro Formeleinheit MOF mittels Elementaranalyse abgeschätzt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 2.15 zu finden.

Die erstmalige Synthese von pF -AZB₅@MOF-5 (6) sowie die Abschätzung der Zusammensetzung erfolgte bereits im Rahmen der Diplomarbeit zu diesem Thema.^[118] Das tatsächliche Verhältnis von Perfluorazobenzol zu MOF-5 liegt vermutlich etwas niedriger als aus der Messung abgeschätzt, da im Diffraktogramm leichte Fremdreﬂexe von überschüssigem Perfluorazobenzol erkannt werden können. Von pF -AZB@MIL-68(In) (7) und pF -AZB@MIL-68(Ga) (8) wurden zwar Elementaranalysen gemessen. Da sich die Substanzen jedoch im Nachhinein als nicht phasenrein herausstellten, wurden diese Messungen verworfen. Die erste Elementaranalyse von pF -AZB@MIL-53(Al) (9) zeigte zwar ein Signal für Stickstoff, dieses wurde von der zum Gerät gehörenden Software jedoch nicht integriert und kann daher nicht angegeben werden. Der hohe Kohlenstoff-Anteil bei der Wiederholung der Messung ist nicht erklärbar, da weder MIL-53(Al) *ht* noch reines Perfluorazobenzol derart viel Kohlenstoff enthalten und eine beginnende Zersetzung bei Synthesetemperaturen um 70 °C aufgrund der hohen thermischen Stabilität des MOFs eigentlich ausgeschlossen werden kann. Von pF -AZB@MIL-53(Ga) (10) konnte aufgrund der geringen Probenmenge keine Elementaranalyse gemessen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Messungen in Zukunft wiederholt werden müssen, wobei besondere Aufmerksamkeit auf die vollständige Entfernung des Überschusses an Perfluorazobenzol durch Sublimation gelegt werden muss.

Tab. 2.15: Ergebnisse der Elementaranalysen der mit Perfluorazobenzol beladenen Verbindungen *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) und *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**).

	C / %	H / %	N / %
<i>pF</i> -AZB@MOF-5 (6) ^[118]	40,95	0,89	5,52
<i>pF</i> -AZB ₅ @MOF-5 (ber.)	39,10	0,47	5,43
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Al) (1. Messung) (9)	43,58	2,17	-
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Al) (2. Messung) (9)	53,99	1,70	1,85
<i>pF</i> -AZB _{0,3} @MIL-53(Al) (ber.)	43,99	1,59	2,65

Die erfolgreiche Einlagerung von Perfluorazobenzol sowie die Kristallinität der erhaltenen Verbindungen wurde mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Weiterhin diente diese Methode dazu, überschüssige Reste an Perfluorazobenzol auszumachen, so dass die Proben gegebenenfalls ein zweites Mal bei höherer Temperatur ($\approx 70 - 75$ °C) geheizt wurden. Die Beobachtungen entsprechen denen, die auch für die Systeme AZB@MOF gemacht wurden: Im Fall der flexiblen MOFs MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) wurden deutliche Intensitätsänderungen in Verbindung mit Verschiebungen der Reflexlagen durch die Änderung der Elementarzellen gefunden. Hingegen blieben die Lagen in den anderen Fällen (*pF*-AZB@MOF-5, *pF*-AZB@MIL-68(In) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga)) unverändert, es zeigten sich jedoch starke Änderungen der Reflexintensitäten.

Auch bei diesen Verbindungen wird in der weiteren Diskussion zur besseren Übersicht auf die Angabe der genauen Zusammensetzung verzichtet.

2.3.2 Photochemisches Verhalten

Der Literatur zu Perfluorazobenzol kann entnommen werden, dass wie im Fall von Azobenzol eine photochemisch induzierte *trans* / *cis*-Isomerisierung möglich ist. Das Verhalten wurde dabei in Lösung untersucht und durch Bestrahlung mit UV-Licht ein Anteil von 28 % *cis*-Perfluorazobenzol ($\lambda = 225$ nm) beziehungsweise durch sichtbares Licht ein Anteil von 37 % ($\lambda = 450$ nm) *cis*-Perfluorazobenzol erhalten. Die Belichtung mit $\lambda = 310$ nm resultierte in einem Anteil von 8 % *cis*-Perfluorazobenzol.^[50] Daraus kann geschlossen werden, dass zwischen den beiden Absorptionsbanden des *trans*-Isomers (im UV-Bereich und bei $\lambda \approx 450$ nm) die Absorptionsbande des *cis*-Isomers liegen muss und durch Bestrahlung mit Licht in diesem Bereich die *cis*→*trans*-Isomerisierung ausgelöst werden kann.

Im Rahmen der zu diesem Thema verfassten Diplomarbeit^[118] konnte bislang gezeigt werden, dass reines Perfluorazobenzol als Feststoff nicht schaltbar ist und der Grundzustand aus einer Mischung aus *trans*- und *cis*-Isomer besteht. Diese Beobachtung wird auch NMR-spektroskopisch bei der Synthese durch das Vorliegen beider Isomere in Lösung sowie durch zusätzliche Reflexe neben denen von *trans*-Perfluorazobenzol im Röntgenpulverdiffraktogramm gestützt. Weiterhin wurde gezeigt, dass *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) schaltbar ist.^[118] Entsprechend den Beschreibungen in der Literatur wird *cis*-Perfluorazobenzol durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 325$ nm) oder grünem Licht ($\lambda = 532$ nm) erhalten. Dieses äußert sich vor allem durch Zunahme der IR-Bande bei 1109 cm^{-1} . Durch Bestrahlung mit blauem Licht wurden die Banden des *cis*-Isomers soweit erkennbar komplett ausgelöscht, was für eine Umwandlung in 100 % *trans*-Perfluorazobenzol spricht. Bei dieser Bestrahlung nahmen die Intensitäten der Banden bei 1323 , 1149 und 980 cm^{-1} zu. Weiterhin wurde gefunden, dass 16 Stunden nach der letzten Belichtung eine teilweise thermische *cis*→*trans*-Rückumwandlung stattgefunden hat. Eine quantitative Auswertung war aus mehreren Gründen nicht möglich. Die Belichtung mit grünem und blauem Licht wurde an zwei unterschiedlichen KBr-Presslingen durchgeführt, so dass die Konzentrationen unterschiedlich und die gemessenen Werte der Extinktionen nicht mehr vergleichbar sind. Doch auch eine Wiederholung der Messung würde keine genaue quantitative Auswertung ermöglichen, da die Bande des *trans*-Isomers bei 1149 cm^{-1} mit einer Bande von MOF-5 bei 1159 cm^{-1} überlagert und der Wert der Extinktion, der nur durch die Azobenzol-Bande hervorgerufen wird, nur grob abgeschätzt werden kann. Dies gilt auch für die Bande bei 980 cm^{-1} , die mit einer starken durch Belichtung unbeeinflussten Bande von Perfluorazobenzol überlagert.

Eine neue Abbildung der schon zuvor gemessenen IR-Spektren^[118] findet sich in Abbildung 2.40. Zur Darstellung wurden die IR-Spektren so gut wie möglich anhand der umliegenden durch Belichtung unbeeinflussten Banden skaliert. Die deutlichste Änderung der Intensität zeigt die Bande bei 980 cm^{-1} . Unter Vorbehalt der sehr groben Skalierung der Messungen von unterschiedlichen Presslingen und der Überlagerung der Banden lässt sich aus dieser Abbildung abschätzen, dass durch Belichtung etwa 50 % *cis*-Perfluorazobenzol eingelagert in MOF-5 erhalten werden konnten und der Grundzustand aus etwa 80 % *trans*-Perfluorazobenzol besteht. Für diese Abschätzung muss allerdings sicherlich ein Fehler von $\pm 10\%$ angenommen werden.

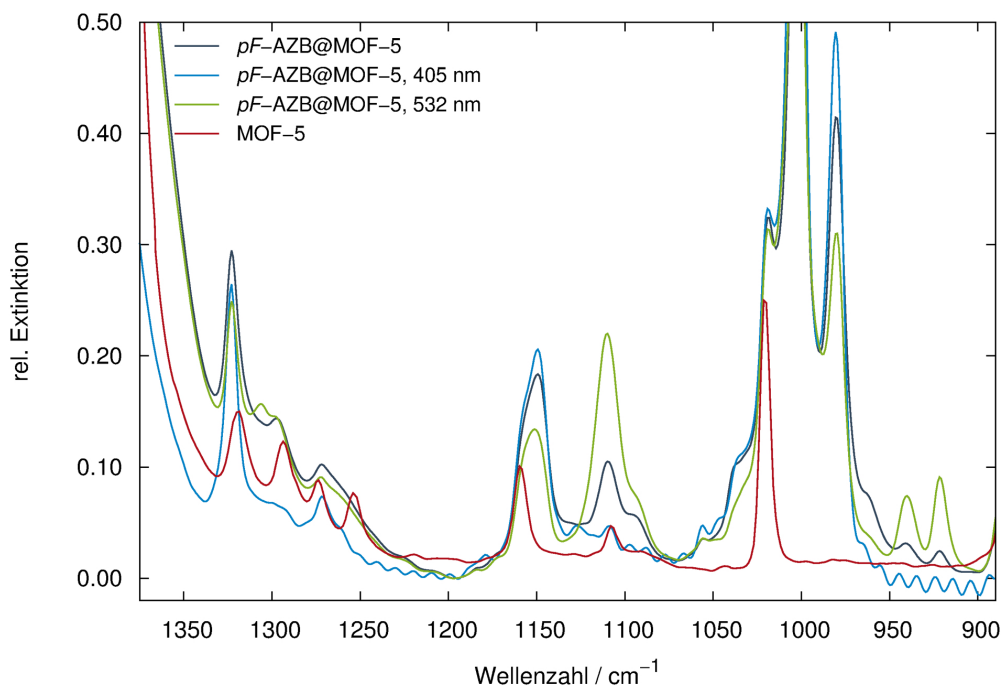


Abb. 2.40: IR-Spektren von *pF*-AZB@MOF-5 vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405\text{ nm}$ (türkis). Zum Vergleich ist zusätzlich das IR-Spektrum von MOF-5 dargestellt (rot). Die Skalierung der Diffraktogramme erfolgte anhand der Intensitäten der Banden, die durch Belichtung unbeeinflusst bleiben.

***pF*-AZB@MIL-68(In) (7)**

Durch Belichtung mit grünem Licht ($\lambda = 532 \text{ nm}$) findet auch in *pF*-AZB@MIL-68(In) eine *trans*→*cis*-Isomerisierung statt. Die Bande bei 1110 cm^{-1} nimmt dabei an Intensität zu. Umgekehrt lässt sie sich durch Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$) komplett auslöschen, was somit der Bildung von 100 % *trans*-Perfluorazobenzol entspricht. Gleichzeitig nehmen dabei die Intensitäten der Banden bei 1148 und 982 cm^{-1} zu. Die IR-Spektren sind in Abbildung 2.41 gezeigt.

Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Änderungen, die bei der Belichtung von *pF*-AZB@MOF-5 (6) gemacht wurden. Ausgehend von der Extinktion in dem Zustand, der nach Bestrahlung mit blauem Licht erhalten wurde, wurden die Anteile der Isomere in den anderen Messungen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst. Zur Auswertung wurden die Extinktionen der Bande bei 1148 cm^{-1} nach den verschiedenen Belichtungen verwendet.

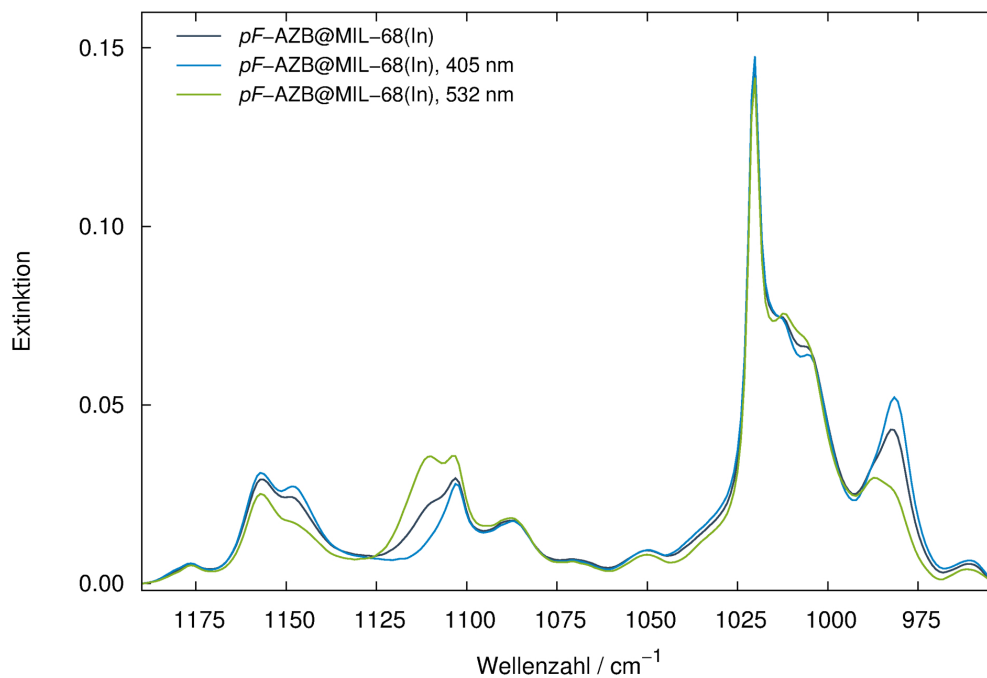


Abb. 2.41: IR-Spektren von *pF*-AZB@MIL-68(In) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405 \text{ nm}$ (türkis).

Der Grundzustand in pF -AZB@MIL-68(In) besteht demnach aus 55 % *trans*-Perfluorazobenzol. Durch Belichtung mit blauem Licht lassen sich 100 % des *trans*-Isomers erzeugen. Die Belichtung mit grünem Licht resultierte in 76 % *cis*-Perfluorazobenzol nach 45 minütiger Belichtung, in einer erneuten Belichtung und anschließender Messung wurden nach 30 Minuten 74 % und nach 60 Minuten 79 % des *cis*-Isomers erhalten. Es zeigt sich somit eine gute Reversibilität bei der Messung von zwei Zyklen. Ob wie im Fall von pF -AZB@MOF-5 (**6**) eine thermische Rückumwandlung stattfindet, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Auch in pF -AZB@MOF-5 konnten photochemisch 100 % *trans*-Perfluorazobenzol erhalten werden. Im Unterschied dazu scheint jedoch eingelagert in MIL-68(In) ein größerer Anteil des *cis*-Isomers erzeugt werden zu können. Auch der Grundzustand ist hier mit nur noch 55 % *trans*-Perfluorazobenzol (pF -AZB@MOF-5: ≈ 80 %) schon weiter in Richtung des *cis*-Isomers verschoben.

Tab. 2.16: Ergebnisse der Belichtungsversuche an pF -AZB@MIL-68(In). In Klammern sind die zur Auswertung verwendeten Banden und Belichtungsdauern vor den einzelnen Messungen angegeben.

	<i>trans</i> - pF -AZB (1148 cm ⁻¹) / %	<i>cis</i> - pF -AZB (1148 cm ⁻¹) / %
GZ	55	45
532 nm (45 min)	24	76
405 nm	100	0
532 nm (30 min)	26	74
532 nm (60 min)	21	79

***pF*-AZB@MIL-68(Ga) (8)**

Durch Belichtung von *pF*-AZB@MIL-68(Ga) lassen sich ebenfalls die Isomere von Perfluorazobenzol ineinander überführen. Die Belichtung mit grünem Licht führt erneut durch eine Zunahme des Anteils an *cis*-Isomer zu einem Anstieg der Intensität der Banden bei 1111, 938 und 922 cm^{-1} . Die beiden zuletzt genannten Banden sind hier im Unterschied zu *pF*-AZB@MIL-68(In) besser zu erkennen, da die an dieser Probe gemessenen IR-Spektren eine bessere Qualität aufweisen. Die Rückumwandlung kann wiederum durch Belichtung mit $\lambda = 405 \text{ nm}$ herbeigeführt werden und resultiert in dem vollständigen Verschwinden der Banden des *cis*-Isomers. Gleichzeitig sind Zunahmen der Intensitäten der Banden bei 1148 und 982 cm^{-1} zu sehen. Da die Bande bei 982 cm^{-1} jedoch genau mit einer starken Bande des MOFs MIL-68(Ga) überlagert, wird für die Auswertung die Intensität der Bande bei 1148 cm^{-1} zugrunde gelegt. Die Ergebnisse für die verschiedenen Belichtungen sind in Tabelle 2.17 zu finden. Die IR-Spektren sind in Abbildung 2.42 gezeigt.

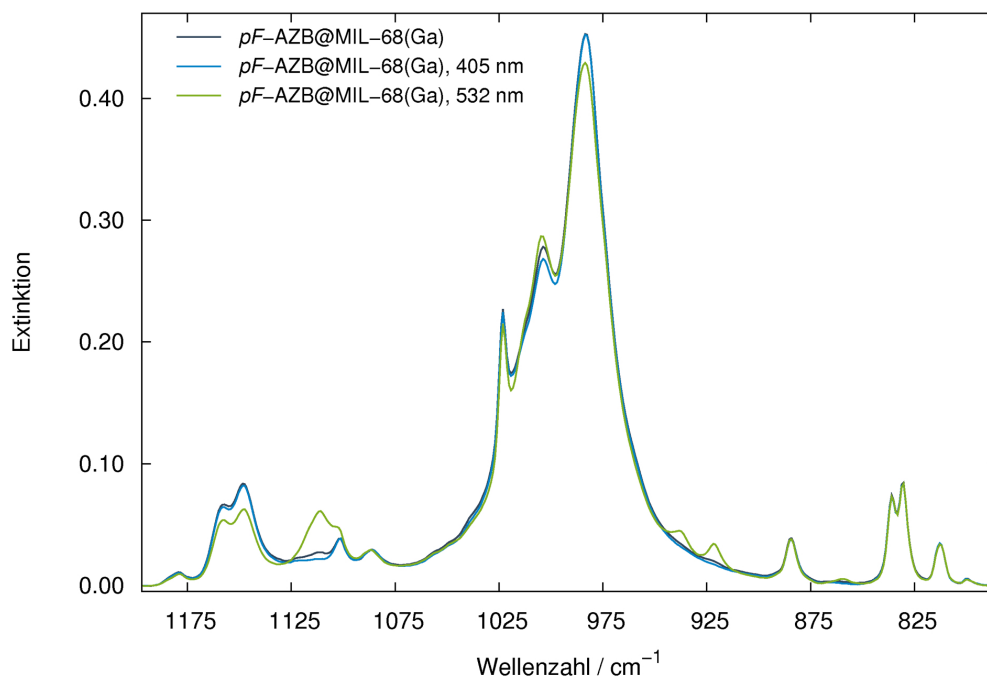


Abb. 2.42: IR-Spektren von *pF*-AZB@MIL-68(Ga) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405 \text{ nm}$ (türkis).

Wie bereits in den anderen Systemen konnten durch Belichtung mit $\lambda = 405$ nm 100 % *trans*-Perfluorazobenzol eingelagert in MIL-68(Ga) erhalten werden. Der Grundzustand ist im Vergleich zu *pF*-AZB@MIL-68(In) in Richtung des *trans*-Isomers verschoben, er besteht aus 83 % *trans*-Perfluorazobenzol. Durch Belichtung mit grünem Licht können 40 % *cis*-Perfluorazobenzol erzeugt werden, wobei dieser Wert deutlich geringer ist als die maximal erreichbaren 79 % in *pF*-AZB@MIL-68(In). Eine zweite Belichtung von *pF*-AZB@MIL-68(Ga) mit grünem Licht zeigte die Reversibilität des Schaltprozesses sowie die Messung nach 13 Stunden, dass eine leichte thermisch induzierte Rückumwandlung in Richtung des *trans*-Isomers und somit auch des Grundzustands stattfindet (von 40 % zu 37 % *cis*-Perfluorazobenzol). In Anbetracht des Fehlers der quantitativen Auswertung ist diese Änderung gering, wird jedoch auch durch den qualitativen Vergleich der gemessenen IR-Spektren bestätigt. Die thermische Rückumwandlung wurde auch schon im System *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) gefunden.

Tab. 2.17: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *pF*-AZB@MIL-68(Ga).

	<i>trans-pF</i> -AZB (1148 cm ⁻¹) / %	<i>cis-pF</i> -AZB (1148 cm ⁻¹) / %
GZ	87	13
532 nm	63	37
405 nm	100	0
532 nm	60	40
13 h, thermisch	63	37

***pF*-AZB@MIL-53(Al) (9)**

In Abbildung 2.43 sind die IR-Spektren von *pF*-AZB@MIL-53(Al) gezeigt. Der Vergleich zwischen der Messung nach der Belichtung mit $\lambda = 405$ nm und der Messung des Grundzustands vor Belichtung zeigt, dass dieser aus etwa 100 % *trans*-Perfluorazobenzol, eingelagert in MIL-53(Al), besteht. Kleinere Änderungen zwischen dem IR-Spektrum des Grundzustands und dem nach Belichtung mit blauem Licht aufgenommenen IR-Spektrum sind auf die Änderung des Untergrunds zurückzuführen, da die beiden Messungen nicht nacheinander aufgenommen wurden. Durch Belichtung mit grünem Licht kann die *trans*→*cis*-Isomerisierung ausgelöst werden, die sich durch eine neu entstehende Bande bei 1110 cm^{-1} äußert. Jedoch überlagern die Banden des *trans*-Isomers, die zeitgleich abnehmen, mit Banden des MOFs, so dass keine quantitative Auswertung dieses Systems möglich ist. Insgesamt sind die Änderungen der IR-Spektren jedoch vergleichsweise gering, so dass vermutlich nur ein deutlich geringerer Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol als beispielsweise in *pF*-AZB@MIL-68(In) (79 %) erreicht wird. Nach 13 Stunden ist auch hier eine beginnende Rückumwandlung in Richtung des Grundzustands (*trans*-Perfluorazobenzol) zu beobachten.

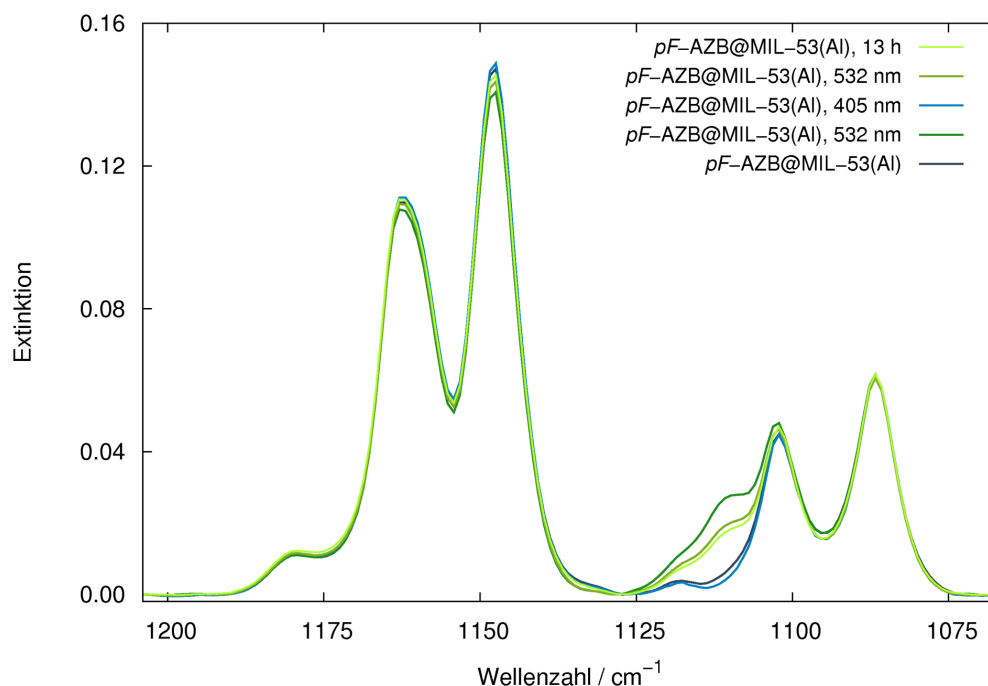


Abb. 2.43: IR-Spektren von *pF*-AZB@MIL-53(Al) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (dunkelgrün und grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis); weiterhin ist die thermische Rückumwandlung 13 Stunden nach der letzten Belichtung gezeigt (hellgrün).

***pF*-AZB@MIL-53(Ga) (10)**

Die Schaltbarkeit von *pF*-AZB@MIL-53(Ga) konnte bislang nicht untersucht werden. Statt dessen wurde ein IR-Spektrum des Grundzustands aufgenommen, um die Isomeren-Zusammensetzung ohne Belichtung charakterisieren zu können. In Abbildung 2.44 sind zum Vergleich zusätzlich die IR-Spektren von *pF*-AZB@MIL-53(Al) (9) vor und nach Belichtung mit grünem Licht gezeigt, um einen besseren Vergleich zu haben, an welcher Stelle die Bande von *cis*-Perfluorazobenzol zu erwarten ist. Diese liegt bei 1110 cm^{-1} und ist in *pF*-AZB@MIL-53(Ga) nicht zu erkennen. Der Grundzustand scheint somit auch hier aus 100 % *trans*-Perfluorazobenzol zu bestehen.

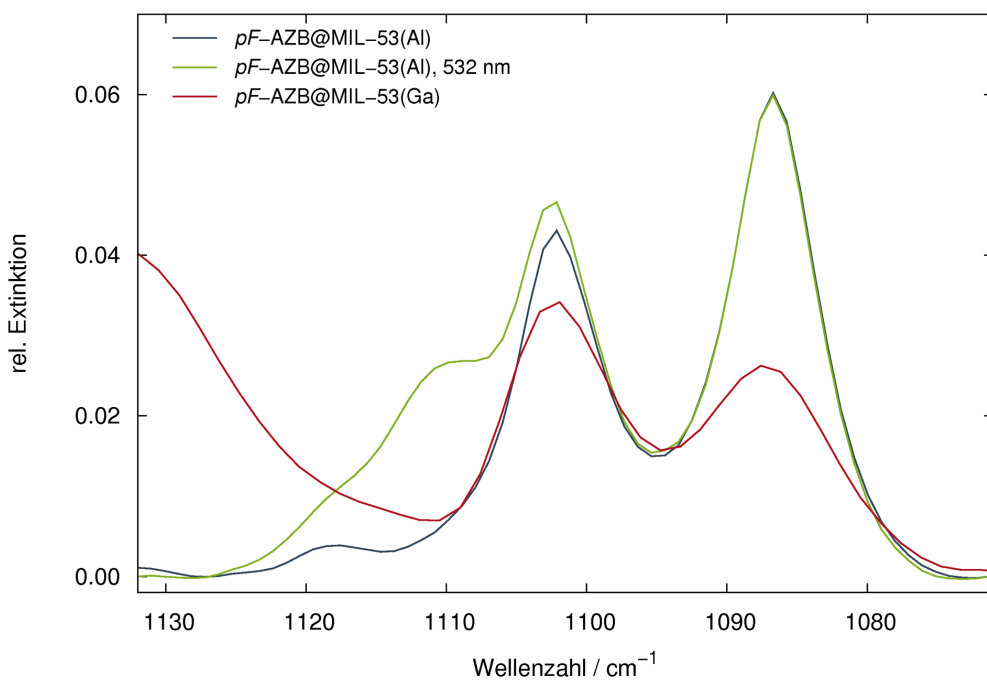


Abb. 2.44: IR-Spektrum von *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (rot). Zum Vergleich sind zusätzlich die IR-Spektren von *pF*-AZB@MIL-53(Al) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ (grün) gezeigt.

Vergleich der untersuchten Systeme

Der Vergleich der untersuchten *pF*-AZB@MOF-Systeme zeigt, dass in allen Fällen 100 % *trans*-Perfluorazobenzol durch Belichtung mit $\lambda = 405$ nm erhalten werden können. Der maximal erreichte Anteil an *cis*-Isomer ist in *pF*-MIL-68(In) (**7**) mit 79 % am größten. In *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**) lassen sich vergleichbare Anteile erhalten: ≈ 50 beziehungsweise 40 %. Zu beachten ist dabei jedoch die große Ungenauigkeit der quantitativen Bestimmung in *pF*-AZB@MOF-5 aufgrund der Messung von zwei unterschiedlichen KBr-Presslingen für die beiden Wellenlängen und der Überlagerung von Banden. Auch im Fall von *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) ist die quantitative Auswertung wegen der Überlagerung von *trans*-Perfluorazobenzol-Banden mit denen von MIL-53(Al) nicht möglich. Aufgrund der nur geringen Änderungen in den gemessenen IR-Spektren kann jedoch vermutet werden, dass hier nur ein kleiner Anteil an *cis*-Isomer erhalten werden kann.

Der Vergleich der Systeme lässt vermuten, dass der maximal erreichbare Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol umso kleiner ist, je kleiner der Durchmesser der MOF-Poren ist. Diese sind in MIL-68(Ga) etwas kleiner als in MIL-68(In). In MOF-5 stimmt der diagonale Durchmesser der würfelförmigen Pore zwar mit dem Durchmesser der hexagonalen Kanäle in MIL-68(In) überein (20,2 Å), jedoch ist die Öffnung der Pore deutlich kleiner (13,9 Å).

Der Grundzustand von festem Perfluorazobenzol besteht ebenfalls aus einer Mischung beider Isomere. Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung ist jedoch nicht möglich, da hier keine Isomerisierung ausgelöst und somit die Extinktion für 100 % eines der beiden Isomere nicht bestimmt werden kann. Packungseffekte im Kristall scheinen die Isomerisierung zu verhindern. Der Vergleich mit dem in der Literatur^[50] bestimmten maximalen Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol (37 %) in Lösung ist nicht sinnvoll, da hier eine deutlich kürzere Wellenlänge verwendet wurde ($\lambda = 450$ nm) und der Anteil durch die Belichtung mit grünem Licht möglicherweise gesteigert werden kann.

Der Grundzustand zeigt ebenfalls den größten Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol in *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**) (45%). In *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) ist er mit geschätzten 20% deutlich geringer und nimmt über *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**) (13%) bis hin zu *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) (0%) immer weiter ab. An *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (**10**) konnten keine Schaltexperimente durchgeführt werden, jedoch konnte auch hier der Grundzustand als 100% *trans-pF*-AZB charakterisiert werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass vor allem der sterische Anspruch des *cis*-Isomers im Vergleich zum *trans*-Isomer den Grund für die zunehmende Stabilität von *trans*-Perfluorazobenzol bei kleineren Poren darstellt. In Tabelle 2.18 ist ein Überblick über das photochrome Verhalten aller Verbindungen gegeben.

Tab. 2.18: Übersicht der Zusammensetzung des Grundzustands und der maximal erhaltenen Anteile an *trans*- und *cis-pF*-AZB eingelagert in verschiedenen MOFs, als reiner Feststoff sowie in Lösung.

	<i>trans-pF</i> -AZB (GZ) / %	<i>trans-pF</i> -AZB (max.) / %	<i>cis-pF</i> -AZB (max.) / %
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(In) (7)	55	100	79
<i>pF</i> -AZB@MOF-5 (6)	80	100	50
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (8)	87	100	40
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Al) (9)	100	100	Bestimmung nicht mögl.
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (10)	100	100	nicht gemessen
<i>pF</i> -AZB (fest)	<i>trans</i> / <i>cis</i>	Bestimmung nicht mögl.	Bestimmung nicht mögl.
<i>pF</i> -AZB (Lösung) ^[50]	-	-	37 ($\lambda = 450$ nm)

Einen zusätzlichen Beleg dafür, dass hauptsächlich die Größe der MOF-Poren für das photochemische Verhalten verantwortlich ist, liefert die Betrachtung der O-H-Valenzschwingung in MIL-53 und MIL-68. Wie im Fall der Systeme mit Azobenzol als Gastmolekül zeigt sich kein Einfluss durch einen in den Poren ablaufenden Schaltvorgang und die Schwingungen bleiben davon unverändert.

Die O-H-Valenzschwingung liegt in *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) bei 3697 cm^{-1} und weist eine leichte Schulter bei 3707 cm^{-1} auf. Diese kann vermutlich der offenen Form MIL-53(Al) *ht* zugeordnet werden, wobei die genaue Lage zwischen 3708 und 3702 cm^{-1} ^[108] durch den Atmungseffekt und die sich ändernden Winkel im Gerüst beeinflusst wird. Im Vergleich zu dieser Schulter, die als Referenz für die freie O-H-Valenzschwingung angesehen wird, findet somit durch Einlagerung von Perfluorazobenzol eine Verschiebung um -10 cm^{-1} statt. Im Fall von *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**) findet ebenfalls eine Verschiebung um -10 cm^{-1} statt (3658 cm^{-1}). Zusätzlich ist eine zweite Bande zu sehen, die um nur -3 cm^{-1} auf 3665 cm^{-1} verschoben ist. Es scheinen nicht alle O-H-Gruppen gleiche Wechselwirkungen zu den Gastmolekülen aufzuweisen. Eine etwas größere Verschiebung wird in *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**) gefunden: Sie liegt um -16 cm^{-1} verschoben bei 3649 cm^{-1} . Die Verschiebung der O-H-Valenzschwingung in *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (**10**) kann nicht eindeutig angegeben werden, da die untersuchte Substanz nicht phasenrein ist und mehrere Signale bei 3665 cm^{-1} (schärfer, -3 cm^{-1}) und 3644 cm^{-1} (schwach, breiter, -24 cm^{-1}) gefunden wurden. Da als Nebenphase im *Le Bail*-Fit aber die geschlossene Form MIL-53(Ga) *lt* ausgemacht werden konnte, ist die Verbindung möglicherweise nicht komplett wasserfrei. Das breitere, schwache Signal könnte durch Wasserstoffbrückenbindungen zu eingelagertem Restwasser hervorgerufen sein und wird bei der Interpretation vernachlässigt. Die Verschiebung der O-H-Valenzschwingung durch die Einlagerung von Perfluorazobenzol würde dementsprechend -3 cm^{-1} ausmachen. In AZB@MIL-53(Ga) (**5**) betrug sie -45 cm^{-1} .

Insgesamt lässt sich sagen, dass geringere Verschiebungen der O-H-Valenzschwingungen beobachtet werden als in den entsprechenden Systemen mit nicht fluoriertem Azobenzol. Dies deutet auf schwächere Wechselwirkungen hin, die nicht abhängig von der genauen Ausrichtung der Gastmoleküle in den Kanälen sind und dabei durch Isomerisierung im Poreninneren unbeeinflusst bleiben.

2.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Um die Strukturen der beschriebenen Systeme mit Perfluorazobenzol als Gastmolekül aufklären zu können, sollten auch an diesen Substanzen hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und unter Kühlung aufgenommen werden. Für diese Messungen kommen vor allem die Verbindungen *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**), *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**), *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) und *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (**10**) in Frage, da wie bereits für AZB@MOF-5 (**1**) beschrieben ein Erfolg der Strukturlösung mit MOF-5 als Wirtsmaterial aufgrund der hohen Symmetrie des MOFs und der daraus folgenden starken Fehlordnung der Gastmoleküle unwahrscheinlich ist.

Bei der Messung von *pF*-AZB@MIL-68(In) (**8**) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**9**) an der Beamline *BM01B/ESRF* stellte sich jedoch mit Hochauflösung heraus, dass die Diffraktogramme dieser Substanzen eine größere Halbwertsbreite als in den Messungen der entsprechenden MOFs mit Azobenzol als Gastmolekül aufwiesen. Dies könnte einerseits durch die höhere Sublimationstemperatur bei der Gasphasenbeladung mit Perfluorazobenzol bedingt sein, stellt jedoch aufgrund der thermischen Stabilität der MOFs bis etwa 340 °C^[116] vermutlich nicht den Grund dar. Den Messungen ging jedoch eine längere Lagerung der synthetisierten Substanzen über etwa 2 Jahre voraus. Diese erfolgte in der Handschuhbox unter Argon. In der Literatur ist beschrieben, dass eine Zersetzung der aktivierten und somit vollständig von Gastmolekülen befreiten MOFs MIL-68(In) und MIL-68(Ga) nach einigen Wochen erfolgt.^[116] Möglicherweise findet dieser Prozess auch nach Einlagerung von Azobenzolen sehr langsam statt und resultiert so in einer etwas größeren Reflex-Halbwertsbreite, die mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie nur schlecht erkennbar ist.

Die Verbindung *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (**10**) zeigt im aufgenommenen Labor-Pulverdiffraktogramm zusätzliche Reflexe, so dass auf die Messung von Synchrotron-Diffraktogrammen zunächst verzichtet wurde.

Es wurden somit nur von *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und 120 K aufgenommen, um daran die Strukturlösung mit dem Programm *FOX*^[127] durchführen zu können.

***pF*-AZB@MOF-5 (6)**

Durch die Einlagerung von Perfluorazobenzol in MOF-5 wird eine stärkere Änderung der Reflexintensitäten im Vergleich zu AZB@MOF-5 beobachtet. Dieses System wurde bereits im Rahmen der zu diesem Thema verfassten Diplomarbeit^[118] Laborröntgenpulverdiffraktometrisch untersucht.

Die deutlicheren Änderungen der Reflexintensitäten sind auf die höhere Elektronendichte in den Poren von MOF-5 durch Fluorsubstitution anstelle der Wasserstoffsubstituenten in Azobenzol zurückzuführen. Der Vergleich der Diffraktogramme lässt gut die schrittweise Änderung der Intensitäten von MOF-5 über AZB@MOF-5 (**1**), *tF*-AZB@MOF-5 (**16**) bis hin zu *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) beobachten und ist in Abbildung 2.69 auf Seite 158 gezeigt.

Aufgrund der schlechten Datenqualität durch eine unzureichende Winkelkorrektur des gemessenen Labor-Pulverdiffraktogramms wurde auf einen *Le Bail*-Fit an diesem System verzichtet. Da weder eine probenbedingte Verschiebung der Reflexe noch das Auftreten von zusätzlichen Reflexen zu beobachten ist, kann trotzdem auf eine unveränderte Elementarzelle und Raumgruppe im Vergleich zu reinem MOF-5 geschlossen werden.

***pF*-AZB@MIL-68(In) (7) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (8)**

Aufgrund der für hochaufgelöste Synchrotron-Messungen nicht ausreichenden Kristallinität wurden von *pF*-AZB@MIL-68(In) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga) nur Labor-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Trotzdem wurden *Le Bail*-Fits an den Diffraktogrammen durchgeführt, um die erwartete Elementarzelle und Raumgruppe zu bestätigen. Die Ergebnisse sowie Gütefaktoren der Anpassung sind in Tabelle 2.19 zusammengefasst. Die *Le Bail*-Fits sind im Anhang in Abbildung 5.39 und 5.40 gezeigt. Die Elementarzelle von *pF*-AZB@MIL-68(In) (7) stimmt gut mit den Erwartungen überein, während sich bei der Elementarzelle von *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (8) eine im Vergleich zur Elementarzelle von AZB@MIL-68(Ga) etwas zu kleine b-Achse ergibt und dementsprechend auch das Volumen um etwa 17 \AA^3 kleiner ist als erwartet. Diese Abweichung beträgt allerdings in Bezug auf das große Gesamtvolumen der Elementarzelle nur etwa 0,3 % und ist somit vermutlich durch die schlechte Datenqualität im Vergleich zur Synchrotron-Diffraktion bedingt.

In zukünftigen Untersuchungen sind sicherlich beide Verbindungen für eine Strukturlösung interessant, bei der jedoch das im Grundzustand vorliegende Gemisch beider Isomere berücksichtigt werden müsste.

Tab. 2.19: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von *pF*-AZB@MIL-68(In) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga).

<i>pF</i> -AZB@MIL-68(In) (7) und <i>pF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (8)		
Formeleinheit	<i>pF</i> -AZB _x @In(OH)(BDC)	<i>pF</i> -AZB _x @Ga(OH)(BDC)
T / K		298
RG (Nr.), Z		<i>Cmcm</i> (63), 12
a / Å	21,854(3)	21,292(2)
b / Å	37,376(6)	36,175(4)
c / Å	7,2189(6)	6,7507(6)
V / Å ³	5897(1)	5200(1)
R_P / wR_P	0,0582 / 0,0787	0,0508 / 0,0703
GOF	1,07	1,59

***pF*-AZB@MIL-53(Al) (9)**

Die am *ESRF* erhaltenen hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und 120 K wurden indiziert und die erhaltenen Elementarzellen mittels *Le Bail*-Fit verfeinert. Da sich herausstellte, dass in der Probe von *pF*-AZB@MIL-53(Al) noch Reste von Perfluorazobenzol sowie eine zweite nicht genauer definierbare Phase vorlagen, wurden diese Regionen nicht in der Verfeinerung berücksichtigt. In einer späteren Synthese gelang jedoch auch eine phasenreine Synthese der Substanz, was mittels *Le Bail*-Fit an dem aufgenommenen Labor-Pulverdiffraktogramm belegt werden konnte. Die Ergebnisse der beiden Anpassungen der Raumtemperatur-Messungen sind in der 2. (Hochauflösung) und 3. Spalte (Labor-Diffraktogramm) von Tabelle 2.20 zusammengefasst. Die leicht abweichenden Zellparameter deuten darauf hin, dass der eingelagerte Anteil an Perfluorazobenzol möglicherweise leicht durch die Synthesebedingungen beeinflusst wird und somit im Fall des flexiblen MIL-53(Al) ein geringer Einfluss dieses Verhältnisses auf die Elementarzelle besteht. Aus den bei tiefen Temperaturen erhaltenen Daten gelang die Strukturlösung mit *FOX*^[127], so dass die Zellparameter und Gütefaktoren der anschließend durchgeführten Rietveldverfeinerung ebenfalls in Tabelle 2.20 zu finden sind. Die *Le Bail*-Fits befinden sich im Anhang in Abbildung 5.41 und 5.42. Die Rietveldverfeinerung ist in Abbildung 5.43 gezeigt.

Im Unterschied zu AZB@MIL-53(Al) (4) wurde in *pF*-AZB@MIL-53(Al) die Raumgruppe *Imma* (Nr. 74) gefunden. Zu tiefen Temperaturen hin wurde keine Phasenumwandlung beobachtet. Wie bereits beschrieben wird diese Raumgruppe sowohl im unbeladenen MOF MIL-53(Al) *ht*^[107] als auch mit verschiedenen Gastmolekülen^[135] gefunden.

Auch in dieser Substanz zeigt sich beim Vergleich der Zellparameter ein temperaturabhängiger Atmungseffekt. Während die b-Achse beim Abkühlen eine Verlängerung um etwa 0,22 Å zeigt, verkürzt sich die c-Achse gleichzeitig um etwa 0,33 Å. Die parallel zu den Kanälen verlaufende a-Achse bleibt nahezu unverändert. Analog zur Beobachtung in AZB@MIL-53(Al) (4) findet also bei Verringerung der Temperatur ein „Zusammenziehen“ der Rauten in Richtung der geschlossenen Form statt.

Die Strukturlösung gelang mit *FOX*^[127] unter Vorgabe der Atomlagen des MOF-Gerüsts von MIL-53(Al) *ht*^[107] und einem Molekül *trans*-Perfluorazobenzol. Die Besetzung des Gastmoleküls wurde dabei zunächst auf einen Wert von 0,125 festgesetzt, da die Raumgruppe *Imma* die doppelte Zähligkeit der allgemeinen Lage im Vergleich zur Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) in AZB@MIL-53(Al) (4) aufweist. In AZB@MIL-53(Al) betrug die Besetzung von Azobenzol 0,24. Die mit dem

vorläufigen Strukturmodell durchgeführte Rietveldverfeinerung konvergierte unter Freigabe aller gewünschten Atomlageparameter stabil. Entsprechend der molekularen Struktur von *trans*-Perfluorazobenzol^[51] und des Gerüsts von MIL-53(Al) *ht*^[107] wurden Bindungslängen, -winkel und planare Gruppen von Atomen mittels *soft constraints* vorgegeben. Einige Atomlage-Parameter des Terephthalat-Anions wurden zur Sicherstellung der richtigen Geometrie nicht freigegeben. Dieses Vorgehen war notwendig, da der Benzolring aus nur zwei kristallografisch unterschiedlichen Kohlenstoff-Atomen (*C1x* und *C2x*) besteht, und das Einfügen einer planaren Gruppe in der Rietveldverfeinerung somit nicht ausreichend ist, um die Planarität des gesamten Benzolrings sicherzustellen. Die Gütefaktoren betragen am Ende der Verfeinerung $R_P = 0,0858$, $wR_P = 0,1082$ und $R_B = 0,0729$. Die Atomlagen und -besetzungen sowie isotrope thermische Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 5.13 aufgeführt. Die Besetzung von Perfluorazobenzol wurde in der Rietveldverfeinerung freigegeben.

Tab. 2.20: Kristallografische Daten und Ergebnisse der *Le Bail*-Fits (Raumtemperatur) und der Rietveldverfeinerung (120 K) von *pF*-AZB@MIL-53(Al).

<i>pF</i> -AZB _{0,34} @MIL-53(Al) (9)			
a: <i>Le Bail</i> -Fit, b: Rietveldverfeinerung			
Formeleinheit	<i>pF</i> -AZB _{0,34} @Al(OH)(BDC)		
T / K	298 ^a		120 ^b
RG (Nr.), Z	<i>Imma</i> (74), 4		
allgemeine Lage	<i>16j</i>		
a / Å	6,6333(2)	6,6302(5)	6,6273(2)
b / Å	16,5436(9)	16,576(2)	16,7676(6)
c / Å	13,159(1)	13,121(2)	12,8306(5)
V / Å ³	1444,0(1)	1442,1(3)	1425,79(8)
R_P / wR_P	0,0996 / 0,1223	0,0678 / 0,0895	0,0858 / 0,1082
R_B ^b			0,0729
GOF ^a / χ^2 ^b	1,38	0,97	2,471
Gerät	<i>BM01B/ESRF</i>	<i>STOE StadiP</i>	<i>BM01B/ESRF</i>
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	ja	-	ja
Anzahl AZB-Lagen ^b			1

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tab. 2.20: Kristallografische Daten, *Le Bail*-Fits und Rietveldverfeinerung von *pF*-AZB@MIL-53(Al) – Fortsetzung.

<i>pF</i> -AZB _{0,34} @MIL-53(Al) (9)			
a: <i>Le Bail</i> -Fit, b: Rietveldverfeinerung			
Besetzung AZB ^b	0,09		
Datenpunkte ^b	11665		
Parameter ^b	119		
<i>constraints</i> ^b	Besetzung <i>pF</i> -AZB		
	U _{iso} (MIL-53(Al))		
	U _{iso} (<i>pF</i> -AZB)		
<i>soft constraints</i> ^b	92 (gesamt)		
	34 (Bindungslängen)		
	29 (Winkel)		
	29 (planare Gruppen)		
Untergrundfunktion ^b	lineare Interpolation (19)		
(Parameter)			
Messbereich (2θ) / °	0,501 - 35,496	4,000 - 80,690	0,501 - 35,496
<i>excluded regions</i> (2θ) / °	0,5 - 2,5	-	0,501 - 2,400
	3,0 - 3,2		2,946 - 3,159
	3,8 - 4,1		3,753 - 4,197
	4,6 - 4,75		4,584 - 4,716
	5,25 - 5,4		5,325 - 5,451
	16,4 - 16,6		9,840 - 9,927
			10,002 - 10,119

Die Verbindung *pF*-AZB@MIL-53(Al) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Imma* (Nr. 74) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen $a = 6,6273(2) \text{ \AA}$, $b = 16,7676(6) \text{ \AA}$ und $c = 12,8306(5) \text{ \AA}$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 1425,79(8) \text{ \AA}^3$ (120 K). Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 2.45 gezeigt und enthält ein Aluminium-Kation (Wyckoff-Position $4d$), ein Hydroxid-Anion ($4e$) und ein Viertel des Terephthalat-Anions ($8h$ und $16j$). Weiterhin befindet sich ein Molekül Perfluorazobenzol auf der allgemeinen Lage $16j$, dessen Atome eine Besetzung von ungefähr 0,09 haben. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung einer Formeleinheit zu *pF*-AZB_{0,34}@MIL-53(Al). Diese ermittelte Zusammensetzung lässt sich

nicht mit der aus den Elementaranalysen vergleichen, da in den elementaranalytischen Untersuchungen an pF -AZB@MIL-53(Al) keine verlässlichen Ergebnisse erhalten wurden. Im Vergleich zur Zusammensetzung $AZB_{0,49}$ @MIL-53(Al) (4) erscheint die Zusammensetzung pF -AZB $_{0,34}$ @MIL-53(Al) jedoch plausibel, da das Gastmolekül aufgrund der Fluorsubstituenten einen größeren Raumanpruch hat. Trotzdem ist in AZB @MIL-53(Al) (4) insgesamt ein größeres Volumen an Gastmolekülen enthalten: Ein Molekül Azobenzol nimmt ein Volumen von $993,32 \text{ \AA}^3/4^{[31]} \approx 248 \text{ \AA}^3$ ein. Somit ergibt sich ein Gesamtvolumen der Gastmoleküle pro Formeleinheit von $0,49 \cdot 248 \text{ \AA}^3 \approx 122 \text{ \AA}^3$ in AZB @MIL-53(Al) (4). Im Fall von Perfluorazobenzol beträgt das Volumen pro Perfluorazobenzol-Molekül $1170,3 \text{ \AA}^3/4^{[51]} \approx 293 \text{ \AA}^3$, insgesamt werden in pF -AZB@MIL-53(Al) (9) $0,34 \cdot 293 \text{ \AA}^3 \approx 99 \text{ \AA}^3$ pro Formeleinheit durch die Gastmoleküle eingenommen. Perfluorazobenzol scheint somit in den Kanälen von MIL-53(Al) weniger dicht gepackt vorzuliegen. Diese Tatsache könnte den Grund dafür darstellen, dass hier die $trans \rightarrow cis$ -Isomerisierung der Gastmoleküle möglich ist im Unterschied zu AZB @MIL-53(Al) (4), wo kein Schalten der eingelagerten Azobenzol-Moleküle gefunden wurde.

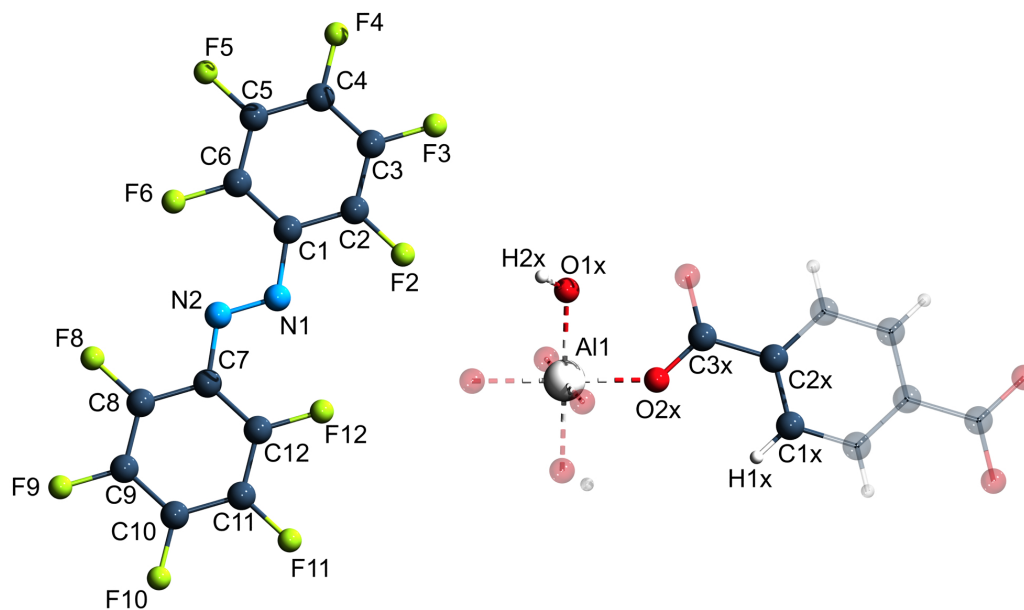


Abb. 2.45: Asymmetrische Einheit von pF -AZB@MIL-53(Al) mit Atomnummerierungen. Die Koordinationssphäre des Aluminium-Kations und das Terephthalat-Anion wurden transparent vervollständigt.

Die Koordinationssphäre des Aluminium-Kations ist ein beinahe idealer Oktaeder: Es finden sich Bindungslängen von 1,846(4) Å ($Al1-O1x$) und 1,8529(9) Å ($Al1-O2x$), die Winkel im Oktaeder betragen $88,62(4)^\circ$ ($O2x-Al1-O2x$) und $88,97(2)^\circ$ ($O1x-Al1-O2x$). Die weiteren Bindungslängen und -winkel sowie planare Gruppen von Atomen wurden in der Rietveldverfeinerung wie bereits beschrieben mittels *soft constraints* vorgegeben und entsprechen daher den Erwartungen.

In Abbildung 2.46 (links) ist der Blick auf die Elementarzelle von pF -AZB@MIL-53(Al) entlang der kristallografischen a-Achse gezeigt. Dabei wurden zur besseren Übersicht nicht alle kristallografisch identischen Perfluorazobenzol-Lagen eingezeichnet. Es lässt sich die aus AZB@MIL-53(Al) (4) bekannte parallele Ausrichtung der Gastmoleküle zum Verlauf der Kanäle erkennen. In Abbildung 2.46 (rechts) ist eine vergrößerte Ansicht eines Kanals gezeigt. Die Ebene der Perfluorazobenzol-Moleküle ist nur leicht um etwa 8° zur Kanal-Wand verkippt. Der durchschnittliche Abstand zwischen der Porenwand und dem Perfluorazobenzol-Molekül (als Messpunkt wurde der Schwerpunkt des Moleküls gewählt) beträgt 3,35 Å. Auf Grund der in Rietveldverfeinerungen normalerweise zu klein bestimmten Fehlerwerte werden diese hier vernachlässigt und alle Abstände gerundet angegeben. Der kürzeste Atomabstand zwischen Perfluorazobenzol und dem Terephthalat-Anion wird zwischen $H1x$ und $F11$ gefunden und beträgt 2,95 Å. Er ist somit zwar kürzer als der Abstand zum Schwerpunkt des Moleküls, aber immer noch deutlich größer als die Summe der *van der Waals*-Radien von Fluor und Wasserstoff ($1,10 + 1,46$ Å^[103]), so dass hier kaum F-H-Wechselwirkungen vorliegen sollten.

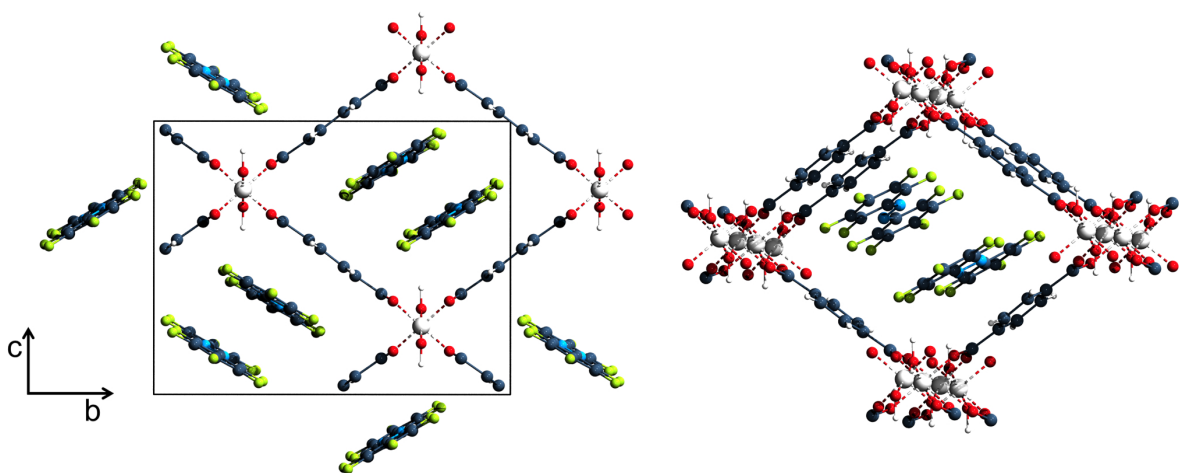


Abb. 2.46: Links: Elementarzelle von pF -AZB@MIL-53(Al) entlang der kristallografischen a-Achse; rechts: vergrößerte Ansicht eines Kanals ungefähr entlang der kristallografischen a-Achse.

Der kürzeste C-C-Abstand zwischen Perfluorazobenzol und Gerüst beträgt $3,20 \text{ \AA}$ ($C1x-C11$). Zum Vergleich: In $AZB@MIL-53(Al)$ (4) beträgt der kürzeste entsprechende C-C-Abstand $3,49 \text{ \AA}$. Unter Berücksichtigung, dass nicht alle kristallografisch äquivalenten Perfluorazobenzol-Lagen gleichzeitig besetzt sein können, beginnen die C-C-Abstände zwischen zwei benachbarten Perfluorazobenzol-Molekülen bei $3,22 \text{ \AA}$ ($C6(-x, y, z)-C5(0,5+x, 1,5-y, 1,5-z)$). Der entsprechende C-N-Abstand beträgt $3,28 \text{ \AA}$ ($C5-N1$). Es sind somit $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen sowohl zwischen Gastmolekülen und Porenwand als auch zwischen den Gastmolekülen untereinander wahrscheinlich.

In Abbildung 2.47 ist die Fehlordnung der Gastmoleküle gezeigt. Innerhalb eines Kanals ist nur die gleichzeitige Besetzung von zwei gegenüberliegenden Lagen möglich (Abbildung 2.47 (links): rot, violett, grün oder türkis). Die gleichzeitige Besetzung einer der benachbarten Lagen (Abbildung 2.47 (links): hellgrau) ist aufgrund zu geringer Atomabstände nicht möglich.

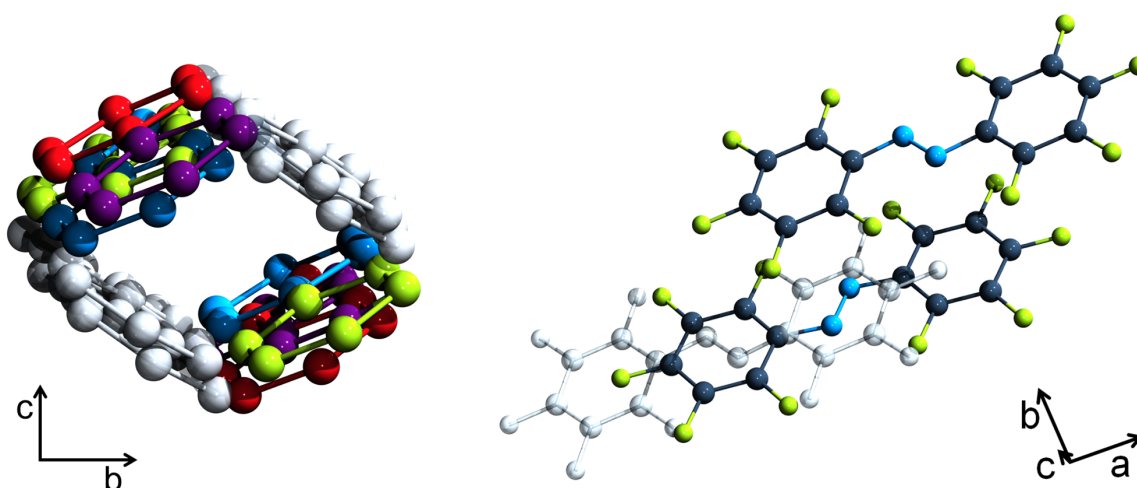


Abb. 2.47: Fehlordnung der Gastmoleküle in pF - $AZB@MIL-53(Al)$; links: Fehlordnung innerhalb eines rautenförmigen Kanals; zur besseren Übersicht sind die Fluoratome nicht gezeichnet. Gleiche Farben stellen Lagen dar, deren gleichzeitige Besetzung möglich ist; rechts: Blick auf zwei Lagen von Perfluorazobenzol, deren gleichzeitige Besetzung möglich ist; grau eingezeichnet ist eine weitere kristallografisch äquivalente Lage, bei der es zu einer ungünstigen Staffelung der aromatischen Ringe kommt.

Die unterschiedlichen Lagen der Gastmoleküle, die gleichzeitig besetzt sein können, zeigen längs gegeneinander eine Verschiebung um $3,17 \text{ \AA}$ parallel zur kristallografischen a -Achse. Sie wird in Abbildung 2.47 (rechts) ersichtlich. In $AZB@MIL-53(Al)$ (4) beträgt diese $3,35 \text{ \AA}$. Im Vergleich zur Struktur von $AZB@MIL-53(Al)$ (4) gibt es zusätzliche durch Symmetrie erzeugte Lagen. Diese liegen gestaffelt zu den bereits beschriebenen

Lagen praktisch ohne Verschiebung entlang der a-Achse. Eine davon ist in Abbildung 2.47 (rechts) hellgrau eingezeichnet. Es liegen somit entweder wie in AZB@MIL-53(Al) die Azo-Funktion des einen Moleküls und der fluorierte Benzolring des benachbarten Moleküls gestaffelt übereinander (farbig in Abbildung 2.47 (rechts)) oder die beiden fluorierten Benzolringe der Moleküle liegen gestaffelt übereinander (obere farbige Lage und hellgrau gezeichnete Lage in Abbildung 2.47 (rechts)). Diese Ausrichtung erscheint zur Ausbildung attraktiver $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen eher unwahrscheinlich.^[138] In dieser Besetzung wird jedoch der oben genannte kurze C-C-Abstand von 3,22 Å gefunden. Der kürzeste C-C-Abstand zwischen zwei benachbarten Perfluorazobenzol-Molekülen beträgt somit vermutlich eher 3,44 Å ($C1(x, y, z)$ - $C5(0,5+x, 1,5-y, 1,5-z)$) und liegt damit in dem Bereich, der auch in AZB@MIL-53(Al) (4) gefunden wird: 3,34 Å.

Die Verschiebung der Benzolringe von Perfluorazobenzol parallel zur a-Achse in Bezug auf den Benzolring des parallel ausgerichteten Terephthalat-Anions (Abbildung 2.48, links) ist mit etwa 1,39 Å zum einen Benzolring und 1,53 Å zum anderen Benzolring (nicht gezeigte symmetrie-äquivalente Lage) in etwa halb so groß wie in AZB@MIL-53(Al) (3,09 Å). Eine kleinere Verschiebung, als sie in AZB@MIL-53(Al) gefunden wurde, ist plausibel, als dass Benzol und Hexafluorbenzol entgegengesetzte Quadrupolmomente aufweisen und somit die Staffelnung ihrer aromatischen Ringe direkt übereinander, ohne Verschiebung längs gegeneinander, günstig ist (*stacked*).^[139] Der Einfluss der weiteren Substituenten in der Struktur von *pF*-AZB@MIL-53(Al) (Azo-Funktion, Carboxylat-Funktion) kann nicht genau eingeschätzt werden, kann aber für die leichte Verschiebung der Benzolringe gegeneinander (*offset stacked*^[139]) anstelle einer genauen Staffelnung übereinander verantwortlich sein.

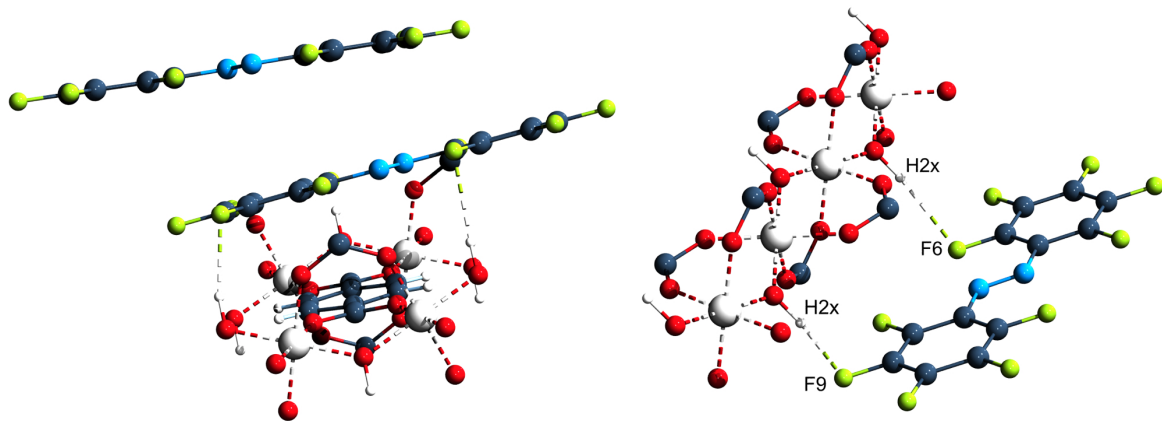


Abb. 2.48: O-H \cdots F-Wechselwirkungen zwischen Perfluorazobenzol und MOF-Gerüst in *pF*-AZB@MIL-53(Al).

Die beschriebenen $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen scheinen sich auch in den gemessenen IR-Spektren bemerkbar zu machen. Es wird eine Verschiebung der C=C-Valenzschwingung um 7 cm^{-1} von 1506 cm^{-1} im unbeladenen MIL-53(Al) *ht* auf 1513 cm^{-1} in *pF*-AZB@MIL-53(Al) beobachtet. In AZB@MIL-53(Al) (4) wurde die Schwingung bei 1509 cm^{-1} und somit um einen etwas geringeren Betrag verschoben beobachtet. Der Grund könnte in dem kürzeren Abstand zwischen Gastmolekülen und MOF-Gerüst in *pF*-AZB@MIL-53(Al) liegen ($3,20 \text{ \AA}$ anstelle von $3,49 \text{ \AA}$). Gleichzeitig sind die Abstände der Gastmoleküle untereinander in *pF*-AZB@MIL-53(Al) größer ($3,44 \text{ \AA}$ anstelle von $3,34 \text{ \AA}$). Die abstoßende Wirkung der Fluor-Substituenten untereinander kann möglicherweise den Grund für die Orientierung der Perfluorazobenzol-Moleküle näher zum Gerüst hin darstellen.

Das umgekehrte Quadrupolmoment, welches in Hexafluorbenzol gefunden wird,^[139] und ebenfalls bei nur fünf Fluor-Substituenten vorliegt,^[140] macht sich auch bei der Wechselwirkung der Hydroxid-Funktion mit den Gastmolekülen bemerkbar: Die O-H-Valenzschwingung zeigt in *pF*-AZB@MIL-53(Al) eine deutlich geringere Verschiebung als in AZB@MIL-53(Al) (4). Sie wird um -10 cm^{-1} verschoben bei 3697 cm^{-1} gefunden. In AZB@MIL-53(Al) wurde sie, ausgelöst durch O-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen, um -39 cm^{-1} verschoben. Wird die genaue Ausrichtung der O-H-Funktion in Bezug auf die Gastmoleküle betrachtet, wie es in Abbildung 2.48 (rechts, Seite 105) dargestellt ist, fällt jedoch auf, dass sich das Proton *H2x* eher zwischen *O1x* und *F9* als zwischen *O1x* und dem Benzolring befindet. Durch die Fluor-Substituenten (ohne Berücksichtigung des Einflusses der Azo-Funktion) wird das Quadrupolmoment senkrecht zur Molekülebene vergrößert, was mit einer Verringerung der Elektronendichte einhergeht.^[140] Diese befindet sich durch die große Elektronegativitäts-Differenz bei den Fluor-Substituenten und der aromatische Ring trägt eine positive Partialladung.^[139] Er stellt somit keinen Elektronendonator dar und die Wechselwirkung kann nur mit den negativ polarisierten Fluoratomen stattfinden.

Der Eindruck, dass das Proton der Hydroxid-Funktion in Richtung des Fluoratoms zeigt, wird auch durch die Abstände bestätigt. Der kürzeste O-H \cdots C-Abstand beträgt $2,81 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $2,65 \text{ \AA}$ in AZB@MIL-53(Al) (4). Der Abstand zwischen *H2x* und *F9* beträgt dagegen nur $2,13 \text{ \AA}$ und entsprechend zwischen *O1x* und *F9* $3,05 \text{ \AA}$. Der F-H-Abstand ist damit kürzer als die Summe der *van der Waals*-Radien ($1,10+1,46 \text{ \AA}$ ^[103]) und deutet auf Wechselwirkungen hin. In Systemen, in denen vergleichbare Wechselwirkungen beschrieben wurden, sind jedoch noch kürzere F-H-Abstände von $1,79$, $1,81$ ^[141], $1,84$ und $1,89 \text{ \AA}$ ^[142] beziehungsweise O-F-Abstände

von 2,67, 2,68^[141], 2,71 und 2,76 Å^[142] gefunden worden. Auch der Winkel $O1x-H2x-F9$ ist mit etwa 156° weiter von einer linearen Anordnung entfernt als in der Literatur (165^[142] - 176°^[141]). Der Abstand zwischen $H2x$ und $F6$ beträgt längere 2,53 Å. Er entspricht damit in etwa der Summe der *van der Waals*-Radien, so dass hier keine Wechselwirkungen vorliegen sollten.

Der vergleichsweise große F-H-Abstand in pF -AZB@MIL-53(Al) in Verbindung mit der geringen Tendenz von Fluor-Substituenten, als Protonen-Akzeptor zu fungieren,^[143] sorgt somit für nur schwache Wechselwirkungen zwischen der Hydroxid-Funktion des MOF-Gerüsts mit den Gastmolekülen. Damit übereinstimmend wird eine geringere Verschiebung der O-H-Valenzschwingung von -10 cm^{-1} durch O-H...F-Wechselwirkungen verglichen mit -39 cm^{-1} in AZB@MIL-53(Al) (4) gefunden.

In Abbildung 2.49 ist die raumerfüllende Darstellung von pF -AZB@MIL-53(Al) gezeigt. Insgesamt ist, wie aus Abbildung 2.47 deutlich wird, theoretisch die Besetzung jeder achten Lage von Perfluorazobenzol möglich. Dies ist in Abbildung 2.49 realisiert und entspricht einer dichten Packung von Gastmolekülen im Kanalinneren. Da die tatsächliche Formeleinheit jedoch nur pF -AZB_{0,34}@MIL-53(Al) anstelle der maximal denkbaren Zusammensetzung von pF -AZB_{0,5}@MIL-53(Al) beträgt, damit etwa nur jede elfte Lage besetzt ist, ist im Inneren der Pore Platz für die *trans*→*cis*-Isomerisierung gegeben. Dies entspricht der Beobachtung, dass durch Bestrahlung mit $\lambda = 532\text{ nm}$ ein Teil der Gastmoleküle ins *cis*-Isomer überführt werden konnte. Auch das IR-Spektrum bestätigt, dass nicht alle denkbaren Lagen besetzt sind, da neben dem Signal der um -10 cm^{-1} verschobenen O-H-Valenzschwingung auch die Bande der nicht verschobenen Schwingung als Schulter zu erkennen ist.

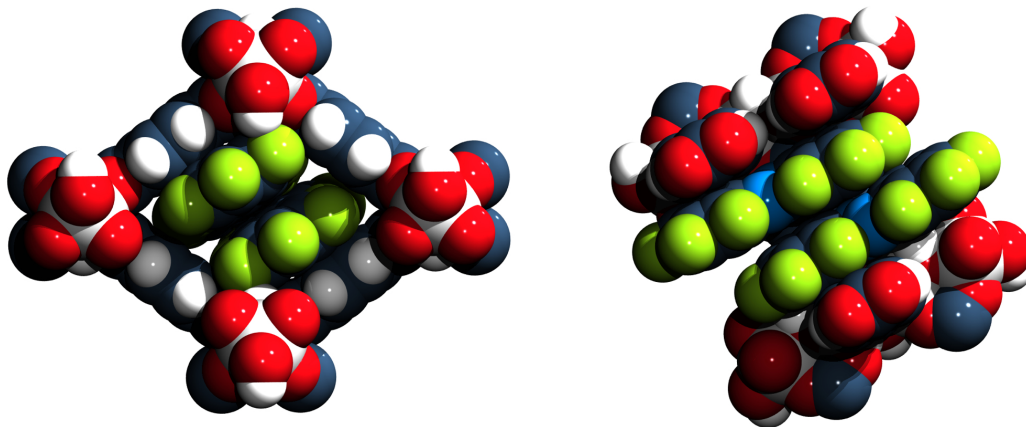


Abb. 2.49: Raumerfüllende Darstellung eines Kanals von pF -AZB@MIL-53(Al) entlang der kristallografischen a -Achse (links) und Blick seitlich in einen Kanal, bei dem die begrenzenden Terephthalat-Anionen nur zum Teil gezeichnet wurden (rechts).

***pF*-AZB@MIL-53(Ga) (10)**

Der *Le Bail*-Fit ist im Anhang in Abbildung 5.44 gezeigt. Im Unterschied zu MIL-53(Al) ist im Fall von MIL-53(Ga) eine erhöhte Stabilität der geschlossenen lösemittelfreien Form zu finden. Die Abgabe des eingeschlossenen Wassers aus MIL-53(Ga) *lt* erfolgt bei 60 °C und die gebildete wasserfreie geschlossene Form beginnt sich ab 220 °C in die lösemittelfreie offene Form umzuwandeln.^[108] Da *pF*-AZB@MIL-53(Ga) nicht in phasenreiner Form erhalten werden konnte, wurde die geschlossene lösemittelfreie Form von MIL-53(Ga) als zweite Phase im *Le Bail*-Fit eingelesen. Das Diffraktogramm von *pF*-AZB@MIL-53(Ga) ähnelt eher der offenen Form MIL-53(Ga) *ht*.

Die erhaltenen Zellparameter beider Phasen sind in Tabelle 2.21 aufgeführt. Im Vergleich zu den Daten der lösemittelfreien Formen MIL-53(Ga) *lt* und MIL-53(Ga) *ht*^[108] ist in beiden Fällen ein deutlicher Atmungseffekt des Gerüsts zu beobachten. Im Hinblick auf das Ziel einer phasenreinen Synthese sollten die Synthesebedingungen optimiert werden. Es ist einerseits eine langsamere Einlagerung von Perfluorazobenzol durch eine Verringerung der Sublimationstemperatur denkbar, andererseits könnte ein größerer Überschuss von Perfluorazobenzol eingesetzt werden.

Tab. 2.21: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fit von *pF*-AZB@MIL-53(Ga).

<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (10)		
Formeleinheit	<i>pF</i> -AZB _x @Ga(OH)(BDC)	
T / K	298	
RG (Nr.), Z	<i>Imma</i> (74), 4	<i>C2/c</i> (15), 4
a / Å	6,744(1)	19,50(1)
b / Å	17,113(3)	6,949(5)
c / Å	12,743(2)	6,714(5)
β / °	90	103,9(1)
V / Å ³	1471,1(5)	883,1(5)
R_P / wR_P	0,0806 / 0,1084	
GOF	1,24	

2.4 Octafluorazobenzol@MOF

2.4.1 Synthese

Durch Einlagerung von Octafluorazobenzol in MOF-5, MIL-68(In), MIL-68(Ga), MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) konnten die aufgelisteten Verbindungen synthetisiert werden. Die Untersuchung der Zusammensetzungen in Bezug auf das Verhältnis von Gastmolekülen zu einer Formeleinheit MOF mittels Elementaranalysen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

- *oF*-AZB_x@MOF-5 (**11**)
- *oF*-AZB_x@MIL-68(In) (**12**)
- *oF*-AZB_x@MIL-68(Ga) (**13**)
- *oF*-AZB_x@MIL-53(Al) (**14**)
- *oF*-AZB_x@MIL-53(Ga) (**15**)

Mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die erfolgreiche Einlagerung der Gastmoleküle sichergestellt und überprüft, ob der eingesetzte Überschuss an Octafluorazobenzol durch die Sublimation im Vakuum vollständig entfernt werden konnte. Erneut wurde eine Veränderung von Reflexintensitäten für *oF*-AZB@MOF-5 (**11**), *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (**13**) beobachtet. In den anderen beiden Verbindungen (*oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) und *oF*-AZB@MIL-53(Ga) (**15**)) fanden sich, entsprechend den Beobachtungen, die in den Verbindungen mit Azobenzol und Perfluorazobenzol gemacht wurden, zusätzlich auch Veränderungen der Reflexlagen.

2.4.2 Photochemisches Verhalten

Zum photochemischen Verhalten von Octafluorazobenzol finden sich in der Literatur keine Angaben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch die Eigenschaften von Perfluorazobenzol und Tetrafluorazobenzol, eingelagert in verschiedenen MOFs, untersucht. Unter der Auswahl der zur Verfügung stehenden Wellenlängen wurde für beide Gastmoleküle die Wellenlänge $\lambda = 532$ nm als optimal für die *trans*→*cis*-Isomerisierung gefunden. Für den umgekehrten Prozess lieferte die Belichtung mit $\lambda = 405$ nm die besten Resultate. Daher wurden zur Untersuchung des photochemischen Verhaltens von Octafluorazobenzol in den Verbindungen *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) und *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) ebenfalls diese beiden Wellenlängen verwendet. Die Auswahl fiel dabei auf diese zwei Systeme, da bei MIL-68(In) als Wirtsmaterial im Allgemeinen eine gute Schaltbarkeit der Gastmoleküle gefunden wurde. Im Fall von *oF*-AZB@MIL-53(Al) ist die Isomeren-Zusammensetzung des Grundzustands für eine Strukturlösung von Interesse. Das Verhalten der anderen synthetisierten Systeme sowie das Verhalten von reinem Octafluorazobenzol in Lösung und als Feststoff sind sicherlich für weitere Untersuchungen von Interesse. Auch die Fragestellung, ob eine thermische Rückumwandlung in Richtung des Grundzustands erfolgt, konnte bislang nicht untersucht werden.

***oF*-AZB@MOF-5 (11)**

Da das photochemische Verhalten von *oF*-AZB@MOF-5 bislang nicht untersucht werden konnte, wurde ein IR-Spektrum des Grundzustands aufgenommen. Es ist in Abbildung 2.50 (rot) gezeigt. Die Auswertung in Bezug auf das Verhältnis der beiden Isomere zueinander ist ohne weiteres nicht möglich, da in der Literatur keine schwingungsspektroskopischen Daten zu Octafluorazobenzol vorhanden sind. Die Zuordnung der Banden von *trans*- und *cis*-Octafluorazobenzol ist allerdings anhand der im nächsten Abschnitt beschriebenen Schaltversuche an *oF*-AZB@MIL-68(In) (12) möglich. Dem *trans*-Isomer kann im abgebildeten Ausschnitt die Bande bei 1283 cm^{-1} zugeordnet werden und dem *cis*-Isomer die Bande bei 1257 cm^{-1} . Zum Vergleich sind die IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) vor Belichtung sowie nach Belichtung mit grünem und blauem Licht gezeigt. Der optische Vergleich der Intensitäten ergibt, dass der Anteil von *cis*-Octafluorazobenzol im Grundzustand niedriger als im entsprechenden System mit MIL-68(In) zu sein scheint: Die Bande des *trans*-Isomers weist in *oF*-AZB@MOF-5 (rot) eine höhere und die des *cis*-Isomers eine niedrigere Intensität auf als in der grauen Kurve (62% *trans*-Octafluorazobenzol in *oF*-AZB@MIL-68(In) (12)). Der Vergleich zum IR-Spektrum von *oF*-AZB@MIL-68(In) nach Belichtung mit $\lambda = 405\text{ nm}$ (türkise Kurve) erweckt dagegen den Eindruck, dass hier der Anteil an *trans*-Octafluorazobenzol (88%) größer ist als in *oF*-AZB@MOF-5. Unter dem Vorbehalt, dass keine genaue Auswertung möglich ist, da Bandenintensitäten verglichen werden, die aus Messungen an verschiedenen KBr-Presslingen stammen, lässt sich abschätzen, dass der Anteil an *trans*-*oF*-AZB@MOF-5 im Grundzustand zwischen 62 und 88% liegt.

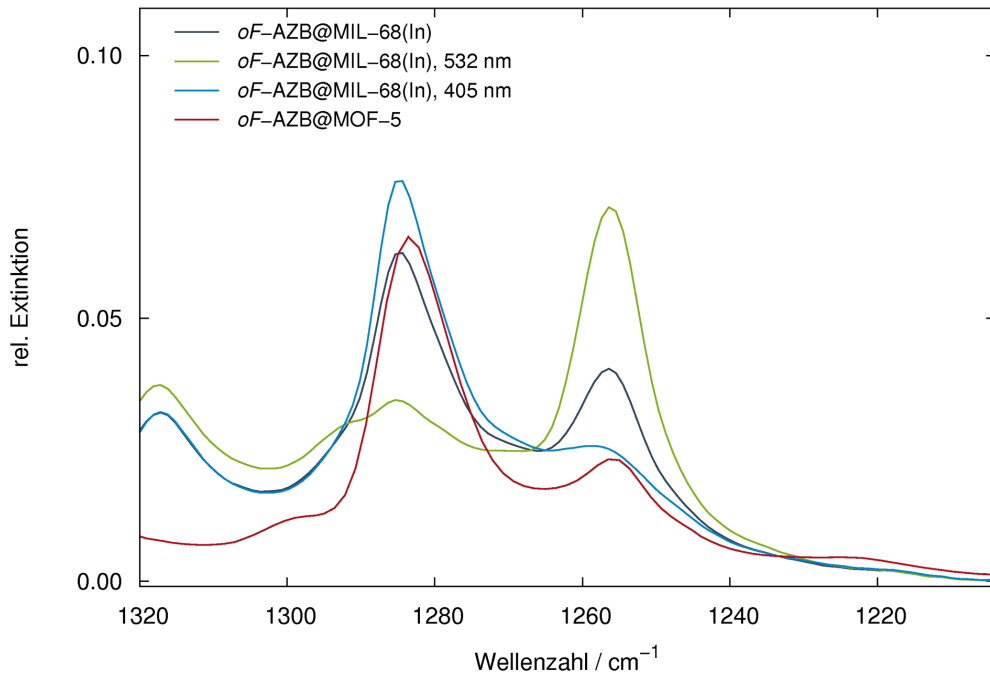


Abb. 2.50: IR-Spektrum von *oF*-AZB@MOF-5 (rot). Zum Vergleich sind zusätzlich die IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis) gezeigt. Die Bande bei 1283 cm^{-1} kann *trans*-Octafluorazobenzol und die bei 1257 cm^{-1} dem *cis*-Isomer zugeordnet werden.

***oF*-AZB@MIL-68(In) (12)**

In den IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) im Grundzustand, nach Belichtung mit $\lambda = 532$ nm und $\lambda = 405$ nm finden sich deutliche Änderungen der Intensitäten einiger Banden. Ein Ausschnitt ist in Abbildung 2.51 dargestellt. Durch Bestrahlung mit grünem Licht erfolgt eine Zunahme der Bandenintensitäten bei 1256, 951 und 714 cm^{-1} . Umgekehrt nehmen die Intensitäten dieser Banden durch Bestrahlung mit blauem Licht ab, und es zeigen sich Zunahmen der Intensitäten vor allem bei 1285, 1038 und 959 cm^{-1} . Der Grundzustand besteht aus einer Mischung der beiden Isomere. Auffällig ist, dass im Unterschied zu den bisher beschriebenen Systemen weder die Banden des *cis*- noch die des *trans*-Isomers komplett gelöscht werden können.

Für die Auswertung wurden die Intensitäten der Banden bei 1285 und 1256 cm^{-1} verwendet und die Extinktionen für jeweils 100 % der Isomere berechnet. Aus den Anteilen, die aus den zwei Banden berechnet wurden, konnte dann der Mittelwert gebildet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.22 zusammengefasst.

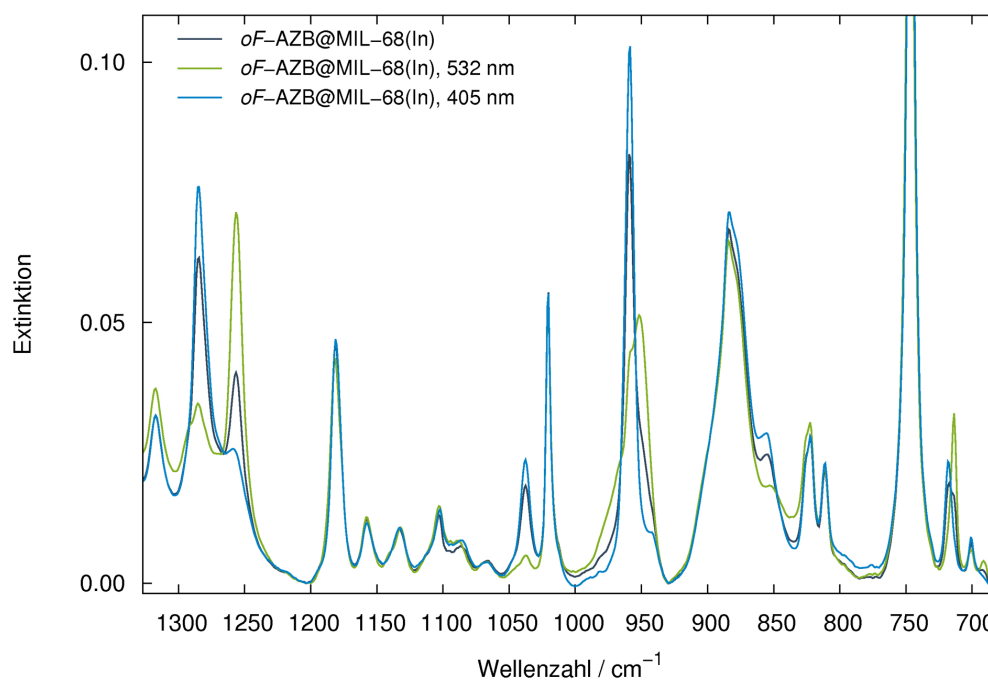


Abb. 2.51: IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

In der zweiten Spalte der Tabelle 2.22 sind die Anteile angegeben, die aus der Bande des *trans*-Isomers bei 1285 cm^{-1} berechnet wurden. Entsprechend finden sich daneben die Anteile, die sich aus der Bande des *cis*-Isomers (1256 cm^{-1}) ergaben. In der vierten Spalte ist aus dem Anteil an *cis*-Octafluorazobenzol der Anteil an *trans*-Isomer (Differenz zu 100) angegeben und in den letzten beiden Spalten finden sich die gemittelten Werte. Der Grundzustand besteht aus 62 % *trans*-Octafluorazobenzol. Durch Bestrahlung mit blauem Licht konnte dieser Anteil auf 88 % gesteigert werden, es wurde jedoch keine vollständige Umwandlung erzielt. Durch Bestrahlung mit grünem Licht wurden 90 % *cis*-Octafluorazobenzol nach 30 Minuten erhalten, eine Belichtung mit zusätzlichen 15 Minuten ergab keine weitere Erhöhung. Bei einer zweiten Belichtung zeigte sich zwar, dass die Banden des *cis*-Isomers wiederhergestellt wurden. Allerdings wurden in dieser Belichtung nur 83 % *cis*-Octafluorazobenzol erhalten. Bei dieser Bestrahlung mit $\lambda = 532\text{ nm}$ wurde der KBr-Pressling vermutlich nicht richtig getroffen. Insgesamt betrachtet konnte eine gute Schaltbarkeit der Gastmoleküle gezeigt werden. Es sollte jedoch eine neue Messung an diesem System über mehrere Zyklen erfolgen, um die Reversibilität zu untersuchen. Weiterhin war der verwendete Pressling nicht durchgängig transparent, und der maximale Anteil der Isomere lässt sich bei einer besseren Präparation eventuell weiter steigern.

Tab. 2.22: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *oF*-AZB@MIL-68(In) mit Angabe der Belichtungszeiten und der zur Auswertung verwendeten Banden.

	<i>trans-oF</i> -AZB (1285 cm^{-1}) / %	<i>cis-oF</i> -AZB (1256 cm^{-1}) / %	<i>trans-oF</i> -AZB (1256 cm^{-1}) / %	<i>trans-oF</i> -AZB \emptyset / %	<i>cis-oF</i> -AZB \emptyset / %
GZ	62	38	62	62	38
532 nm (15 min)	13	88	12	13	87
532 nm (30 min)	11	90	10	11	89
532 nm (45 min)	10	90	10	10	90
405 nm	88	12	88	88	12
532 nm (39 min)	23	80	20	22	78
532 nm (54 min)	16	83	17	17	83

***oF*-AZB@MIL-68(Ga) (13)**

Das Schaltverhalten von *oF*-AZB@MIL-68(Ga) konnte bislang nicht untersucht werden. Statt dessen wurde ein IR-Spektrum ohne Belichtung aufgenommen, um die Zusammensetzung des Grundzustands ungefähr charakterisieren zu können. Ein Ausschnitt des IR-Spektrums ist in Abbildung 2.52 gezeigt. Zum Vergleich der Bandenintensitäten der beiden Isomere sind zusätzlich die IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) (12) gezeigt, sowohl vor Belichtung als auch nach Belichtung mit $\lambda = 532$ und $\lambda = 405$ nm. Die Bande bei 1283 cm^{-1} ist dabei *trans*-Octafluorazobenzol zuzuordnen und die benachbarte Bande bei 1257 cm^{-1} dem *cis*-Isomer. Der Vergleich mit dem Grundzustand von *oF*-AZB@MIL-68(In) (62% *trans*-*oF*-AZB) zeigt, dass der Grundzustand von *oF*-AZB@MIL-68(Ga) mehr in Richtung des *trans*-Isomers verschoben zu sein scheint. Die Bande des *trans*-Isomers weist eine höhere Intensität als in *oF*-AZB@MIL-68(In) auf und die des *cis*-Isomers im Vergleich eine geringere. Im Vergleich zum IR-Spektrum von *oF*-AZB@MIL-68(In) nach *cis*→*trans*-Isomerisierung (türkis, 405 nm, 88% *trans*-*oF*-AZB) scheint der Anteil des *trans*-Isomers geringer zu sein, so dass er zwischen 62 und 88% liegen muss.

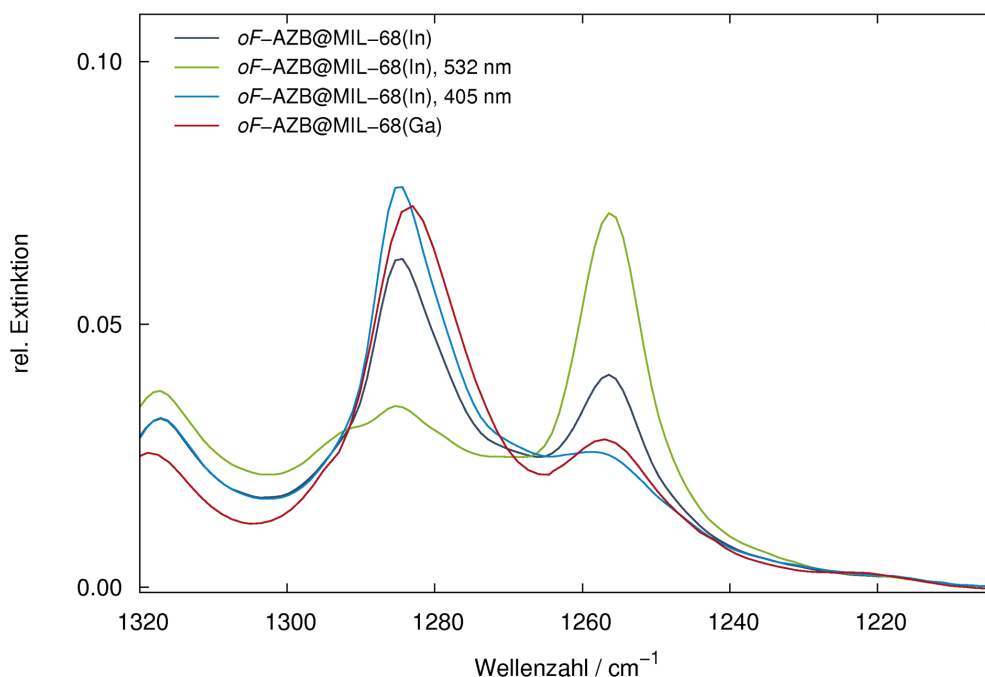


Abb. 2.52: IR-Spektrum von *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (rot). Zum Vergleich sind zusätzlich die IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis) gezeigt.

***oF*-AZB@MIL-53(Al) (14)**

Auch in *oF*-AZB@MIL-53(Al) konnte durch Belichtung mit grünem und blauem Licht die Umwandlung der Isomere ineinander ausgelöst werden. Die Zunahmen der Banden nach Bestrahlung mit grünem Licht stimmen gut mit den in *oF*-AZB@MIL-68(In) (13) beobachteten Änderungen überein. Der Ausschnitt aus den IR-Spektren ist in Abbildung 2.53 gezeigt. Es nehmen die Banden bei 1256 und 960 cm^{-1} an Intensität zu. Ihre Abnahme erfolgt durch Bestrahlung mit blauem Licht und gleichzeitig nehmen die Bandenintensitäten bei 1282 und 1181 cm^{-1} zu. Dabei scheinen die Intensitäten der Banden des *cis*-Isomers vollständig ausgelöscht zu werden. Dieser Zustand wird für die Auswertung als 100% *trans*-Octafluorazobenzol angenommen. Es wurde die Extinktion der Bande bei 1282 cm^{-1} beim ausschließlichen Vorliegen des *trans*-Isomers bestimmt und aus dem Verhältnis der Extinktionen dieser Bande in den weiteren Messungen zur Extinktion bei 100% *trans*-Octafluorazobenzol der Anteil an *trans*-Isomer in den anderen Messungen bestimmt.

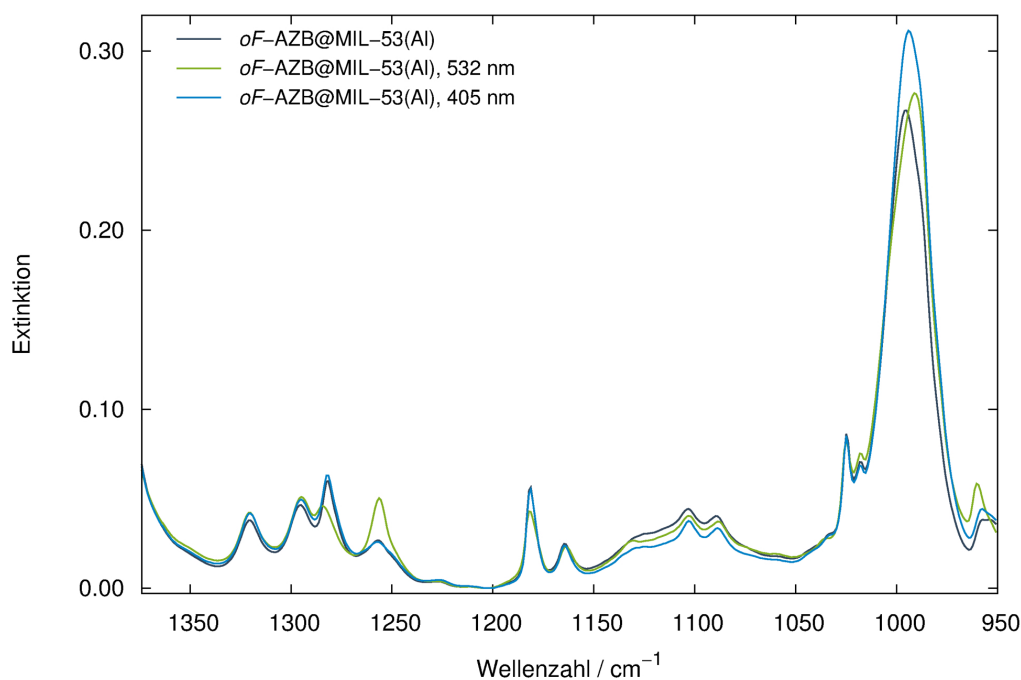


Abb. 2.53: IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-53(Al) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405 \text{ nm}$ (türkis).

Tab. 2.23: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *oF*-AZB@MIL-53(Al) mit Angabe der zur Auswertung verwendeten Bande.

	<i>trans-oF</i> -AZB (1282 cm ⁻¹) / %	<i>cis-oF</i> -AZB (1282 cm ⁻¹) / %
GZ	99	1
532 nm	44	56
405 nm	100	0

Die quantitative Auswertung ergab, dass der Grundzustand zu 99 % aus *trans*-Octafluorazobenzol besteht. Durch Bestrahlung mit blauem Licht können 100 % des *trans*-Isomers erhalten werden. Der umgekehrte Prozess resultierte in einem Anteil von 56 % *cis*-Octafluorazobenzol. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.23 zusammengefasst.

Ungewöhnlich ist der Intensitäts-Verlauf der Bande bei 994-990 cm⁻¹, die ebenfalls in Abbildung 2.53 zu sehen ist. Die Bande liegt im Grundzustand und nach Belichtung mit blauem Licht eher bei höheren Wellenzahlen und wird durch Belichtung mit grünem Licht zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Gleichzeitig nimmt die Intensität über den Zeitraum der Belichtungen insgesamt zu. Sie gehört zum MOF MIL-53(Al) und wurde in MIL-53(Al) *ht* bei 982 cm⁻¹ gefunden. Die Bande hat somit durch Einlagerung der Gastmoleküle eine Verschiebung erfahren. Sie ist vermutlich der δ -O-H-Deformationsschwingung zuzuordnen^[108] und könnte eine Beeinflussung durch eine Änderung der Elementarzelle durch das Schalten der Gastmoleküle anzeigen. Interessant wäre damit die röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung unter Bestrahlung.

Interessante Änderungen unter Belichtung zeigt auch der Bereich der O-H-Valenzschwingung^[130], welcher in Abbildung 2.54 abgebildet ist. Es zeigen sich zwei Banden bei 3708 (O-H-Valenzschwingung ohne Wechselwirkungen^[108]) und 3698 cm⁻¹. Im Vergleich zum unbeladenen MOF findet sich somit eine Verschiebung der Bande um -10 cm⁻¹. Dies entspricht dem Wert, der auch in *pF*-AZB@MIL-53(Al) (9) gefunden wurde. Durch Bestrahlung mit grünem Licht, also dem Auslösen der *trans*→*cis*-Isomerisierung, findet jedoch eine Verbreiterung der Bande in Richtung kleinerer Wellenzahlen statt. Diese größere Verschiebung der Schwingung scheint auf stärkere Wechselwirkungen zum *cis*-Isomer hinzudeuten. In den bisher beschriebenen Systemen mit Azobenzol und Perfluorazobenzol wurden keine Änderungen in diesem Bereich durch eine in den Poren ablaufende Isomerisierung gefunden.

Wie im Fall der O-H-Deformationsschwingung liegt das Spektrum des Grundzustands jedoch nicht exakt zwischen den Spektren, die nach Belichtung mit grünem und blauem Licht erhalten wurden. Ob dies auf das Ablaufen irreversibler Strukturumwandlungen im Kanalinneren durch Belichtung oder auf die zu frühe Messung des Untergrunds nach Evakuierung der Probenkammer zurückzuführen ist, sollte durch eine neue Messung über mehrere Zyklen untersucht werden. Wird der Untergrund zu einem Zeitpunkt aufgenommen, an dem die Probenkammer noch nicht ausreichend evakuiert wurde, so verbessert es sich im Laufe der Messungen noch und führt zu einer Veränderung des Untergrunds der Messungen. Die zu frühe Messung des Untergrunds ist auch der Grund dafür, dass zum Beispiel in Abbildung 2.54 bei 3688 und 3675 cm^{-1} neue Banden in der grünen und türkisen Kurve zu sehen sind, die jedoch nicht durch die Probe hervorgerufen sind.

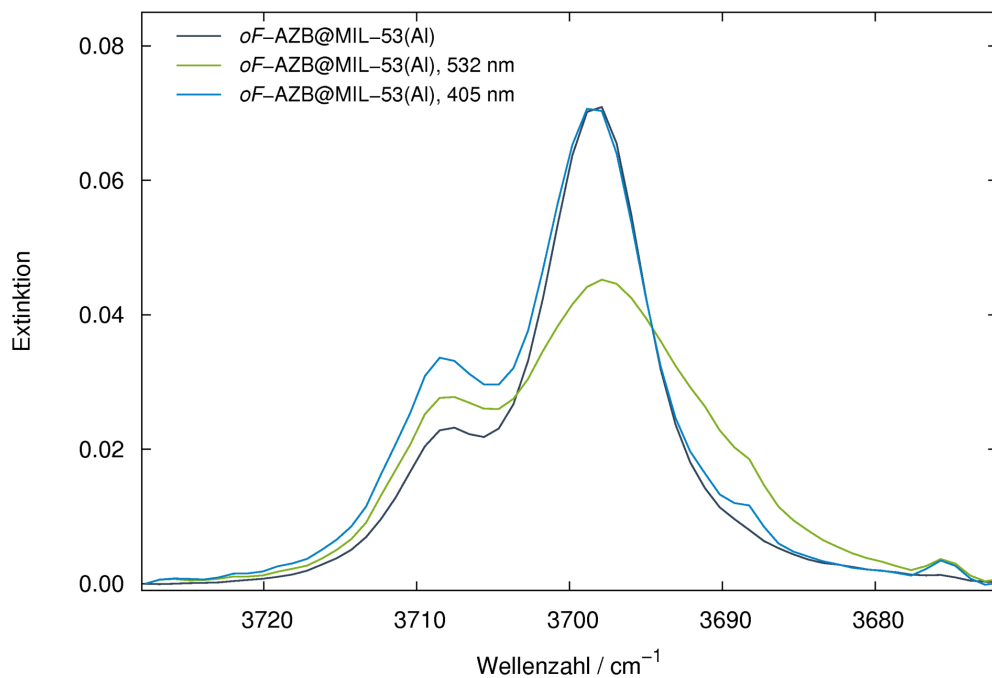


Abb. 2.54: Ausschnitt aus den IR-Spektren von $oF\text{-AZB@MIL-53(Al)}$, der den Bereich der O-H-Valenzschwingung zeigt; vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

***oF*-AZB@MIL-53(Ga) (15)**

Da das photochemische Verhalten unter Belichtung an *oF*-AZB@MIL-53(Ga) bislang nicht untersucht werden konnte, wurde der Grundzustand IR-spektroskopisch charakterisiert. Die Messung ist in Abbildung 2.55 (rot) gezeigt. Wie im Fall der Substanzen *oF*-AZB@MOF-5 (11) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (13) sind zum Vergleich zusätzlich die Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) (12) gezeigt. Zu erkennen ist einerseits eine leichte Verschiebung der Bande von *trans*-Octafluorazobenzol. Sie wird nun bei etwa 1280 cm^{-1} anstelle der vorher gemessenen 1282 cm^{-1} gefunden. Weiterhin scheint eine intensitätsschwache Bande von *cis*-Octafluorazobenzol erkennbar zu sein. Man kann somit abschätzen, dass das *cis*-Isomer im Grundzustand von *oF*-AZB@MIL-53(Ga) zwar vorhanden ist, dieser Anteil aber nur klein ist und viel *trans*-Octafluorazobenzol vorliegt.

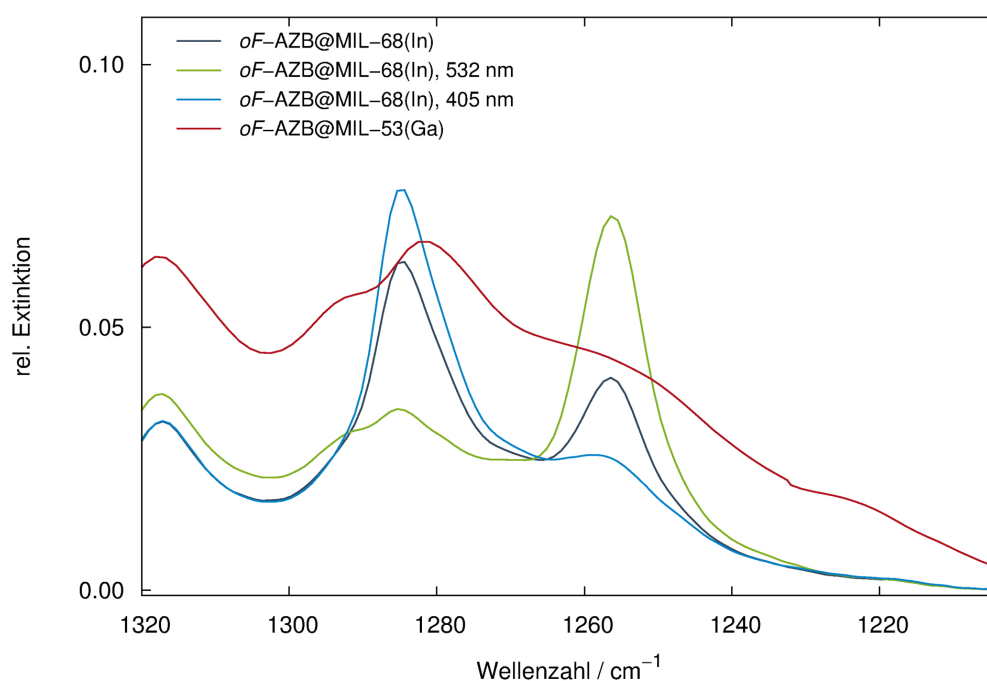


Abb. 2.55: IR-Spektrum von *oF*-AZB@MIL-53(Ga) (rot). Zum Vergleich sind zusätzlich die IR-Spektren von *oF*-AZB@MIL-68(In) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405\text{ nm}$ (türkis) gezeigt.

Vergleich der untersuchten Systeme

Vergleicht man die untersuchten Verbindungen (Tabelle 2.24), so fällt auf, dass wie in den bisher beschriebenen Systemen mit Azobenzol und Perfluorazobenzol als Gastmolekül der größte Anteil des *cis*-Isomers in *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) erhalten wurde (90 %, *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**): 79 %). Das photochemische Verhalten konnte bislang jedoch nur von zwei Verbindungen untersucht werden. In *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) wurde mit 56 % *cis*-Octafluorazobenzol ein großer Anteil *cis*-Isomer im Vergleich zu anderen Gastmolekülen in MIL-53(Al) erhalten. In AZB@MIL-53(Al) (**4**) konnte keine *trans*→*cis*-Isomerisierung ausgelöst werden, und in *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) wurde nur wenig *cis*-Perfluorazobenzol erhalten.

In *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) konnte durch Belichtung mit $\lambda = 405$ nm die vollständige Umwandlung ins *trans*-Isomer ausgelöst werden. Dies ist im Fall von *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) nicht möglich, dort wurden maximal 88 % *trans*-Octafluorazobenzol erhalten. Im Fall dieses Systems sind die Zahlenwerte jedoch unter Vorbehalt zu betrachten, da aufgrund des nicht durchgängig transparenten KBr-Presslings vermutlich nicht die ganze Probensubstanz belichtet wurde. Eventuell ist somit eine leichte Steigerung der Anteile in einer neuen Messung möglich. Im Fall von Perfluorazobenzol als Gastmolekül konnten in allen MOFs 100 % *trans*-Perfluorazobenzol erhalten werden.

Beim Vergleich der Isomeren-Zusammensetzung des Grundzustands fällt auf, dass diese von *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) (62 % *trans*-Octafluorazobenzol) über *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (**13**) und *oF*-AZB@MOF-5 (**11**) bis zu *oF*-AZB@MIL-53(Ga) (**15**) und *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) (99 % *trans*-Octafluoroazobenzol) hin immer weiter in Richtung von *trans*-Octafluorazobenzol verschoben ist. Dieses Verhalten wurde auch bei Perfluorazobenzol beobachtet und scheint dem sterischen Anspruch der nach außen zeigenden Fluoratome geschuldet zu sein. Aufgrund dieser Ähnlichkeit zum Verhalten von Perfluorazobenzol eingelagert in verschiedenen MOFs scheinen vor allem die meta-ständigen Fluoratome das Verhalten zu beeinflussen und die zusätzlichen Fluorsubstituenten in para-Position nur noch einen geringen Einfluss auf die Isomeren-Zusammensetzung im Grundzustand zu haben. Ein Einfluss auf die *trans*→*cis*-Isomerisierung besteht aber sehr wohl, da diese durch die para-ständigen Fluoratome behindert wird und der maximal erreichbare Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol dadurch ebenfalls im Vergleich zu Octafluorazobenzol verringert wird.

Tab. 2.24: Übersicht der Zusammensetzung des Grundzustands und der maximal erhaltenen Anteile an *trans*- und *cis*-*oF*-AZB eingelagert in verschiedenen MOFs.

	<i>trans</i> - <i>oF</i> -AZB (GZ) / %	<i>trans</i> - <i>oF</i> -AZB (max.) / %	<i>cis</i> - <i>oF</i> -AZB (max.) / %
<i>oF</i> -AZB@MIL-68(In) (12)	62	88	90
<i>oF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (13)	> 62 < 88	nicht gemessen	nicht gemessen
<i>oF</i> -AZB@MOF-5 (11)	> 62 < 88	nicht gemessen	nicht gemessen
<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (15)	wenig <i>cis</i> - <i>oF</i> -AZB	nicht gemessen	nicht gemessen
<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Al) (14)	99	100	56
<i>oF</i> -AZB (fest)	<i>trans</i> / <i>cis</i>	nicht gemessen	nicht gemessen

Ein weiterer Unterschied zeigt sich bei der Betrachtung des Bereichs der O-H-Valenzschwingung. In *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) zeigt sich bei dieser eine Beeinflussung durch die in den Kanälen ablaufende *trans*→*cis*-Isomerisierung. Sie wird durch Einlagerung von Octafluorazobenzol um -10 cm^{-1} (3698 cm^{-1}) verschoben und zeigt nach Bestrahlung mit grünem Licht eine Verbreiterung zu kleineren Wellenzahlen hin (bis etwa 3680 cm^{-1}), ohne dass hier jedoch eine klare Bande zu erkennen ist. Zum *cis*-Isomer scheinen somit stärkere Wechselwirkungen vorzuliegen. Denkbar ist, dass in *trans*-*oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) O-H...F-Wechselwirkungen vorliegen, wie sie in *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) über die Kristallstruktur charakterisiert wurden. Durch die Isomerisierung findet möglicherweise eine Änderung der O-H...F-Abstände statt.

Ob in *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) ebenfalls ein Einfluss durch die in den Poren ablaufende Isomerisierung besteht, kann aufgrund der schlechteren Qualität der IR-Spektren nicht beurteilt werden. Die O-H-Valenzschwingung zeigt zwei Banden bei 3658 cm^{-1} (-7 cm^{-1}) und 3650 cm^{-1} (-15 cm^{-1}). In *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**) wurde eine Verschiebung von -16 cm^{-1} beobachtet. In *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (**13**) liegt die O-H-Valenzschwingung bei 3661 cm^{-1} und ist damit ebenfalls nur leicht um -7 cm^{-1} verschoben (*pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**): $-3 / -10\text{ cm}^{-1}$). Die Verbindung *oF*-AZB@MIL-53(Ga) (**15**) zeigt mehrere Banden bei 3663 und 3644 cm^{-1} ($-5 / -24\text{ cm}^{-1}$).

2.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Die Verbindungen mit Octafluorazobenzol als Gastmolekül wurden bislang mit der Ausnahme von *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) nur mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, da wie im Fall von *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**) die Kristallinität von *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (**13**) nicht ausreichend für hochaufgelöste Messungen war. An der Verbindung *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) wurden Untersuchungen an der Beamline *BM01B/ESRF* durchgeführt, da in den Verbindungen mit MIL-53(Al) als Wirtsmaterial bisher gute Ergebnisse erzielt wurden, die eingelagerten Gastmoleküle in einer Strukturlösung zu lokalisieren. Weiterhin muss hier als Ausgangspunkt für die Strukturlösung aufgrund des photochemischen Verhaltens kein Isomeren-Gemisch angenommen werden, da der Grundzustand mittels IR-Spektroskopie als 99% *trans*-Octafluorazobenzol charakterisiert wurde.

oF-AZB@MOF-5 (**11**)

Der *Le Bail*-Fit des gemessenen Labor-Pulverdiffraktogramms von *oF*-AZB@MOF-5 zeigt eine gute Übereinstimmung der Elementarzelle und Raumgruppe mit den bisher untersuchten Systemen. Die Anpassung ist im Anhang in Abbildung 5.45 gezeigt. Die vergleichsweise hohen Gütefaktoren sind auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis der Messung zurückzuführen. Da keine Fremdreﬂexe zu erkennen sind, kann eine beginnende Zersetzung von MOF-5 ausgeschlossen werden.

Tab. 2.25: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MOF-5.

<i>oF</i> -AZB@MOF-5 (11)	
Formeleinheit	<i>oF</i> -AZB _x @Zn ₄ O(BDC) ₃
T / K	298
RG (Nr.), Z	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225), 8
a / Å	25,707(4)
V / Å ³	16988(3)
<i>R_P</i> / <i>wR_P</i>	0,0787 / 0,1058
<i>GOF</i>	1,01

***oF*-AZB@MIL-68(In) (12) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (13)**

Da sich die Kristallinität von *oF*-AZB@MIL-68(In) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga) wie im Fall der entsprechenden Systeme mit Perfluorazobenzol als Gastmolekül als nicht ausreichend für hochaufgelöste Synchrotron-Messungen herausstellte, wurde es auch bei diesen Substanzen bei Labor-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen belassen. Es wurden *Le Bail*-Fits an den Diffraktogrammen durchgeführt, um die erwartete Elementarzelle und Raumgruppe zu bestätigen. Die Ergebnisse sowie Gütefaktoren der Anpassung sind in Tabelle 2.26 zusammengefasst. Die *Le Bail*-Fits sind im Anhang in den Abbildungen 5.46 und 5.47 gezeigt. Die Abnahme der Kristallinität im Vergleich zu den Systemen mit Azobenzol ist vermutlich auch hier durch die längere Lagerung der Verbindungen bis zur Messung bedingt.

Die für beide Systeme bestimmte Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) stimmt mit den Erwartungen überein. Auch die Zellparameter zeigen in dem Rahmen, den man von der Qualität der Labor-Pulverdiffraktogramme erwarten kann, eine Übereinstimmung mit den anderen untersuchten Systemen. Diese Systeme sind zwar für eine Strukturbestimmung interessant, zuvor sollte der Fokus jedoch auf der ausführlichen Charakterisierung des photochemischen Verhaltens von Octafluorazobenzol liegen. Hier wäre bei dem Versuch der Strukturlösung erneut das im Grundzustand vorliegende Gemisch beider Isomere zu berücksichtigen.

Tab. 2.26: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von *oF*-AZB@MIL-68(In) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga).

<i>oF</i> -AZB@MIL-68(In) (12) und <i>oF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (13)		
Formeleinheit	<i>oF</i> -AZB _x @In(OH)(BDC)	<i>oF</i> -AZB _x @Ga(OH)(BDC)
T / K		298
RG (Nr.), Z		<i>Cmcm</i> (63), 12
a / Å	21,825(2)	21,191(2)
b / Å	37,360(4)	36,280(6)
c / Å	7,2165(4)	6,7318(6)
V / Å ³	5884,3(9)	5175(1)
R_P / wR_P	0,0500 / 0,0684	0,0450 / 0,0595
GOF	1,21	1,19

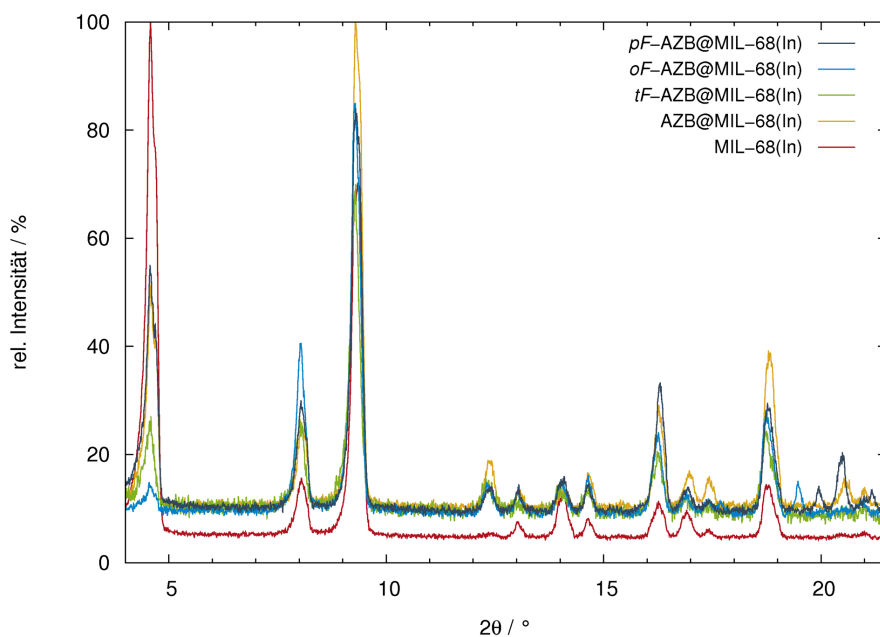


Abb. 2.56: Ausschnitt der gemessenen Diffraktogramme von MIL-68(In) *ht* (rot), AZB@MIL-68(In) (**2**) (gelb), *tF*-AZB@MIL-68(In) (**17**) (grün), *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) (türkis) und *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**) (grau); *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessungen.

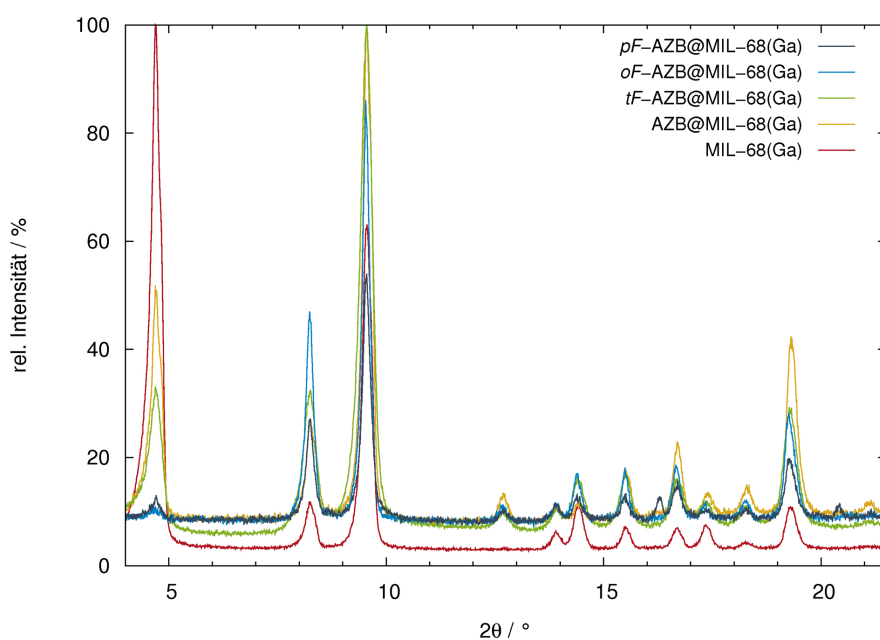


Abb. 2.57: Ausschnitt der gemessenen Diffraktogramme von MIL-68(Ga) *ht* (rot), AZB@MIL-68(Ga) (**3**) (gelb), *tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**) (grün), *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (**13**) (türkis) und *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**) (grau); *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessungen.

In Abbildung 2.56 ist zum Vergleich der Reflexintensitäten ein Ausschnitt der Diffraktogramme von MIL-68(In) unbeladen und mit verschiedenen Gastmolekülen von AZB über *tF*-AZB, *oF*-AZB bis hin zu *pF*-AZB eingelagert in MIL-68(In) gezeigt. Entsprechend findet sich diese Darstellung für MIL-68(Ga) in Abbildung 2.57. Man kann deutliche Intensitätsunterschiede je nach Fluorgehalt der Gastmoleküle erkennen, die jedoch keiner bestimmten Systematik folgen im Unterschied zu den Systemen mit verschiedenen Gastmolekülen eingelagert in MOF-5 (Abbildung 2.69 auf Seite 158). Die stärkere Fehlordnung der Gastmoleküle sorgt dort für eine größtenteils gleichmäßige Änderung der Reflexintensitäten abhängig von der Elektronenzahl der Gastmoleküle, während in den Systemen mit MIL-68 auch die genaue Anordnung der Moleküle im Poreninneren für die Intensitätsänderung verantwortlich ist. Weiterhin hat vermutlich auch das *cis* / *trans*-Verhältnis der Gastmoleküle einen Einfluss auf die Intensitäten im Diffraktogramm.

***oF*-AZB@MIL-53(Al) (14)**

In Tabelle 2.27 sind die Ergebnisse der *Le Bail*-Fits an *oF*-AZB@MIL-53(Al) aufgeführt. Dabei wurden zunächst die bei Raumtemperatur am *ESRF* erhaltenen Daten verwendet (Spalte 2). Da sich die Verbindung jedoch als nicht phasenrein herausstellte und das Nebenprodukt nicht identifiziert werden konnte, mussten viele Bereiche des Diffraktogramms mittels *excluded regions* aus der Verfeinerung ausgeschnitten werden. Im Nachhinein gelang jedoch auch die phasenreine Synthese der Substanz, wie der *Le Bail*-Fit des Labor-Pulverdiffraktogramms belegt (Spalte 3). Die Darstellungen der *Le Bail*-Fits finden sich im Anhang in den Abbildungen 5.48 und 5.49. Die Verbindung *oF*-AZB@MIL-53(Al) kristallisiert wie die entsprechende Substanz *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) in der Raumgruppe *Imma* (Nr. 74). Die Zellparameter der beiden Verbindungen ähneln sich ebenfalls. Im Fall von Octafluorazobenzol als Gastmolekül wird jedoch eine etwas größere b-Achse (16,808(2) anstelle von 16,5436(9) Å) und eine etwas kleinere c-Achse (12,7639(7) anstelle von 13,159(1) Å) gefunden. Die rautenförmigen Kanäle zeigen in *oF*-AZB@MIL-53(Al) somit einen leichten Atmungseffekt in Richtung der geschlossenen Form.

Da trotz der ausgeschnittenen Bereiche für das hochaufgelöste Diffraktogramm keine wirklich guten Gütefaktoren im *Le Bail*-Fit erhalten werden konnten, wurden die bei 120 K erhaltenen Daten im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgewertet.

Der Vergleich der Zellparameter und des Volumens, die einerseits aus dem *Le Bail*-Fit der hochaufgelösten Daten und andererseits aus dem Labor-Pulverdiffraktogramm erhalten wurden, macht deutlich, dass die Verfeinerung der Elementarzelle aus Labor-Pulverdiffraktogrammen mit einem großen Fehler behaftet ist. Die Verfeinerung der Zellparameter liefert für alle drei Achsen einen kleineren Wert. Das resultierende Volumen zeigt dementsprechend einen Unterschied von etwa 8 Å³. Für die Zellparameter soll beispielhaft die durch den Atmungseffekt weitestgehend unbeeinflusste a-Achse betrachtet werden: Es findet sich ein Unterschied von etwa 0,02 Å.

Tab. 2.27: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von *oF*-AZB@MIL-53(Al).

<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Al) (14)		
Formeleinheit	<i>oF</i> -AZB _x @Al(OH)(BDC)	
T / K	298	
RG (Nr.), Z	<i>Imma</i> (74), 4	
a / Å	6,6347(7)	6,6156(4)
b / Å	16,808(2)	16,793(1)
c / Å	12,7639(7)	12,735(1)
V / Å ³	1423,3(3)	1414,8(2)
R_P / wR_P	0,2446 / 0,3203	0,0411 / 0,0556
<i>GOF</i>	1,22	1,30
Gerät	<i>BM01B/ESRF</i>	<i>STOE StadiP</i>
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	-	-
Messbereich (2θ) / °	0,501 - 25,497	4,00 - 80,590
<i>excluded regions</i> (2θ) / °	2,95 - 3,15 3,85 - 4,3 6,7 - 6,85 7,4 - 7,8 8,3 - 8,4	-

***oF*-AZB@MIL-53(Ga) (15)**

Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Synthese von MIL-53(Ga) *lt* wurde in der Synthese von *oF*-AZB@MIL-53(Ga) ein nicht phasenreines Edukt eingesetzt. Die dort vorhandenen Fremdreﬂexe konnten nicht zugeordnet werden. Sie können eventuell eine Erklärung dafür liefern, warum das Produkt nicht phasenrein synthetisiert werden konnte.

Trotz der Fremdreﬂexe konnte das Diffraktogramm indiziert und die Elementarzelle mittels *Le Bail*-Fit verfeinert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.28 aufgeführt. Dabei wurden die Bereiche, in denen die Fremdreﬂexe sichtbar sind, aus dem Diffraktogramm ausgeschnitten.

Wie in *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (10) wurde auch hier die Raumgruppe *Imma* (Nr. 74) gefunden. Im Vergleich ist die b-Achse der Elementarzelle mit 17,182(2) Å etwas größer (*pF*-AZB@MIL-53(Ga): 17,113(3) Å) und die c-Achse mit 12,704(1) Å etwas kleiner als in der entsprechenden Struktur mit Perfluorazobenzol (12,743(2) Å). Die a-Achse (parallel zu den Kanälen) zeigt im Rahmen des realistischen Fehlers für *Le Bail*-Fits an Labor-Röntgenpulverdiffraktionsdaten keine Änderung (6,7532(6) Å / 6,744(1) Å). Wie schon für *pF*-AZB@MIL-53(Al) (9) und *oF*-AZB@MIL-53(Al) (14) beobachtet, zeigt sich somit eine Änderung der Zellparameter in Richtung der geschlossenen Form von MIL-53(Ga). Der *Le Bail*-Fit ist im Anhang in Abbildung 5.50 gezeigt.

Tab. 2.28: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MIL-53(Ga).

<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (15)	
Formeleinheit	<i>oF</i> -AZB _x @Ga(OH)(BDC)
T / K	298
RG (Nr.), Z	<i>Imma</i> (74), 4
a / Å	6,7532(6)
b / Å	17,182(2)
c / Å	12,740(1)
V / Å ³	1478,3(3)
R_P / wR_P	0,0562 / 0,0744
<i>GOF</i>	1,48
Messbereich (2θ) / °	4,000-80,690
<i>excluded regions</i> (2θ) / °	4,0-6,5
	7,1-8,4
	8,9-10,0

2.5 Tetrafluorazobenzol@MOF

2.5.1 Synthese und elementaranalytische Untersuchung

Durch Einlagerung von Tetrafluorazobenzol in die verwendeten MOFs MOF-5, MIL-68(In), MIL-68(Ga), MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) wurden folgende Verbindungen erhalten:

- tF -AZB₃@MOF-5 (**16**)
- tF -AZB_{0,55}@MIL-68(In) (**17**)
- tF -AZB_X@MIL-68(Ga) (**18**)
- tF -AZB_{0,25}@MIL-53(Al) (**19**)
- tF -AZB_X@MIL-53(Ga) (**20**)

Soweit möglich, wurde das Verhältnis von Tetrafluorazobenzol zu einer Formeleinheit MOF elementaranalytisch abgeschätzt. Bislang konnten Untersuchungen an tF -AZB@MOF-5 (**16**), tF -AZB@MIL-68(In) (**17**) und tF -AZB@MIL-53(Al) (**19**) durchgeführt werden, die Ergebnisse sind in Tabelle 2.29 aufgeführt.

Im Vergleich zu den Zusammensetzungen, die für die Verbindungen mit Azobenzol als Gastmolekül bestimmt wurden, fällt auf, dass in allen drei untersuchten Systemen mit Tetrafluorazobenzol weniger Gastmoleküle pro Formeleinheit MOF eingelagert wurden. Eine vergleichbare Beobachtung wurde schon für Perfluorazobenzol als Gastmolekül gemacht. Die fluorierten Azobenzole scheinen eine weniger dichte Packung im Poreninneren zu bevorzugen. In der weiteren Diskussion der Verbindungen wird wiederum auf die genaue Angabe des Verhältnisses von Gastmolekülen zu einer Formeleinheit MOF zur besseren Übersicht verzichtet.

In Labor-röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden Änderungen der Reflexintensitäten sowie im Fall der flexiblen MOFs MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) zusätzlich Verschiebungen der Reflexlagen beobachtet. Weiterhin wurde darauf geachtet, dass der Überschuss an Tetrafluorazobenzol vollständig sublimiert und im Diffraktogramm nicht mehr sichtbar war. Gegebenenfalls wurde ein zweites Mal geheizt.

Tab. 2.29: Ergebnisse der Elementaranalysen der mit Tetrafluorazobenzol beladenen Verbindungen **16**, **17** und **19**.

	C / %	H / %	N / %
<i>tF</i> -AZB@MOF-5 (16)	47,62	2,37	5,23
<i>tF</i> -AZB ₃ @MOF-5 (ber.)	47,65	1,77	5,56
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(In) (17)	41,42	2,06	3,62
<i>tF</i> -AZB _{0,55} @MIL-68(In) (ber.)	40,24	1,92	3,54
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Al) (19)	50,36	2,86	2,10
<i>tF</i> -AZB _{0,25} @MIL-53(Al) (ber.)	48,64	2,41	2,58

2.5.2 Photochemisches Verhalten

Wie im Fall von Perfluor- und Octafluorazobenzol kann die Isomerisierung von Tetrafluorazobenzol durch Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich ausgelöst werden. In der Literatur wurde grünes Licht ($\lambda > 450$ nm) verwendet, um die *trans*→*cis*-Umwandlung auszulösen. Auf diese Weise wurden 91 % *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten, im Gegensatz zu 84 %, die durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm erreicht wurden. In der umgekehrten Reaktion (*cis*→*trans*) wurden unter Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 410$ nm 86 % *trans*-Tetrafluorazobenzol erhalten.^[52]

Im Rahmen dieser Arbeit standen in diesem Bereich die Wellenlängen 405, 445, 476 und 532 nm zur Verfügung. Dabei stellte sich heraus, dass der größte Anteil *cis*-Tetrafluorazobenzol durch die Verwendung von $\lambda = 532$ nm erhalten wurde (im Vergleich zu $\lambda = 476 / 445$ nm). Bei dieser Wellenlänge ist die Überlappung der Absorptionsbanden beider Isomere praktisch nicht mehr vorhanden. Dagegen ist bei einer Wellenlänge $\lambda \approx 500$ nm die Absorption des *cis*-Isomers immer noch deutlich in der Absorptionsbande des *trans*-Isomers zu erkennen ($\lambda_{max}(cis) = 400$ nm, $\lambda_{max}(trans) = 458$ nm). Es liegt somit keine vollständige Trennung der Absorptionsbanden vor.^[52] Bei Belichtung wird der photostationäre Zustand erreicht, in dem die Umwandlungsraten beider Isomere ineinander gleich sind^[144] und sich somit keine Veränderung des Isomeren-Verhältnisses mehr ergibt. Je höher die verwendete Wellenlänge ist, desto mehr verschiebt sich der photostationäre Zustand in Richtung von *cis*-Tetrafluorazobenzol. Die für die *cis*→*trans*-Isomerisierung verwendete Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm weicht nur leicht von der in der Literatur verwendeten Wellenlänge ab.

Tetrafluorazobenzol

Zum Vergleich wurde, wie im Fall von Azobenzol und Perfluorazobenzol, zusätzlich reines Tetrafluorazobenzol als Feststoff untersucht. Aus röntgenpulverdiffraktometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass die Substanz aus einem Gemisch beider Isomere besteht. Dies bestätigen die erhaltenen IR-Spektren. In Abbildung 2.58 sind die Spektren des Grundzustands vor Belichtung, nach Belichtung mit 532 nm und nach Belichtung mit 405 nm gezeigt. Die quantitative Auswertung ist in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Die Ergebnisse für Tetrafluorazobenzol sind in Tabelle 2.30 auf Seite 136 aufgeführt.

Im Unterschied zu Perfluorazobenzol lässt sich für Tetrafluorazobenzol auch im reinen Feststoff eine Isomerisierung finden. Änderungen durch Belichtung zeigen sich bei verschiedenen Banden. Durch Belichtung mit grünem Licht (grüne Kurve) sind im in Abbildung 2.58 dargestellten Ausschnitt Zunahmen der Banden bei 771, 690, 668, 576 und 539 cm^{-1} erkennbar. Diese können somit dem *cis*-Isomer zugeordnet werden. Durch Belichtung mit blauem Licht (türkise Kurve) wird der umgekehrte Effekt beobachtet: Die Intensität der Banden nimmt ab und wird sogar komplett ausgelöscht.

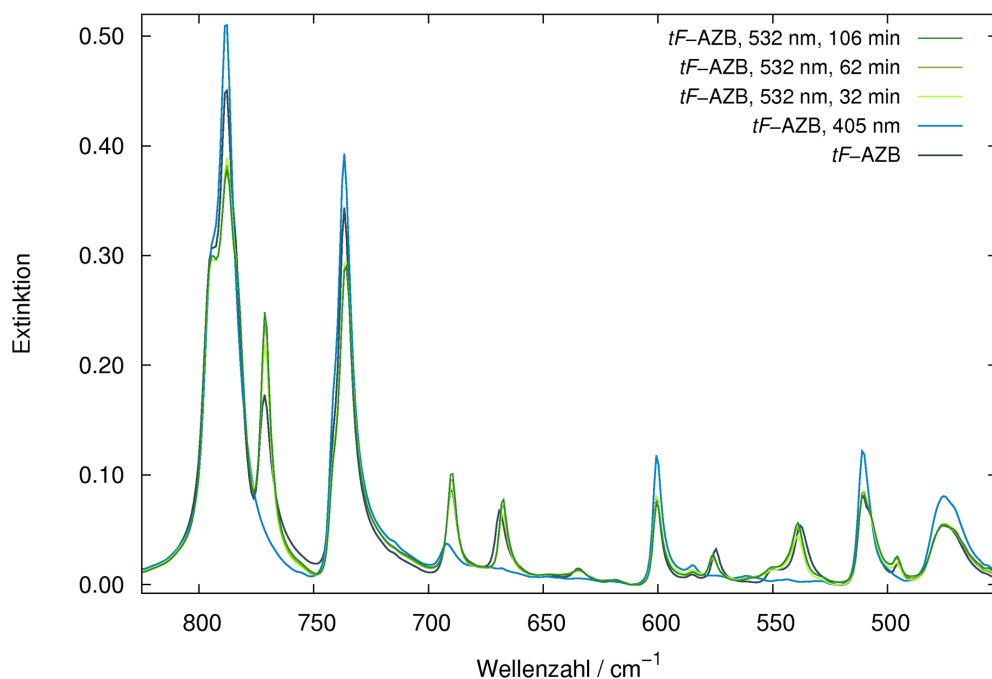


Abb. 2.58: IR-Spektren von *tF*-AZB vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

Besonders deutlich wird dies bei der Bande bei 771 cm^{-1} , welche die stärkste der Banden des *cis*-Isomers darstellt. Im Fall der Bande bei 690 cm^{-1} findet eine Überlagerung mit einer darunterliegenden Bande statt, die erst nach Belichtung mit blauem Licht deutlich wird. Gleichzeitig gewinnen Banden an Intensität dazu, die dem *trans*-Isomer zugeordnet werden können. In Abbildung 2.58 sind sie bei 788, 737, 600, 511 und 475 cm^{-1} zu erkennen. Da die Banden des *cis*-Isomers in dieser Messung nicht mehr zu erkennen sind, wird die Intensität der Banden von *trans*-Tetrafluorazobenzol in der Auswertung als Extinktion von 100 % *trans*-Tetrafluorazobenzol verwendet. Dabei wurden die Banden bei 601 und 475 cm^{-1} ausgewertet, da diese auch anschließend in der Auswertung der IR-Spektren der *tF*-AZB@MOF-Systeme zum Einsatz kamen. Anschließend wurde der Durchschnitt aus beiden Zahlenwerten gebildet. Dennoch sind in Tabelle 2.30 die Einzelwerte der Berechnung aus beiden Banden aufgeführt, damit die geringe Abweichung deutlich wird. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Zahlenwerte, die sich um maximal ein Prozent unterscheiden. Dies bestätigt die Annahme des linearen Verlaufs der Intensität der Banden in Abhängigkeit des Isomeren-Verhältnisses.

Nach dem Erreichen von 100 % *trans*-Tetrafluorazobenzol wurden durch Belichtung mit grünem Licht zunächst 33 % (32 min) *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten. Dieser Anteil konnte durch längere Belichtung (62 min: 36 %) bis auf 37 % nach 106 Minuten gesteigert werden. Der Grundzustand vor der Belichtung bestand aus 67 % *trans*-Tetrafluorazobenzol.

Dieses Verhalten unterscheidet sich somit deutlich von dem, das Tetrafluorazobenzol in Lösung zeigt. Das *trans*-Isomer, von dem 100 % erhalten wurden, scheint im Kristall begünstigt zu sein, möglicherweise durch eine bessere Packung der weitestgehend planaren Moleküle. Durch Belichtung mit grünem Licht kann ein deutlich geringerer Anteil des *cis*-Isomers erhalten werden (37 % im Vergleich zu 91 % in Lösung).

Tab. 2.30: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *tF*-AZB mit Angabe der Belichtungszeiten und der zur Auswertung verwendeten Banden.

	<i>trans-tF</i> -AZB (601 cm ⁻¹) / %	<i>trans-tF</i> -AZB (475 cm ⁻¹) / %	<i>trans-tF</i> -AZB ∅ / %	<i>cis-tF</i> -AZB ∅ / %
GZ	68	67	67	33
405 nm	100	100	100	0
532 nm (32 min)	68	67	67	33
532 nm (62 min)	63	64	64	36
532 nm (106 min)	63	63	63	37

***tF*-AZB@MOF-5 (16)**

In Abbildung 2.59 sind die gemessenen IR-Spektren von *tF*-AZB@MOF-5 vor Belichtung sowie nach Belichtung mit grünem und blauem Licht gezeigt. Auch hier zeigen sich deutliche Änderungen der Intensitäten einiger Banden durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm. Die stärkste Änderung wird wie im Fall von reinem Tetrafluorazobenzol bei 771 cm^{-1} gefunden. Weitere gut erkennbare Zunahmen von Intensitäten finden sich bei den Banden bei 690 , 669 und 539 cm^{-1} . Diese stimmen ebenfalls gut mit den in reinem Tetrafluorazobenzol gefundenen Änderungen überein. Die restlichen dort beschriebenen Banden überlagern mit Banden von MOF-5, und Änderungen sind dementsprechend kaum zu erkennen. Durch Einstrahlen von blauem Licht ($\lambda = 405$ nm) nehmen die Banden bei 789 , 738 , 719 , 600 , 511 und 476 cm^{-1} an Intensität zu. Auch dies stimmt mit einer Ausnahme gut mit den Messungen von reinem Tetrafluorazobenzol überein: Die Bande bei 719 cm^{-1} wird im Reinstoff nicht gefunden. Möglicherweise ist diese Schwingung im Feststoff durch die Packung im Kristall gehindert. Bestätigen könnte dies ein IR-Spektrum von Tetrafluorazobenzol in Lösung, welches aber bislang in der Literatur nicht zu finden ist, genauso wie eine Berechnung des IR-Spektrums, aus dem eine Zuordnung der Banden möglich wäre.

Für die quantitative Auswertung wurden die Banden bei 771 und 600 cm^{-1} ausgewählt, die Ergebnisse sind in Tabelle 2.31 aufgeführt. Da keines der beiden Isomere zu 100% durch Belichtung erhalten werden konnte, wurde aus den beobachteten Änderungen die Extinktion der Bande bei 771 cm^{-1} für 100% *cis*-Tetrafluorazobenzol und entsprechend die Extinktion für 100% *trans*-Tetrafluorazobenzol bei 600 cm^{-1} berechnet.

Auffällig ist, dass das gefundene photochemische Verhalten eher dem Verhalten der Moleküle in Lösung als dem des reinen Feststoffs ähnelt. Der Grundzustand vor Belichtung besteht aus 52% *trans-tF*-AZB@MOF-5, durch Belichtung wurden maximal 93% des *trans*-Isomers beziehungsweise 82% des *cis*-Isomers erhalten. Im Vergleich zu den gelösten Molekülen scheint somit die Bildung von *cis*-Tetrafluorazobenzol eingelagert in den MOF-Poren erschwert zu sein (91% ^[52]), während mehr *trans*-Tetrafluorazobenzol erhalten wurde (in Lösung: 86% ^[52]). Hierbei kann jedoch ein geringer Einfluss der zur Belichtung verwendeten Wellenlänge nicht ausgeschlossen werden, da im Rahmen dieser Arbeit Licht der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm verwendet wurde, in der Literatur allerdings $\lambda = 410$ nm zur Belichtung verwendet wurde. Nachdem zunächst mit grünem Licht und anschließend mit blauem Licht bestrahlt wurde, konnten die zuvor mit grünem Licht erhaltenen Banden reversibel in einer dritten Belichtung wiederhergestellt werden.

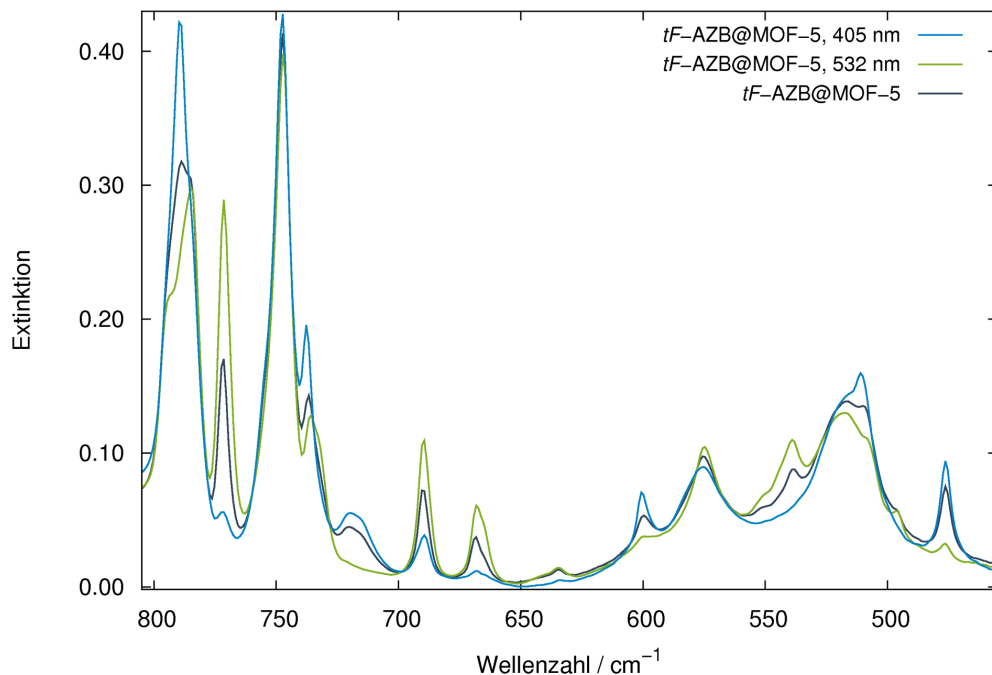


Abb. 2.59: IR-Spektren von *tF*-AZB@MOF-5 vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

Die Übereinstimmung der aus den zwei Banden berechneten Werte ist erneut gut, die größte Abweichung zweier Werte beträgt acht Prozent für die Bestimmung des Grundzustands. Dass die Auswertung trotzdem Fehlerquellen birgt, zeigt die Betrachtung der Messung, die 15 Stunden nach der letzten Belichtung erhalten wurde. In dieser wurde eine mögliche thermische Rückumwandlung untersucht. Der rein qualitative Vergleich der erhaltenen IR-Spektren zeigt, dass der Zustand des Systems nach einer Nacht unverändert ist. In der quantitativen Auswertung ist dagegen ein leichter Anstieg des Anteils von *cis*-Tetrafluorazobenzol von 78 auf 80 % zu erkennen. Dies ist jedoch eher mit einer nicht optimalen Anpassung des Untergrunds der IR-Spektren zu erklären, der sich über die Zeit mehrerer Belichtungen ändert und für eine Vergleichbarkeit subtrahiert werden muss. Besonders nach größeren Änderungen über Nacht stellt dies eine Fehlerquelle bei der quantitativen Auswertung dar. Doch auch bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Grundzustands war die Subtraktion des Untergrunds schwierig, da sich das Vakuum in der Probenkammer besonders in der ersten Zeit noch verbessert hatte und damit die Lage des Untergrunds beeinflusste.

In Tabelle 2.31 ist in der zweiten Spalte der Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol angegeben, der sich aus der Bande des *cis*-Isomers berechnen ließ (771 cm^{-1}). In der dritten Spalte ist entsprechend der Anteil an *trans*-Tetrafluorazobenzol aufgeführt, der sich aus der Bande des *trans*-Isomers ergab (600 cm^{-1}). In der vierten Spalte wurde die Differenz zu 100 angegeben, damit also der Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol aus der Bande des *trans*-Isomers berechnet. In der fünften Spalte ist der Mittelwert der zwei berechneten Anteile an *cis*-Tetrafluorazobenzol aufgeführt und dementsprechend in der letzten Spalte als Differenz zu 100 der gleichzeitig vorliegende Anteil an *trans*-Tetrafluorazobenzol. Dies stellt auch den Aufbau der folgenden Tabellen dar.

Insgesamt ist die quantitative Bestimmung der Isomeren-Zusammensetzung von *tF*-AZB@MOF-Systemen aus IR-Spektren gut möglich, jedoch sollte für jeden Zahlenwert ein Fehler von mindestens $\pm 1\text{-}2\%$ angenommen werden.

Tab. 2.31: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *tF*-AZB@MOF-5 mit Angabe der zur Auswertung verwendeten Banden.

	<i>cis-tF</i> -AZB (771 cm^{-1}) / %	<i>trans-tF</i> -AZB (600 cm^{-1}) / %	<i>cis-tF</i> -AZB (600 cm^{-1}) / %	<i>cis-tF</i> -AZB \emptyset / %	<i>trans-tF</i> -AZB \emptyset / %
GZ	44	48	52	48	52
532 nm	82	18	82	82	18
405 nm	7	93	7	7	93
532 nm	77	23	78	78	22
15 h	78	18	82	80	20

***tF*-AZB@MIL-68(In) (17)**

Abbildung 2.60 zeigt die vor und nach Belichtung gemessenen IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-68(In). Durch Belichtung mit $\lambda = 476$ nm wird die *trans*→*cis*-Umwandlung ausgelöst. Im dargestellten Ausschnitt der IR-Spektren sind Zunahmen der Banden-Intensitäten bei 771, 733, 690 und 667 cm^{-1} sichtbar. Die Banden stimmen mit Ausnahme der Bande bei 733 cm^{-1} gut mit den Änderungen in reinem Tetrafluorazobenzol überein. Die Bande bei 733 cm^{-1} ist auch in *tF*-AZB@MOF-5 (16) sichtbar, zeigt sich dort jedoch nur als Schulter intensiverer Banden. Erneut könnte es sich um eine Schwingung handeln, die im *cis*-Tetrafluorazobenzol-Kristall gehindert ist. Durch Belichtung mit längerwelligem Licht ($\lambda = 532$ nm) zeigt sich eine weitere Zunahme der Intensität der Banden des *cis*-Isomers. Die anschließende Belichtung mit blauem Licht führte zur Abnahme dieser Banden und zur Zunahme der Banden bei 790, 738 und 717 cm^{-1} . Wie im Fall von *tF*-AZB@MOF-5 (16) wird auch hier die Bande bei 717 cm^{-1} beobachtet, die es im reinen Tetrafluorazobenzol als Feststoff nicht gibt. Die weiteren Banden stimmen ebenfalls mit den vorherigen Beobachtungen überein. Nicht im dargestellten Bereich befindet sich die Bande bei 476 cm^{-1} , die auch einen Anstieg durch Belichtung mit $\lambda = 405$ nm zeigt.

Bei der quantitativen Auswertung wurde für das *cis*-Isomer erneut die Bande bei 771 cm^{-1} verwendet, für das *trans*-Isomer die bei 717 cm^{-1} .

Zusätzlich wurde für *tF*-AZB@MIL-68(In) untersucht, ob der Schaltprozess zwischen *cis*-Tetrafluorazobenzol und *trans*-Tetrafluorazobenzol auch über mehrere Zyklen reversibel abläuft. Zu diesem Zweck wurde jeder Zustand jeweils drei Mal gemessen und quantitativ ausgewertet. Eine Messung von mehr als drei Zyklen war im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht möglich, ist jedoch für weitere Untersuchungen von großem Interesse. Problematisch ist in der quantitativen Auswertung erneut die korrekte Anpassung des Untergrunds, der sich über den langen Zeitraum der Messungen (etwa ein Tag) immer wieder verschiebt. Da die Abweichungen zwischen den zwei gemittelten Zahlenwerten jedoch maximal 4 % und meist nur 1 - 2 % betragen, scheinen die größeren Abweichungen eher mit Fehlern bei der Auswertung einer Einzelmessung erklärbar zu sein, als mit einem systematischen Fehler bei der Vorgehensweise der Auswertung.

Für *tF*-AZB@MIL-68(In) beträgt der maximal erreichbare Anteil an *trans*-Tetrafluorazobenzol 95 %, der des *cis*-Isomers ebenfalls 95 %. Der Grundzustand besteht aus 51 % *trans*-Tetrafluorazobenzol. Im Vergleich zu *tF*-AZB@MOF-5 (16) zeigt sich somit weder ein deutlicher Effekt beim maximalen Anteil des *trans*-Isomers noch bei der Zusammensetzung des Grundzustands.

Deutlich höher ist jedoch der maximal erhaltene Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol mit 95 % (*tF*-AZB@MOF-5 (**16**): 82 %). Dieser ist damit sogar größer als in Lösung (91 %^[52]). Eine thermische Rückumwandlung wurde innerhalb von 14 Stunden nicht gefunden. Allerdings wurde bei der letzten Belichtung mit $\lambda = 532$ nm die Probe nicht richtig getroffen, weswegen in diesem Schritt nur 61 % *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten wurden, ein Zustand, der recht nahe am Grundzustand vor den Belichtungen liegt. Um sicher zu gehen, dass keine Rückumwandlung stattfindet, sollte dieser Versuch somit wiederholt werden. Alle Zahlenwerte sind in Tabelle 2.32 zusammengefasst.

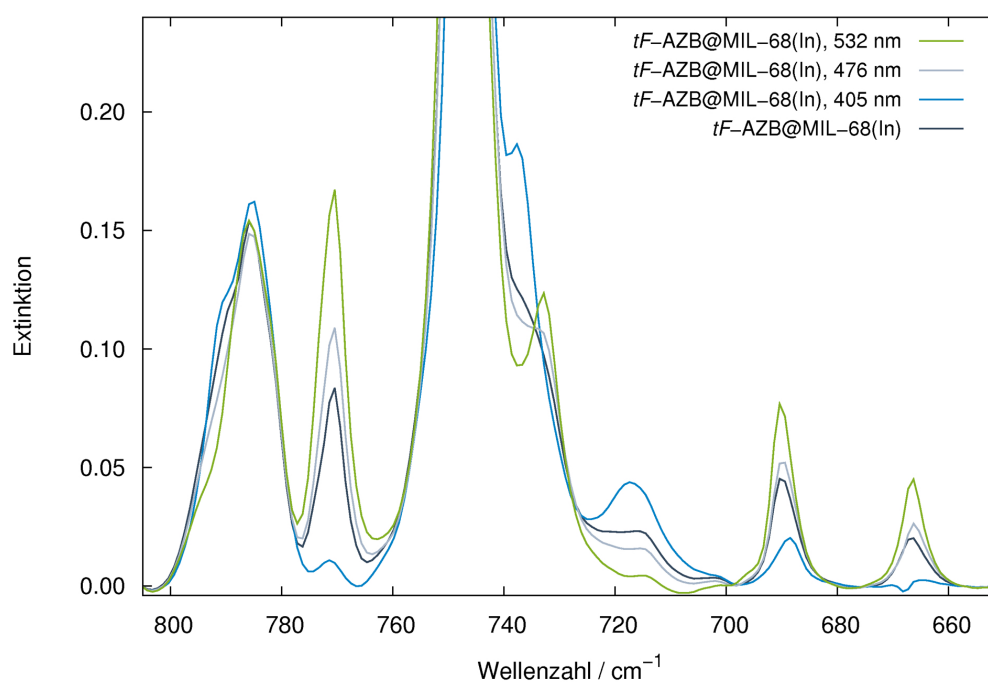


Abb. 2.60: IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-68(In) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün), $\lambda = 476$ nm (hellblau) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

Tab. 2.32: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *tF*-AZB@MIL-68(In) mit Angabe der Belichtungszeiten und der zur Auswertung verwendeten Banden.

	<i>cis-tF</i> -AZB (771 cm ⁻¹) / %	<i>trans-tF</i> -AZB (717 cm ⁻¹) / %	<i>cis-tF</i> -AZB (717 cm ⁻¹) / %	<i>cis-tF</i> -AZB ∅ / %	<i>trans-tF</i> -AZB ∅ / %
GZ	47	48	51	49	51
476 nm	65	39	61	63	39
532 nm (36 min)	95	5	95	95	5
405 nm (60 min)	5	95	5	5	95
532 nm (34 min)	91	5	95	93	7
405 nm (31 min)	5	94	6	6	94
532 nm (32 min)	91	8	92	92	8
405 nm (30 min)	5	93	7	6	94
532 nm	61	38	61	61	39
14 h	64	41	59	62	38

Die in mehreren Zyklen erhaltenen Anteile an *cis*- und *trans*-Tetrafluorazobenzol@MIL-68(In) sind in Abbildung 2.61 dargestellt. Jeder Zustand wurde drei Mal durch Belichtung mit $\lambda = 532$ nm beziehungsweise $\lambda = 405$ nm erzeugt. Es zeigt sich eine gute Reproduzierbarkeit der Anteile innerhalb des abgeschätzten Fehlers von $\pm 2\%$ und somit eine Stabilität der Schaltbarkeit der Gastmoleküle über drei Schaltzyklen. Der leichte Abfall des Anteils an *trans*-Tetrafluorazobenzol (von 95 % im ersten Zyklus auf 92 %) ist vermutlich damit zu erklären, dass die erste Belichtung mit $\lambda = 532$ nm 36 Minuten dauerte und zuvor schon durch die Belichtungen mit $\lambda = 445$ nm und $\lambda = 476$ nm die teilweise Umwandlung in das *cis*-Isomer erfolgte. Dadurch wurde im ersten Schaltzyklus ein höherer Anteil erhalten. Genauso dauerte die erste Belichtung mit $\lambda = 405$ nm 60 Minuten im Vergleich zu 31 beziehungsweise 30 Minuten in den folgenden Belichtungen, so dass hier 95 % anstelle von 94 % *trans*-Tetrafluorazobenzol erreicht wurden.

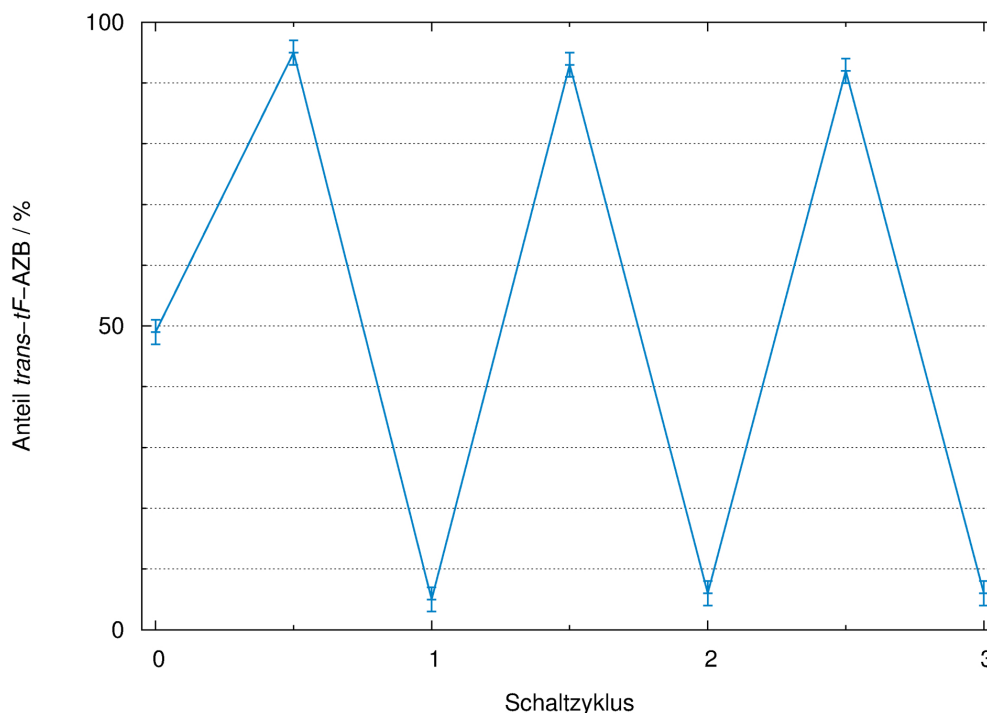


Abb. 2.61: Anteil an *trans*-*tF*-AZB@MIL-68(In) nach abwechselnder Belichtung mit $\lambda = 532$ nm und $\lambda = 405$ nm. Für den Fehler wurde ein Wert von $\pm 2\%$ angenommen und eingezeichnet.

Als interessant erweist sich die Betrachtung des Bereichs der IR-Spektren, in dem die ν -O-H-Valenzschwingung^[130] zu finden ist. Der Ausschnitt ist in Abbildung 2.62 gezeigt und zeigte sich schon bei der Strukturdiskussion von AZB@MIL-68(Ga) (**3**), AZB@MIL-53(Al) (**4**) und *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) als aufschlussreich für die Diskussion der Gast-Wirt-Wechselwirkungen. Wie im Fall von *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) findet sich in *tF*-AZB@MIL-68(In) ein Einfluss durch die in den Poren ablaufende Isomerisierung.

Vor der Belichtung sind zwei Banden bei 3653 und 3629 cm^{-1} zu erkennen, während nach der Belichtung mit grünem Licht nahezu nur noch die Bande bei 3653 cm^{-1} vorliegt. Nach Belichtung mit blauem Licht findet man eine neue Bande bei 3616 cm^{-1} neben den zwei schwächeren schon im Grundzustand gefundenen Banden bei 3653 und 3629 cm^{-1} . Da weder im Fall von Azobenzol als Gastmolekül noch im Fall von Perfluorazobenzol als Gastmolekül Veränderungen im Bereich der O-H-Valenzschwingung beobachtet wurden, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die unterschiedliche Substitution im Fall von Tetrafluorazobenzol (Wasserstoff- und Fluor-Atome) für diese Veränderungen verantwortlich sind. Durch Wechselwirkungen wird die O-H-Valenzschwingung um -12 cm^{-1} („*cis*-Tetrafluorazobenzol@MIL-68(In)“) verändert.

und -49 cm^{-1} („*trans*-Tetrafluorazobenzol@MIL-68(In)“) zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Das *trans*-Isomer scheint somit stärkere Wechselwirkungen zur Hydroxid-Funktion des MOF-Gerüsts aufzuweisen als das *cis*-Isomer. Gleichzeitig lässt das Auftreten mehrerer Banden nebeneinander auf unterschiedliche Umgebungen der O-H-Funktionen schließen. Dies wird besonders bei Betrachtung der Messung des Grundzustands (51 % *trans*-Tetrafluorazobenzol, graue Kurve) in Abbildung 2.62 deutlich, doch auch im Fall der grünen Kurve sind mehrere schwächere Banden erkennbar.

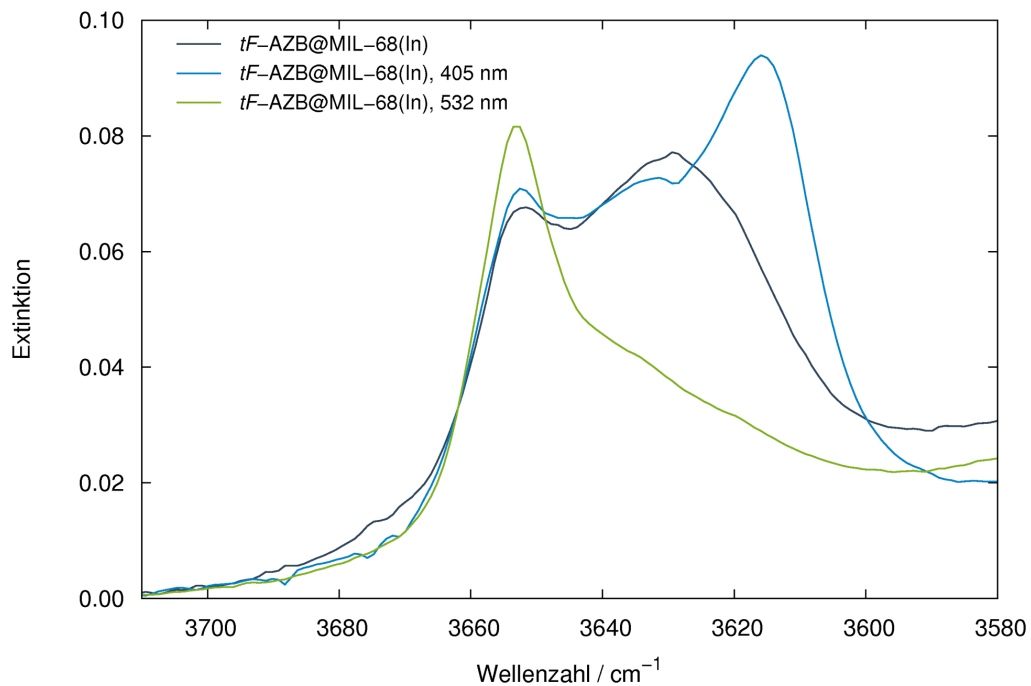


Abb. 2.62: Ausschnitt der IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-68(In), der die O-H-Valenzschwingung zeigt; vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405\text{ nm}$ (türkis).

***tF*-AZB@MIL-68(Ga) (18)**

In Abbildung 2.63 sind die vor und nach der Belichtung erhaltenen IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-68(Ga) gezeigt. Durch Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm ist eine Zunahme der Banden bei 771, 732, 687 und 665 cm^{-1} erkennbar. Diese stimmen gut mit den im Fall von *tF*-AZB@MIL-68(In) (17) beobachteten Änderungen überein. Durch Belichtung mit $\lambda = 405$ nm nehmen die Banden bei 791, 736, 719 und 476 cm^{-1} an Intensität zu. Auch dies stimmt gut mit *tF*-AZB@MIL-68(In) überein. Für die quantitative Auswertung wurden die Banden bei 771 und 476 cm^{-1} verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.33 zusammengefasst. Die Abweichungen zwischen den aus den unterschiedlichen Banden berechneten Zahlenwerten belaufen sich erneut auf maximal 4% und stehen somit in guter Übereinstimmung zueinander.

Durch Belichtung mit grünem Licht wurden maximal 93% *cis*-Tetrafluorazobenzol erreicht, und durch Belichtung mit blauem Licht maximal 96% *trans*-Tetrafluorazobenzol. Der Grundzustand besteht aus 44% *trans*-Tetrafluorazobenzol. Die einzige deutliche Änderung im Vergleich zu *tF*-AZB@MIL-68(In) (17) besteht somit bei der Zusammensetzung des Grundzustands, die sich mehr in Richtung des *cis*-Isomers verschiebt. Die weiteren Werte stimmen innerhalb des abgeschätzten Fehlers von etwa $\pm 2\%$ überein, wie auch der erreichte Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol in einer zweiten Belichtung mit $\lambda = 532$ nm. Wiederum konnte somit mehr *cis*-Tetrafluorazobenzol als in Lösung erhalten werden.

Tab. 2.33: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *tF*-AZB@MIL-68(Ga) mit Angabe der zur Auswertung verwendeten Wellenlängen.

	<i>cis-tF</i> -AZB (771 cm^{-1}) / %	<i>trans-tF</i> -AZB (476 cm^{-1}) / %	<i>cis-tF</i> -AZB (476 cm^{-1}) / %	<i>cis-tF</i> -AZB \emptyset / %	<i>trans-tF</i> -AZB \emptyset / %
GZ	58	46	54	56	44
532 nm	93	7	93	93	7
405 nm	4	96	4	4	96
532 nm	92	8	92	92	8

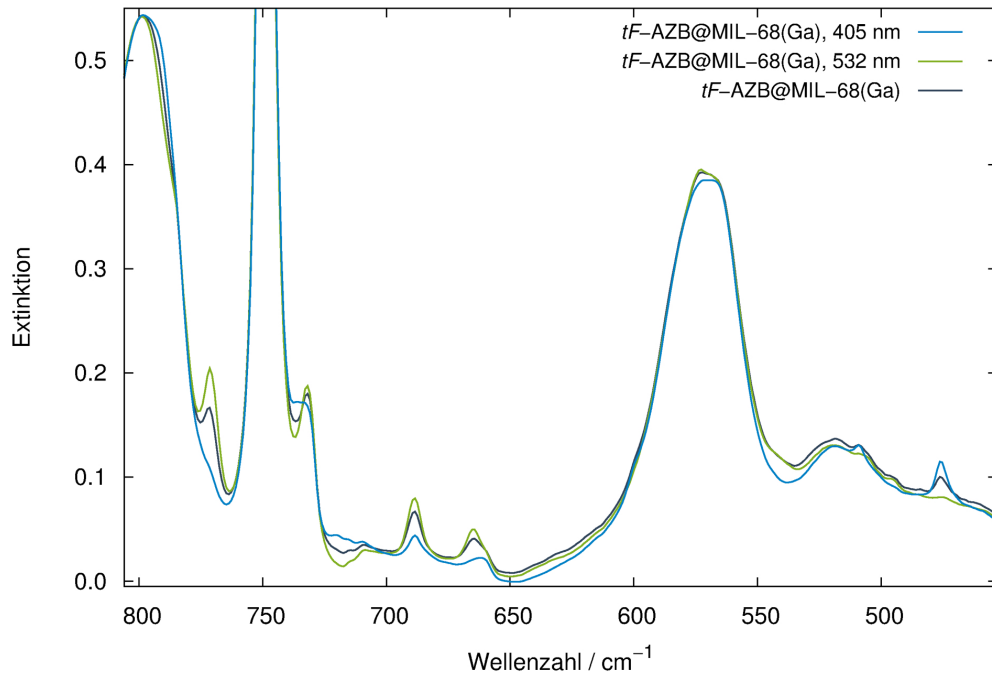


Abb. 2.63: IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-68(Ga) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

Erneut zeigt der Bereich, in dem die O-H-Valenzschwingung zu finden ist, Änderungen durch Belichtung mit den zwei verwendeten Wellenlängen. Diese sind jedoch geringer als im Fall von *tF*-AZB@MIL-68(In) (17). Der Grundzustand zeigt zwei Banden bei 3654 und 3644 cm^{-1} , diese sind somit um -14 und -24 cm^{-1} im Vergleich zur O-H-Valenzschwingung des unbeladenen MOFs (3665 cm^{-1}) verschoben. Durch Belichtung mit $\lambda = 532$ nm nimmt die Intensität der Bande bei 3644 cm^{-1} zu, und die andere Bande verliert an Intensität. Nach Belichtung mit $\lambda = 405$ nm wird die umgekehrte Beobachtung gemacht, und die Bande bei 3654 cm^{-1} gewinnt an Intensität. Unter der Annahme, dass eine stärkere Verschiebung der Schwingung auf stärkere Gast-Wirt-Wechselwirkungen schließen lässt, scheint hier das *cis*-Isomer stärkere Wechselwirkungen zum MOF-Gerüst zu zeigen. Insgesamt sind die Verschiebungen aber schwächer als im Fall von *tF*-AZB@MIL-68(In) (17). Dort wurde außerdem durch Belichtung mit blauem Licht (*trans*-Isomer) die stärkere Verschiebung erhalten, also ein umgekehrtes Verhalten beobachtet.

Insgesamt gibt dieser Vergleich einen Hinweis darauf, dass die Anordnung der Gastmoleküle in MIL-68(In) und MIL-68(Ga) nicht identisch zu sein scheint. Eine solche Beobachtung wurde schon für Azobenzol, eingelagert in MIL-68(In) und MIL-68(Ga), gemacht. In AZB@MIL-68(In) (**2**) wurde eine Strukturumwandlung zu tiefen Temperaturen hin gefunden ($Cmcm \rightarrow Pnma$), während die Raumgruppe bei AZB@MIL-68(Ga) (**3**) unverändert blieb ($Cmcm$).

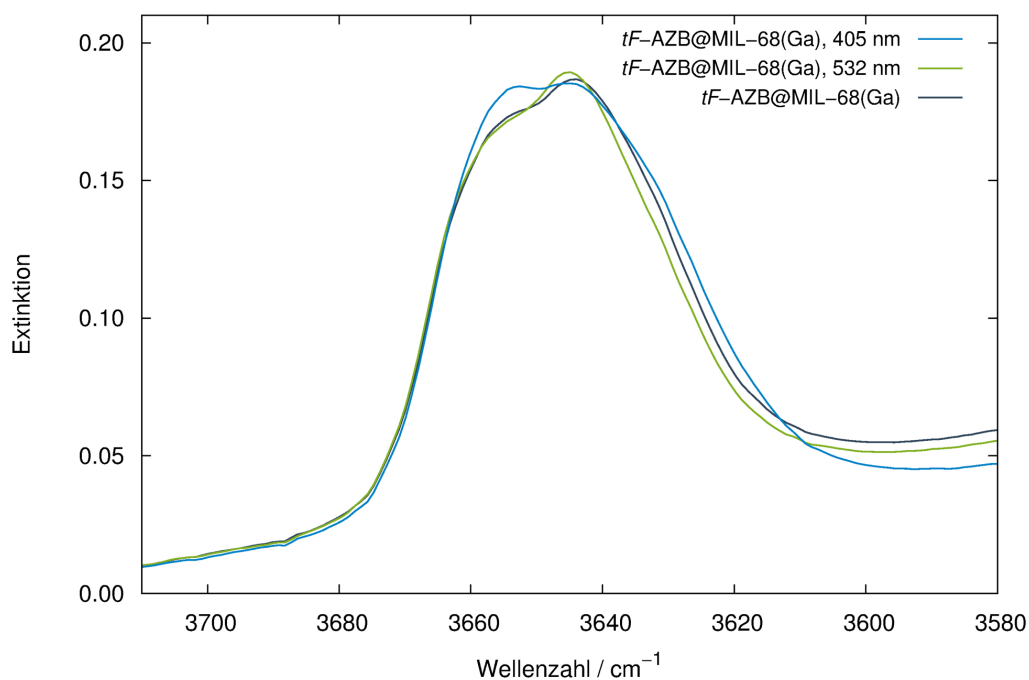


Abb. 2.64: Ausschnitt der IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-68(Ga), der den Bereich der O-H-Valenzschwingung zeigt; vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

***tF*-AZB@MIL-53(Al) (19)**

Abbildung 2.65 zeigt die IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-53(Al), die vom Grundzustand sowie nach den Belichtungen mit grünem und blauem Licht erhalten wurden. Die deutlichsten Zunahmen der Intensitäten von Banden durch Bestrahlung mit $\lambda = 532$ nm finden sich im abgebildeten Bereich bei 883, 784, 772 und 733 cm^{-1} . Durch Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm finden sich Zunahmen der Intensitäten der Banden bei 754 und 719 cm^{-1} . Diese Änderungen stimmen mit den Beobachtungen an den bisher beschriebenen Verbindungen mit Tetrafluorazobenzol als Gastmolekül überein. Auch die Bande bei 719 cm^{-1} , die im Feststoff nicht zu sehen ist, wird hier wieder beobachtet. Auffällig ist, dass diese Bande durch Belichtung mit grünem Licht vollständig verschwindet. Diese Beobachtung wurde in den zuvor beschriebenen Systemen nicht gemacht. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass in *tF*-AZB@MIL-53(Al) 100 % *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten wurden. In diesem Zustand hat die Intensität der Bande bei 772 cm^{-1} somit ihr Maximum erreicht. Ausgehend davon wurden die Anteile der Isomere nach den verschiedenen Belichtungen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.34 zusammengefasst.

Eingelagert in MIL-53(Al) wurden wie schon beschrieben maximal 100 % *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten. Diese wurden nach Belichtung über 82 min mit 532 nm erhalten. In einer vorhergehenden kürzeren Belichtung wurden nur 95 % des *cis*-Isomers erhalten, und in der letzten über 37 min 89 %. Inwiefern in der letzten Belichtung möglicherweise die Probe nicht richtig vom Laserstrahl getroffen wurde, kann im Nachhinein nicht mehr beurteilt werden. Die Reversibilität des Erreichens von 100 % *cis*-Tetrafluorazobenzol sollte somit in künftigen Untersuchungen genauer untersucht werden. Bemerkenswert ist der größere maximal erreichbare Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen aber auf jeden Fall. Der maximale Anteil an *trans*-Tetrafluorazobenzol zeigt dagegen einen gegenläufigen Trend: Es konnten 90 % *trans-tF*-AZB@MIL-53(Al) erhalten werden. Der Grundzustand besteht aus 37 % *trans*-Tetrafluorazobenzol.

Auch in dieser Verbindung zeigt sich ein Einfluss der Isomerisierung der Gastmoleküle auf den IR-Bereich der O-H-Valenzschwingung, dieser Bereich ist Abbildung 2.66 auf Seite 150 gezeigt. Eine von Belichtungen weitestgehend unbeeinflusste Bande findet sich darin bei 3707 cm^{-1} . Sie kann der freien O-H-Valenzschwingung in MIL-53(Al) zugeordnet werden.^[108] Durch das kleinere Verhältnis von Tetrafluorazobenzol zu MIL-53(Al) im Vergleich zu AZB@MIL-53(Al) (4) bestehen möglicherweise nur zwischen einem Teil der Hydroxid-Funktionen Wechselwirkungen mit den Gastmolekülen.

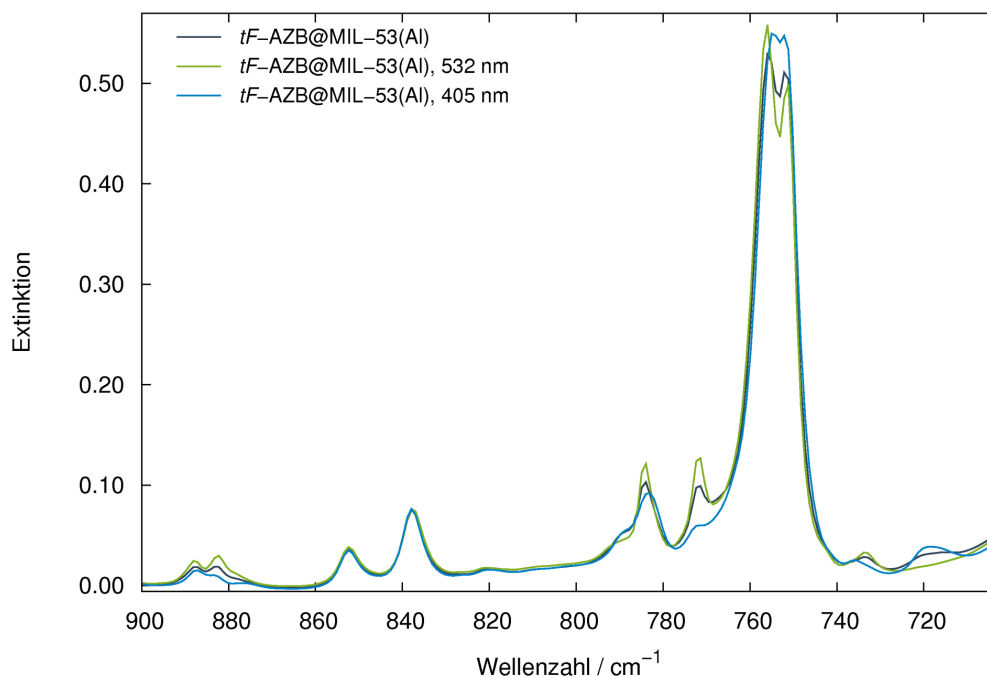


Abb. 2.65: IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-53(Al) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

Tab. 2.34: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *tF*-AZB@MIL-53(Al) mit Angabe der Belichtungszeiten und der zur Auswertung verwendeten Bande.

	<i>cis-tF</i> -AZB (772 cm^{-1}) / %	<i>trans-tF</i> -AZB (772 cm^{-1}) / %
GZ	63	37
532 nm (30 min)	95	5
405 nm	11	89
532 nm (82 min)	100	0
405 nm	10	90
532 nm (37 min)	89	11

Im Grundzustand tritt zusätzlich hauptsächlich eine Bande bei 3679 cm^{-1} auf, die eine breite Schulter in Richtung größerer Wellenzahlen aufweist. Durch Belichtung mit grünem Licht nimmt die Intensität dieser Bande zu und die Schulter verschwindet. Durch Belichtung mit blauem Licht nimmt dagegen die Intensität der Bande bei 3679 cm^{-1} deutlich ab, sie verschwindet jedoch nicht komplett. Zusätzlich sind zwei neue Banden bei 3696 und 3690 cm^{-1} zu erkennen. Die stärkeren Wechselwirkungen scheinen somit zum *cis*-Isomer stattzufinden. Die Verschiebung der Banden beträgt -28 cm^{-1} . Sie ist somit etwas geringer als in *AZB@MIL-53(Al)* (**4**), in welchem die Schwingung um -39 cm^{-1} verschoben ist. Die zwei Banden, die nach Belichtung mit blauem Licht zu sehen sind, sind um -11 und -17 cm^{-1} verschoben. Dieser Wert ist etwas größer als die Verschiebung, die in *pF-AZB@MIL-53(Al)* (**9**) gefunden wurde: -9 cm^{-1} .

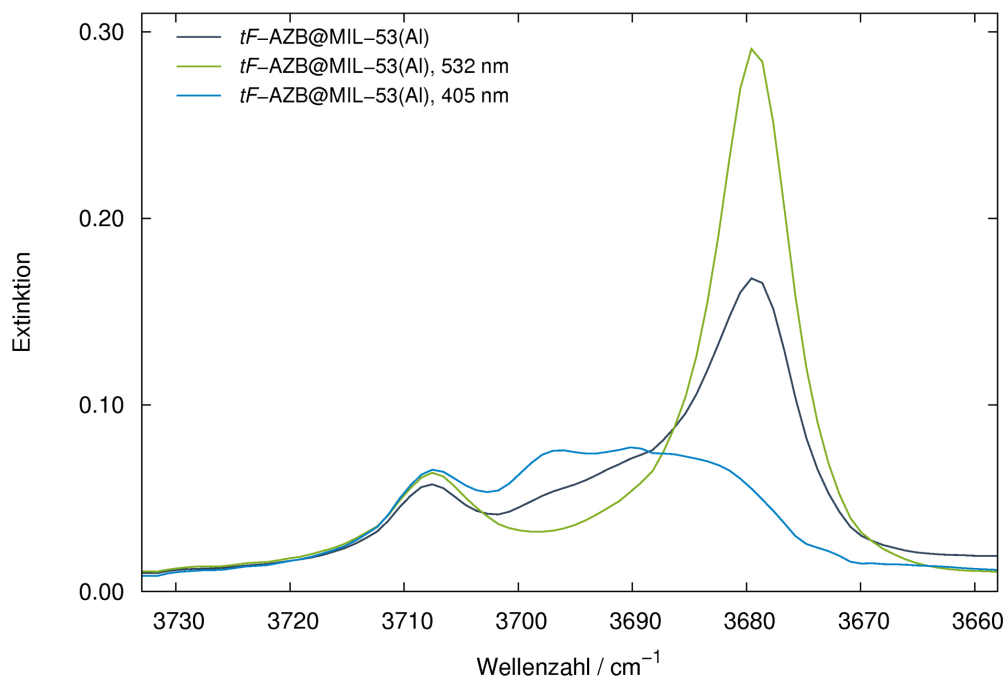


Abb. 2.66: Ausschnitt aus den IR-Spektren von *tF-AZB@MIL-53(Al)*, der den Bereich der O-H-Valenzschwingung zeigt; vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405\text{ nm}$ (türkis).

***tF*-AZB@MIL-53(Ga) (20)**

In Abbildung 2.67 sind die IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-53(Ga) gezeigt. Es sind die gemessenen Spektren des Grundzustands sowie nach Belichtung mit grünem und blauem Licht abgebildet. Durch grünes Licht sind im dargestellten Bereich Zunahmen der Banden bei 772 und 733 cm⁻¹ zu erkennen. Durch Belichtung mit blauem Licht nehmen ihre Intensitäten ab, und es lassen sich Zunahmen der Bandenintensitäten bei 719 und 703 cm⁻¹ erkennen. Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den IR-Spektren der zuvor beschriebenen Systeme, in denen Tetrafluorazobenzol in anderen MOFs eingelagert ist.

Für die quantitative Auswertung wurden die Intensitäten der Banden bei 772 und 719 cm⁻¹ verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.35 zusammengefasst. Es zeigen sich gute Übereinstimmungen der Werte, die aus den zwei zur Berechnung verwendeten Banden erhalten wurden. Die Abweichungen betragen maximal 2 %.

Der Grundzustand besteht aus 63 % *cis*-Tetrafluorazobenzol. Durch Belichtung konnten maximal 94 % *cis*-Isomer erhalten werden. Dies liegt in der Größenordnung, wie sie auch in *tF*-AZB@MIL-68(In) (**17**) und *tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**) erreicht wurden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht untersucht werden, inwiefern dieser Anteil durch eine längere Belichtungsdauer gesteigert werden kann. Sie betrug in beiden Fällen 30 min. Im Vergleich dazu wurden in *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) nach 30 min ebenfalls 95 % *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten. Für das Erreichen von 100 % des *cis*-Isomers war eine 82 min dauernde Belichtung mit $\lambda = 532$ nm notwendig. Durch Belichtung mit blauem Licht wurden 90 % *trans*-Tetrafluorazobenzol erhalten. Dies entspricht dem Wert, der auch in *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) gefunden wurde. Innerhalb einer Stunde nach der letzten Belichtung ist, im Vergleich zur vorhergehenden Messung, keine Änderung der Intensitäten im IR-Spektrum festzustellen.

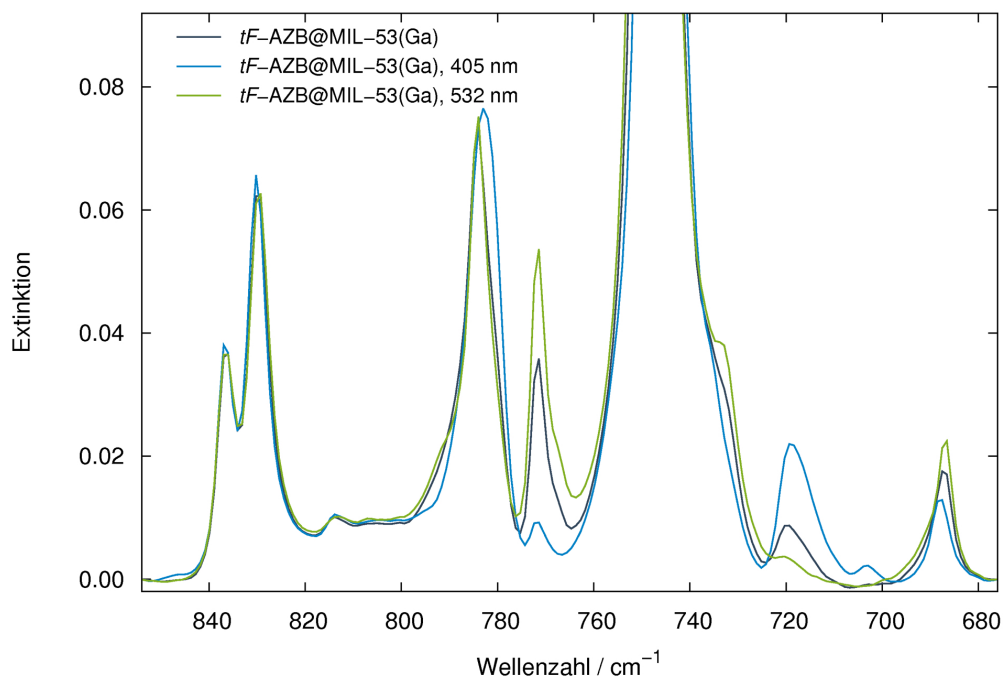


Abb. 2.67: IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-53(Ga) vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis).

Tab. 2.35: Ergebnisse der Belichtungsversuche an *tF*-AZB@MIL-53(Ga) mit Angabe der zur Auswertung verwendeten Banden.

	<i>cis-tF</i> -AZB (772 cm ⁻¹) / %	<i>trans-tF</i> -AZB (719 cm ⁻¹) / %	<i>cis-tF</i> -AZB (719 cm ⁻¹) / %	<i>cis-tF</i> -AZB ∅ / %	<i>trans-tF</i> -AZB ∅ / %
GZ	62	36	64	63	37
532 nm	93	7	93	93	7
405 nm	10	90	10	10	90
532 nm	95	7	93	94	6
1 h	95	7	93	94	6

Der Bereich der O-H-Valenzschwingung zeigt ähnliche Änderungen, wie sie in *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) gefunden wurden, so dass hier eine strukturelle Ähnlichkeit der Anordnung der Gastmoleküle in den rautenförmigen Kanälen vermutet werden kann. Der Grundzustand zeigt eine Bande bei 3647 cm^{-1} , die eine Schulter zu größeren Wellenzahlen hin aufweist. Durch Belichtung mit grünem Licht (*trans*→*cis*-Isomerisierung) nimmt die Intensität dieser Bande zu, dabei verschwindet die Schulter jedoch nicht komplett. Die Intensität nimmt umgekehrt durch Belichtung mit blauem Licht ab, die neu entstehende Bande weist zwei nah beieinander liegende Maxima bei 3657 und 3654 cm^{-1} auf. Eine schwache, durch das Schalten im Poreninneren unbeeinflusste Bande liegt bei 3671 cm^{-1} . Vermutlich wird die genaue Lage der O-H-Valenzschwingung im unbeladenen MOF wie im Fall von MIL-53(Al) *ht* leicht durch den Atmungseffekt des Gerüsts beeinflusst (MIL-53(Ga): 3668 cm^{-1} ^[108]). Diese Bande bei 3671 cm^{-1} wird als Referenz für die unbeeinflusste Schwingung angesehen. Im Vergleich dazu sind die Banden um -14 , -17 und -25 cm^{-1} verschoben. Es zeigt sich auch dabei eine große Ähnlichkeit zu *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**).

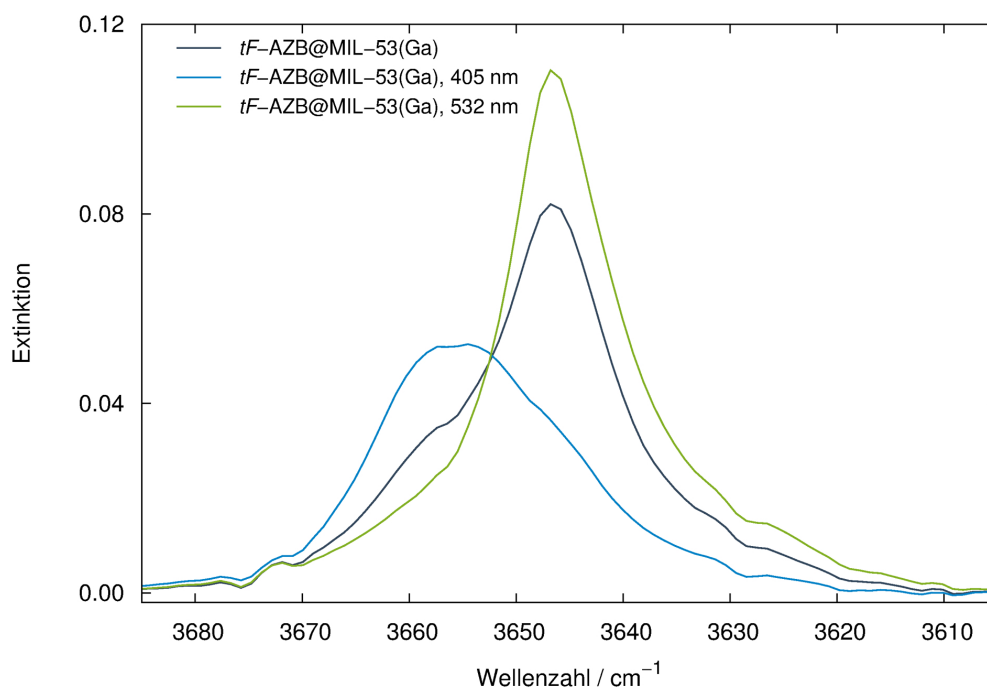


Abb. 2.68: Ausschnitt aus den IR-Spektren von *tF*-AZB@MIL-53(Ga), der den Bereich der O-H-Valenzschwingung zeigt; vor (grau) und nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ (grün) und $\lambda = 405\text{ nm}$ (türkis).

Vergleich der untersuchten Systeme

In Tabelle 2.36 findet sich ein Überblick der aus der Auswertung der IR-Spektren erhaltenen Ergebnisse. Im Vergleich zum in der Literatur beschriebenen Verhalten in Lösung^[52] lässt sich feststellen, dass in den hier untersuchten Systemen mehr *trans*-Tetrafluorazobenzol erhalten werden konnte. Ein geringer Einfluss kann auch auf die um 5 nm kleinere verwendete Wellenlänge zurückzuführen sein (405 statt 410 nm), die im Vergleich zur Literatur zum Einsatz kam. Dennoch lassen sich auch beim Vergleich der verschiedenen MOFs als Wirtsmaterialien Unterschiede feststellen.

In den drei MOFs mit dem größten Poren-/Kanaldurchmesser (MOF-5, MIL-68(In) und MIL-68(Ga)) wurden zwischen 93 % (*tF*-AZB@MOF-5 (**16**)) und 96 % (*tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**)) *trans*-Tetrafluorazobenzol durch Bestrahlung mit blauem Licht erhalten. In den beiden isotypen MOFs mit deutlich kleinerem Kanaldurchmesser (*tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) und *tF*-AZB@MIL-53(Ga) (**20**)) wurden dagegen nur 90 % des *trans*-Isomers erhalten. Bei der *trans*→*cis*-Isomerisierung wurden in *tF*-AZB@MOF-5 (**16**) 82 % *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten, dieser Wert liegt unter dem, was in der Literatur für die Umwandlung in Lösung angegeben wurde (91 %^[52]). Dagegen wurden in allen anderen MOFs höhere Werte erreicht: Zwischen 93 % (*tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**)) und 95 % (*tF*-AZB@MIL-68(In) (**17**)) und im Fall von *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) sogar 100 % *cis*-Tetrafluorazobenzol.

Diese Beobachtungen legen die Schlussfolgerung nahe, dass es einen Einfluss der Hydroxid-Funktionen des MOF-Gerüsts auf den maximal erreichbaren Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol gibt. Der Anteil, der in *tF*-AZB@MOF-5 (**16**) erhalten wurde, ist deutlich niedriger als in den anderen Fällen. In MOF-5 liegt ein anderes Verknüpfungsmuster ohne verbrückende Hydroxid-Funktionen vor. Bestätigt wird der Einfluss der O-H-Gruppen dadurch, dass ein Einfluss der Isomerisierung auf die ν -O-H-Valenzschwingung gefunden wurde. Auch in der Literatur ist bereits von Wechselwirkungen zwischen den O-H-Gruppen von Silica-Gelen und den Stickstoff-Atomen in Azobenzol die Rede. Diese werden für einen höheren erreichbaren Anteil an *cis*-Azobenzol verantwortlich gemacht.^[46]

Dass in *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) am meisten *cis*-Isomer erhalten wurde, liegt möglicherweise daran, dass dort weniger Gastmoleküle pro Formeleinheit MOF eingelagert werden. Somit ist das Verhältnis von Hydroxid-Gruppen pro Gastmolekül größer als beispielsweise in *tF*-AZB@MIL-68(In) (**17**). Aus Elementaranalysen wurden die Zusammensetzungen *tF*-AZB_{0,25}@MIL-53(Al) (**19**) beziehungsweise *tF*-AZB_{0,55}@MIL-68(In) (**17**) abgeschätzt.

Im Fall von *tF*-AZB@MIL-53(Ga) (**20**) konnte im Rahmen der Schaltversuche nicht untersucht werden, ob sich der maximale Anteil an *cis*-Isomer möglicherweise durch eine längere Belichtung steigern ließe. Dort lagen die maximalen Belichtungszeiten bislang bei 30 Minuten. Der Trend zur Bevorzugung des *cis*-Isomers zeigt sich auch bei der Zusammensetzung des Grundzustands: In *tF*-AZB@MIL-53(Ga) (**20**) und *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) findet sich der größte Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol (63 %).

Ein vollständig anderes Bild zeigt das Schaltverhalten von reinem Tetrafluorazobenzol als Feststoff. Dort wurden 100 % *trans*-Tetrafluorazobenzol erhalten. Der maximale Anteil des *cis*-Isomers ist deutlich geringer mit 37 % und wurde erst in mehreren aufeinanderfolgenden Belichtungen über insgesamt 126 Minuten erreicht.

Tab. 2.36: Übersicht der Zusammensetzung des Grundzustands und der maximal erhaltenen Anteile an *trans*- und *cis-tF*-AZB eingelagert in verschiedenen MOFs, als reiner Feststoff sowie in Lösung.

	<i>trans-tF</i> -AZB (GZ) / %	<i>trans-tF</i> -AZB (max.) / %	<i>cis-tF</i> -AZB (max.) / %
<i>tF</i> -AZB@MOF-5 (16)	52	93 (37 min)	82 (34 min)
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(In) (17)	51	95 (60 min)	95 (36 min)
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (18)	45	96 (30 min)	93 (30 min)
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (20)	37	90 (30 min)	94 (30 min)
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Al) (19)	37	90 (36 min)	100 (82 min)
<i>tF</i> -AZB (fest)	67	100 (30 min)	37 (126 min)
<i>tF</i> -AZB (Lösung) ^[52]	-	86	91

2.5.3 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Auch die nach Einlagerung von Tetrafluorazobenzol erhaltenen tF -AZB@MOF-Systeme wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dabei wurden von tF -AZB@MIL-68(In) (**17**), tF -AZB@MIL-68(Ga) (**18**) und tF -AZB@MIL-53(Al) (**19**) erneut bei tiefen Temperaturen hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme aufgenommen, die anderen beiden Systeme tF -AZB@MOF-5 (**16**) und tF -AZB@MIL-53(Ga) (**20**) wurden mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Anhand der hochaufgelösten Synchrotrondaten sollte wiederum die Möglichkeit der Strukturlösung untersucht werden. Diese konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, da die Normierung der gemessenen Daten auf die Intensität des eintreffenden Synchrotronstrahls noch fehlte. Die Reflexlagen sollten davon jedoch unbeeinflusst sein, so dass Indizierungen und *Le Bail*-Fits durchgeführt wurden. In diesen wurden die Elementarzellen und Raumgruppen sowie mögliche Strukturumwandlungen zu tiefen Temperaturen hin untersucht.

Da bereits aus den Überlegungen zu AZB@MOF-5 (**1**) deutlich wurde, dass hier eine erfolgreiche Strukturlösung unwahrscheinlich ist, wurde tF -AZB@MOF-5 (**16**) nur mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, genauso wie tF -AZB@MIL-53(Ga) (**20**), das aufgrund seiner flexiblen Elementarzelle und der relativ geringen Symmetrie im Vergleich zu Systemen mit MOF-5 als Wirtsmaterial für Strukturlösungen zwar sehr interessant ist, bislang jedoch nicht phasenrein erhalten werden konnte.

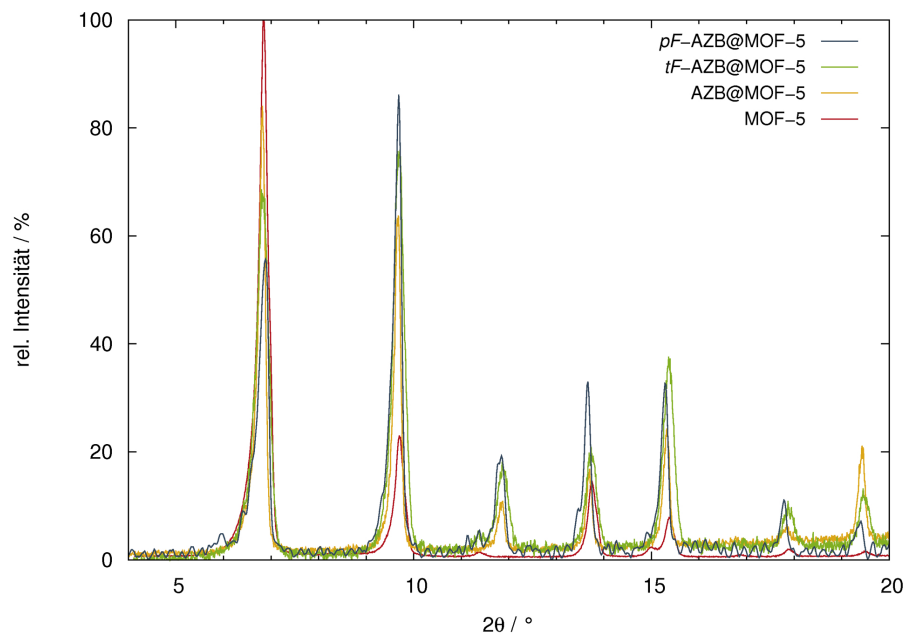
***tF*-AZB@MOF-5 (16)**

Wie bereits beschrieben, wurde *tF*-AZB@MOF-5 mittels Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die mittels *Le Bail*-Methode verfeinerte Elementarzelle und die ermittelte Raumgruppe stimmen gut mit den Erwartungen überein. Die Elementarzelle weicht nur minimal von der für AZB@MOF-5 aus Synchrotron-Daten bestimmten Elementarzelle ab. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.37 zusammengefasst. Eine Abbildung der Anpassung findet sich im Anhang in Abbildung 5.51.

Abbildung 2.69 zeigt den Vergleich der Diffraktogramme von MOF-5 mit verschiedenen Gastmolekülen: AZB@MOF-5 (**1**), *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) und *tF*-AZB@MOF-5 (**16**). Zur besseren Übersicht wurde das Diffraktogramm von *oF*-AZB@MOF-5 (**11**) nicht zusätzlich gezeigt, da die Datenqualität aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nur mäßig ist und sich die Messungen somit schlecht vergleichen lassen. Zusätzlich ist die Messung von unbeladenem MOF-5 gezeigt. Zu erkennen ist die schrittweise Änderung der Reflexintensitäten ausgehend von MOF-5 zu *pF*-AZB@MOF-5 hin. Diese ist auf die zunehmende Fluor-Substitution der Gastmoleküle zurückzuführen. Im unbeladenen MOF-5 besitzt der erste Reflex die größte Intensität. Man sieht, wie sie durch die Einlagerung der Gastmoleküle von *tF*-AZB@MOF-5 zu *pF*-AZB@MOF-5 stetig abnimmt, während die Intensität des zweiten Reflexes dabei zunimmt. Ein ähnlicher Verlauf lässt sich für einige weitere Reflexe ausmachen. Die Lagen bleiben dadurch unbeeinflusst. Für jedes System findet sich zusätzlich ein Reflex, der eine höhere Intensität aufweist als bei einer gleichmäßigen Änderung erwartet. Diese finden sich in Abbildung 2.69 bei $2\theta = 13,6^\circ$ (*pF*-AZB@MOF-5, *400*), $15,2^\circ$ (*tF*-AZB@MOF-5, *420*) und $19,6^\circ$ (AZB@MOF-5, *440*).

Tab. 2.37: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MOF-5.

<i>tF</i> -AZB@MOF-5 (16)	
Formeleinheit	<i>tF</i> -AZB ₃ @Zn ₄ O(BDC) ₃
T / K	298
RG (Nr.), Z	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (225), 8
a / Å	25,785(1)
V / Å ³	17144,5(7)
R_P / wR_P	0,0655 / 0,0959
<i>GOF</i>	1,11

**Abb. 2.69:** Ausschnitt der gemessenen Diffraktogramme von MOF-5 (rot), AZB@MOF-5 (**1**) (gelb), *tF*-AZB@MOF-5 (**16**) (grün) und *pF*-AZB@MOF-5 (**6**) (grau), *STOE StadiP*, Kapillare, Nachmessungen.

***tF*-AZB@MIL-68(In) (17)**

Von *tF*-AZB@MIL-68(In) wurden hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und 120 K aufgenommen. Die in *Le Bail*-Fits verfeinerten Zellparameter und Gütefaktoren sind in Tabelle 2.38 aufgeführt. Die *Le Bail*-Fits sind im Anhang in Abbildung 5.52, 5.53 und 5.54 gezeigt.

In den Diffraktogrammen zeigen sich bei Raumtemperatur mehrere Reflexe, die mit der erwarteten Elementarzelle nicht indiziert werden können. Mit einer Ausnahme bei $2\theta = 2,9^\circ$ sind sie in der Tieftemperaturmessung jedoch nicht mehr vorhanden, so dass diese Fremdreﬂexe bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Bei einer Strukturumwandlung zu tiefen Temperaturen hin wäre eher das Auftreten zusätzlicher Reflexe durch Verringerung der Symmetrie zu erwarten, wie es in AZB@MIL-68(In) (2) beobachtet wurde. Auch der zusätzliche Reflex, der bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen auftritt, wurde bislang vernachlässigt, da bei einer Indizierung keine sinnvollen Elementarzellen gefunden wurden, die das Auftreten dieses Reflexes erklären. Der *Le Bail*-Fit der bei Raumtemperatur erhaltenen Daten wurde in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) durchgeführt, die auch in AZB@MIL-68(In) (2) gefunden wurde. Für die Tieftemperatur-Daten wurden zum Vergleich Anpassungen in *Cmcm* und *Pnma* (Nr. 62) durchgeführt, da diese Strukturumwandlung in der entsprechenden Verbindung mit Azobenzol gefunden wurde. Die Gütefaktoren zeigen eine geringfügig bessere Anpassung unter Verwendung der Raumgruppe *Pnma*, die jedoch optisch in der Differenzkurve nicht erkennbar ist. Möglicherweise wäre der Unterschied zwischen beiden Raumgruppen besser erkennbar nach Verfeinerung der Reflex-Anisotropie, die jedoch nicht stabil konvergierte und daher nicht freigegeben wurde. Insgesamt kann somit nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob in *tF*-AZB@MIL-68(In) eine Strukturumwandlung zu tiefen Temperaturen hin stattfindet.

In Abbildung 2.56 auf Seite 125 ist der Vergleich der Labor-Röntgenpulverdiffraktogramme von *tF*-AZB@MIL-68(In) mit unbeladenem MIL-68(In) *ht* und den Substanzen mit den weiteren Gastmolekülen gezeigt. Es zeigen sich deutliche Änderungen der Reflexintensitäten abhängig von der Art der Gastmoleküle.

Tab. 2.38: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von *tF*-AZB@MIL-68(In) bei Raumtemperatur und 120 K.

<i>tF</i> -AZB@MIL-68(In) (17)			
Formeleinheit	<i>tF</i> -AZB _{0,55} @In(OH)(BDC)		
T / K	298	120	
RG (Nr.), Z	<i>Cmcm</i> (63), 12	<i>Cmcm</i> (63), 12	<i>Pnma</i> (62), 12
a / Å	21,8396(9)	21,8174(9)	37,274(1)
b / Å	37,440(2)	37,294(2)	7,2061(2)
c / Å	7,2231(2)	7,2049(2)	21,8147(8)
V / Å ³	5906,2(4)	5862,3(4)	5859,5(4)
<i>R_P</i> / <i>wR_P</i>	0,1191 / 0,1670	0,0862 / 0,1268	0,0813 / 0,1207
<i>GOF</i>	0,88	1,48	1,41
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	-	-	-
Messbereich (<i>2θ</i>) / °	1,200 - 35,496		1,200 - 35,496
<i>excluded regions</i> (<i>2θ</i>) / °	2,74 - 3,02		2,85 - 3,02

***tF*-AZB@MIL-68(Ga) (18)**

Auch von der Verbindung *tF*-AZB@MIL-68(Ga) wurden hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen aufgenommen. Die Ergebnisse der durchgeführten *Le Bail*-Fits finden sich in Tabelle 2.39. Die Anpassungen finden sich im Anhang in Abbildung 5.55 und 5.56. Im Unterschied zu *tF*-AZB@MIL-68(In) (17) konnten in den Diffraktogrammen von *tF*-AZB@MIL-68(Ga) alle gemessenen Reflexe unter Verwendung der erwarteten Elementarzelle und der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) berücksichtigt werden. Beim Abkühlen findet keine Strukturumwandlung statt. Es wird lediglich eine geringe Verkleinerung der Zellparameter durch thermische Kontraktion gefunden. Die Reflex-Anisotropie konnte stabil verfeinert werden und führte zu einer deutlich besseren Anpassung der gemessenen Diffraktogramme.

Der Vergleich des Labor-Röntgenpulverdiffraktogramms von *tF*-AZB@MIL-68(Ga) mit unbeladenem MIL-68(Ga) *ht* ist in Abbildung 2.57 auf Seite 125 gezeigt. Weiterhin sind dort auch die Diffraktogramme von AZB@MIL-68(Ga) (3), *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (8) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (13) abgebildet. Es zeigen sich deutliche Änderungen der Reflexintensitäten abhängig davon, welches Gastmolekül eingelagert ist.

Tab. 2.39: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von *tF*-AZB@MIL-68(Ga) bei Raumtemperatur und 120 K.

<i>tF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (18)		
Formeleinheit	<i>tF</i> -AZB _x @Ga(OH)(BDC)	
T / K	298	120
RG (Nr.), Z	<i>Cmcm</i> (63), 12	<i>Cmcm</i> (63), 12
a / Å	21,165(2)	21,127(2)
b / Å	36,581(8)	36,547(6)
c / Å	6,7436(3)	6,7382(2)
V / Å ³	5221(1)	5203(1)
<i>R_P</i> / <i>wR_P</i>	0,0891 / 0,1227	0,0524 / 0,0703
<i>GOF</i>	0,78	1,06
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	ja	ja
Messbereich (2θ) / °	1,200 - 35,496	1,200 - 35,496

***tF-AZB@MIL-53(Al)* (19)**

An der Substanz *tF-AZB@MIL-53(Al)* konnten am ESRF mehrere Messungen durchgeführt werden: Einerseits wurden, wie bereits für die anderen Substanzen beschrieben, hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und Tieftemperatur aufgenommen. Dies geschah in Glaskapillaren eines Durchmessers von 1,0 mm, um die Probenmenge der Leichtatom-Struktur im Synchrotronstrahl zu erhöhen. Andererseits wurden dünnere Kapillaren eines Durchmessers von 0,3 mm verwendet, was die Messdauer deutlich erhöhte und im Rahmen der zur Verfügung stehenden Messzeit ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis lieferte. Auf diese Weise konnte jedoch das Verhalten der Substanz unter Bestrahlung mit grünem und blauem Laserlicht beobachtet werden. Für diese Messungen wurde *tF-AZB@MIL-53(Al)* ausgewählt, da aufgrund der flexiblen Elementarzelle nicht nur Änderungen der Reflexintensitäten, sondern auch Verschiebungen von Reflexlagen möglich sind. In Tabelle 2.40 sind die Ergebnisse des *Le Bail*-Fits bei Raumtemperatur und 120 K sowie bei Raumtemperatur nach Belichtung mit $\lambda = 532$ nm und 405 nm aufgeführt.

Tab. 2.40: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fits von *tF-AZB@MIL-53(Al)* bei Raumtemperatur und 120 K sowie nach Laserbelichtung (Raumtemperatur).

<i>tF-AZB@MIL-53(Al)</i> (19)				
Formeleinheit	<i>tF-AZB_{0,25}@Al(OH)(BDC)</i>			
T / K	298	120	298	
λ / nm	-	-	532	405
Isomer	-	-	„ <i>cis</i> “	„ <i>trans</i> “
\varnothing / mm	1,0	1,0	0,3	0,3
RG (Nr.), Z	<i>Imma</i> (74), 4	<i>Imma</i> (74), 4	<i>Imma</i> (74), 4	<i>Imma</i> (74), 4
a / Å	6,6305(3)	6,6276(3)	6,6332(2)	6,6298(4)
b / Å	16,7436(7)	16,8927(9)	16,7351(5)	16,705(1)
c / Å	12,8384(7)	12,6388(9)	12,8510(4)	12,875(1)
V / Å ³	1425,3(1)	1415,0(1)	1426,55(5)	1425,9(1)
R_P / wR_P	0,1301 / 0,1678	0,0982 / 0,1309	0,1081 / 0,1331	0,1202 / 0,1453
GOF	1,06	0,94	1,00	0,98
Verfeinerung der Reflex-Anisotropie	ja	ja	ja	-
Messbereich (2θ) / °	2,000 - 35,496	2,000 - 35,496	2,001 - 35,495	2,301 - 12,495

Die gefundenen Elementarzellen bei Raumtemperatur und Tieftemperatur sowie die Raumgruppe *Imma* (Nr. 74), die für beide Temperaturen gefunden wurde, entsprechen den Erwartungen. Es findet somit keine Strukturumwandlung beim Abkühlen statt. Erneut findet sich der schon in den anderen Systemen beschriebene Atmungseffekt, bei dem sich die längere Achse der Raute (b-Achse) beim Abkühlen um etwa 0,15 Å verlängert und sich die kürzere c-Achse dagegen um etwa 0,20 Å verkürzt. Die parallel zu den Kanälen verlaufende a-Achse verkürzt sich durch Abkühlen um ca. 0,003 Å. Durch die Verfeinerung der Reflex-Anisotropie konnte besonders bei tiefen Temperaturen eine gute Anpassung an das gemessene Diffraktogramm erzielt werden. Da bislang die endgültige Normierung der Daten fehlt, konnte kein Versuch zur Strukturlösung unternommen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass im Unterschied zu AZB@MIL-53(Al) (**4**) und *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) in dieser Verbindung aufgrund der IR-spektroskopischen Untersuchungen mit einem Gemisch beider Isomere im Grundzustand zu rechnen ist. Somit müssen mindestens zwei kristallografisch unterschiedliche Azobenzol-Moleküle in der Strukturlösung verwendet werden. Die *Le Bail*-Fits sind im Anhang in Abbildung 5.59 und 5.60 gezeigt.

Die Messung von Diffraktogrammen nach Belichtung mit Laser-Licht ergab jedoch einige interessante Beobachtungen. Der Vergleich der Diffraktogramme nach Belichtung mit $\lambda = 532$ nm und $\lambda = 405$ nm ist in Abbildung 2.70 gezeigt. Im Anhang finden sich zusätzlich die Vergleiche der jeweils unbelichteten Messung mit der nach Belichtung in Abbildung 5.57 (532 nm) und 5.58 (405 nm). Ein Vergleich aller Messungen untereinander ist nicht sinnvoll, da die beiden Laserbelichtungen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden und die beiden Messungen vor Belichtung nicht genau übereinstimmen. Dies kann dadurch bedingt sein, dass zwar die gleiche Kapillare für die Belichtungen verwendet wurde, jedoch nicht beurteilt werden kann, ob sich bei der zweiten Messung (vor der Belichtung mit $\lambda = 405$ nm) eine andere Stelle der Kapillare, die schon belichtete oder zum Teil vorher belichtete Substanz im Laser- und Synchrotron-Strahl befand.

Der Vergleich der nach Belichtung mit grünem und blauem Licht erhaltenen Messungen, wie er in Abbildung 2.70 dargestellt ist, zeigt deutliche Änderungen der Reflexintensitäten. Die dargestellten Diffraktogramme wurden dabei auf die Intensität des stärksten Reflexes bei $2\theta = 2,85^\circ$ skaliert. Man kann erkennen, dass der zweite und vierte Reflex ($2\theta = 3,5^\circ$ und $5,7^\circ$) nach Belichtung mit grünem Licht an Intensität zugenommen haben. Dagegen zeigt der dritte Reflex ($2\theta = 4,9^\circ$) nach Belichtung mit blauem Licht eine höhere Intensität. Die Reflexe bei höheren 2θ -Werten ab

etwa 10° bleiben durch die Belichtung weitestgehend unbeeinflusst. Aufgrund dieser Tatsache und der Beobachtung, dass Änderungen in beide Richtungen beobachtet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die beschriebenen Intensitäts-Zu- und Abnahmen tatsächlich durch die Probe und nicht nur durch die fehlende Normierung der Messdaten hervorgerufen wurden. Weiterhin waren die Einzelmessungen, von denen anschließend mehrere aufsummiert wurden, mit etwa 15 - 30 Minuten sehr kurz. In diesem Zeitraum findet normalerweise keine große Änderung der Intensität des eintreffenden Synchrotronstrahls statt.

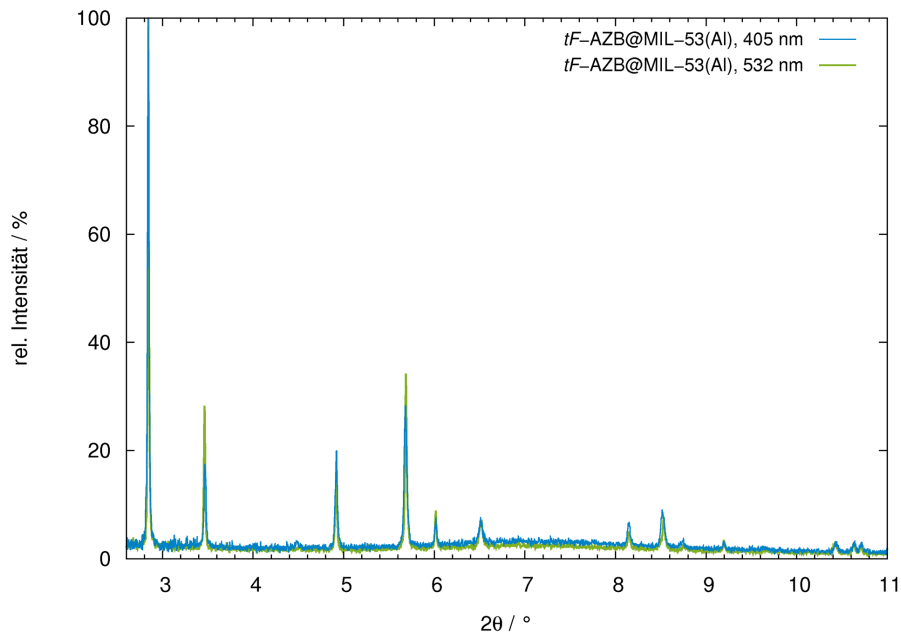


Abb. 2.70: Röntgenpulverdiffraktogramme von *tF*-AZB@MIL-53(Al) nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis); *ESRF*, Kapillare.

In Tabelle 2.40 sind auch Ergebnisse der *Le Bail*-Fits der Messungen nach Laserbelichtung aufgeführt, da der genaue Vergleich der Diffraktogramme Verschiebungen einiger Reflexlagen zeigt. Zwei Ausschnitte sind in Abbildung 2.71 und 2.72 auf Seite 167 gezeigt. Während der erste Reflex (*011*) bei $2\theta = 2,85^\circ$ seine Position nicht verändert, ist eine Verschiebung des zweiten Reflexes (*020*) durch Belichtung zu erkennen: Nach Bestrahlung mit grünem Licht liegt der Reflex bei $2\theta = 3,464^\circ$ und nach Bestrahlung mit blauem Licht bei $2\theta = 3,472^\circ$. Er ist somit um $0,008^\circ$ zu einem höherem 2θ -Wert verschoben. Weiterhin ist eine deutliche Verbreiterung des Reflexes nach Belichtung mit $\lambda = 405$ nm zu erkennen. Es entsteht der Eindruck, als ob möglicherweise zwei Reflexe überlagern: Einer bei etwas höherem Winkel, der

verschoben wurde durch die Belichtung mit blauem Licht, und ein zweiter bei kleinerem 2θ -Wert, der eher dem Reflexes nach der Belichtung mit grünem Licht entspricht. Ähnliche Beobachtungen werden bei Betrachtung der Lagen des 5. Reflexes gemacht (Abbildung 2.72). Die Verschiebung findet diesmal jedoch in die entgegengesetzte Richtung statt. Nach Belichtung mit grünem Licht findet sich der Reflex bei $2\theta = 5,686^\circ$ und nach Belichtung mit blauem Licht bei $2\theta = 5,680^\circ$ (022). Er verschiebt sich somit um $0,006^\circ$ zu kleinerem Winkel.

Die Intensität des verwendeten blauen Laserpointers war mit 1 mW Leistung geringer als die des grünen Lasers. Zusätzlich war die Belichtungsdauer nur kurz (insgesamt 75 Minuten). Somit wurde eventuell nur die sich in der Glaskapillare außen befindende Substanz belichtet und nur dort die teilweise Isomerisierung von Tetrafluorazobenzol ins *trans*-Isomer ausgelöst. Weiterhin besteht der Grundzustand in *tF*-AZB@MIL-53(Al) schon zu einem größeren Teil aus dem *cis*-Isomer (63 % nach den IR-spektroskopischen Untersuchungen) und die Umwandlung ins *trans*-Isomer erfolgt durch Belichtung mit $\lambda = 405$ nm nur zu 90 %. Dies alles spricht dafür, dass für die durchgeführte Belichtung mit dem zur Verfügung stehenden blauen Laser ein Substanzgemisch zu erwarten ist und so eine Verbreiterung der gemessenen Reflexe zu erklären ist.

Bestätigt werden die beobachteten Reflexverschiebungen durch die aus den *Le Bail*-Fits erhaltenen Zellparameter. Diese sind in Abbildung 5.61 und 5.62 im Anhang gezeigt. Aufgrund der vergleichsweise schlechten Qualität der Diffraktogramme und um eine bessere Vergleichbarkeit der Zellparameter zu erzielen, wurde die Nullpunktverschiebung nicht freigegeben, sondern festgesetzt auf den Wert, der aus der Verfeinerung der Raumtemperaturmessung mit der dickeren Kapillare erhalten wurde. Die Reflexanisotropie konnte für die Messung nach Belichtung mit grünem Licht stabil verfeinert werden und wurde bei der Messung nach Belichtung mit blauem Licht aufgrund der schon beschriebenen Reflexverbreiterung nicht freigegeben. Durch Auslösen der *cis*→*trans*-Isomerisierung zeigt sich eine Verkürzung der b-Achse um etwa $0,030 \text{ \AA}$. Diese geht einher mit einer gleichzeitigen Verlängerung der c-Achse um etwa $0,024 \text{ \AA}$. Der rautenförmige Kanal verformt sich somit nach Belichtung leicht in Richtung der offenen Form des MOFs. Dieses Ergebnis widerspricht insofern den Erwartungen, als dass bei einem größeren Anteil an planaren *trans*-Tetrafluorazobenzol-Molekülen weniger Platz in den Kanälen erforderlich ist als zur Packung des „sperrigeren“ *cis*-Isomers. Der durch Laserlicht ausgelöste Atmungseffekt geht jedoch in die entgegengesetzte Richtung. Da die beobachteten Änderungen jedoch nur sehr klein sind und eine auffällige Verbreiterung der Reflexe gefunden wurde, kann vermutet werden, dass nur

ein geringer Teil der Gastmoleküle ins *trans*-Isomer überführt wurde. In diesem Fall ist denkbar, dass die günstige planare Packung der Gastmoleküle und das Zusammenziehen der Poren noch nicht möglich ist und die teilweise Isomerisierung zum *trans*-Isomer zu einer Ausdehnung des rautenförmigen Kanals führt. Die durchgeführte Belichtung mit blauem Laserlicht sollte somit unbedingt mit einer höheren Leistung und über einen längeren Zeitraum wiederholt werden. Dabei muss sichergestellt werden, dass die vollständige Probensubstanz belichtet wird.

Die Zellparameter des Grundzustands und die nach Belichtung mit $\lambda = 532$ nm erhaltenen Zellparameter sind in Tabelle 2.41 gegenübergestellt. Beim Vergleich dieser Werte wird deutlich, dass ein höherer Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol mit einer Vergrößerung des Zellvolumens um 1,2 Å einher geht. Die b-Achse zeigt durch Belichtung eine Verkürzung um etwa 0,008 Å und die c-Achse eine Verlängerung um 0,013 Å. Es konnte somit ein durch die *trans*→*cis*-Isomerisierung ausgelöster Atmungseffekt von *tF*-AZB@MIL-53(Al) röntgenpulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden.

Tab. 2.41: Zellparameter von *tF*-AZB@MIL-53(Al) im Grundzustand und nach Laserbelichtung mit $\lambda = 532$ nm.

<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Al) (19)		
	GZ	„ <i>cis</i> “-Tetrafluorazobenzol
a / Å	6,6305(3)	6,6332(2)
b / Å	16,7436(7)	16,7351(5)
c / Å	12,8384(7)	12,8510(4)
V / Å ³	1425,3(1)	1426,55(5)

In der Literatur findet sich bislang nur ein Beispiel für eine photoinduzierte Änderung der Zellparameter eines MOFs durch Schalten der eingelagerten Gastmoleküle.^[93] Dabei wurden die Strukturänderungen von Azobenzol, ausgelöst durch die *trans*→*cis*-Isomerisierung, auf das als Wirtsmaterial verwendete ZnI₂(BDC)₂(dabco)^[145] übertragen. Dies zeigte sich ebenfalls durch eine Verschiebung der Reflexlagen sowie durch eine Änderung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme bei 77 K.

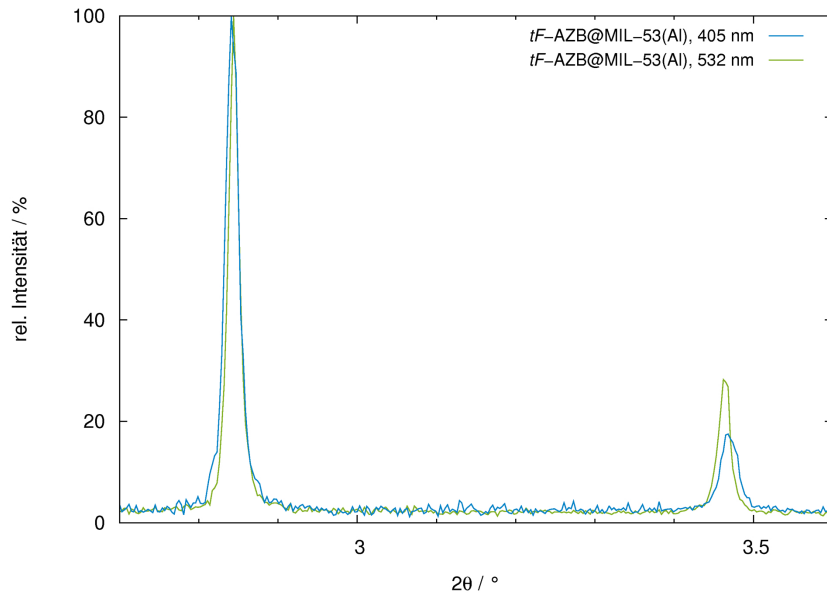


Abb. 2.71: Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme von *tF*-AZB@MIL-53(Al) nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis); *ESRF*, Kapillare.

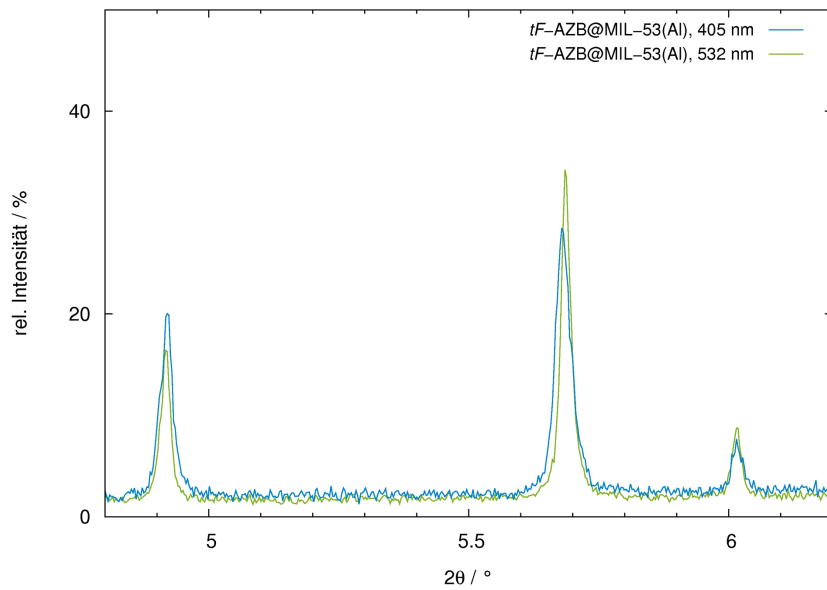


Abb. 2.72: Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme von *tF*-AZB@MIL-53(Al) nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grün) und $\lambda = 405$ nm (türkis); *ESRF*, Kapillare.

***tF*-AZB@MIL-53(Ga) (20)**

In Tabelle 2.42 ist das Ergebnis des an der Labor-Röntgenpulverdiffraktionsmessung von *tF*-AZB@MIL-53(Ga) durchgeführten *Le Bail*-Fits gezeigt. Da das Produkt Reflexe zeigte, die in der erwarteten Elementarzelle nicht indiziert werden konnten, wurde die Anpassung unter Eingabe von *excluded regions* durchgeführt. Die Fremdreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm sind vermutlich auf das Einsetzen eines nicht phasenreinen Edukts zurückzuführen. So wurde im Edukt ein Reflex bei $2\theta = 7,9^\circ$ beobachtet, der auch im Produkt zu sehen war, aber nicht zugeordnet werden konnte. Auch der zweitstärkste Fremdreflex bei $2\theta = 21,5^\circ$ ist schon im Edukt vorhanden. Der *Le Bail*-Fit ist im Anhang in Abbildung 5.63 gezeigt.

Bislang ist die phasenreine Synthese der Substanz nicht gelungen. Da die Nebenphase nicht in der Reaktion mit Tetrafluorazobenzol entsteht und sie durch die Einlagerung der Gastmoleküle keine Änderungen zeigt, sind in ihr vermutlich keine Gastmoleküle enthalten. Somit wurde die Substanz für photochemische Experimente verwendet.

Tab. 2.42: Kristallografische Daten und *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-53(Ga).

<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (20)	
Formeleinheit	<i>tF</i> -AZB _x @Ga(OH)(BDC)
T / K	298
RG (Nr.), Z	<i>Imma</i> (74), 4
a / Å	6,7348(4)
b / Å	16,948(1)
c / Å	12,979(1)
V / Å ³	1481,4(2)
R_P / wR_P	0,0489 / 0,0661
<i>GOF</i>	1,45
<i>excluded regions</i> (2θ) / °	7,2 - 8,2
	8,9 - 9,6
	11,9 - 13,0
	15,2 - 16,6
	21,2 - 21,9

2.6 Vergleich der untersuchten Verbindungen

2.6.1 Vergleich des photochemischen Verhaltens

Beim Vergleich der Isomeren-Anteile, die für die fluorierten Azobenzole eingelagert in den verschiedenen MOFs durch Bestrahlung erhalten wurden, fallen einige Trends abhängig von Gastmolekül und Wirtsmaterial auf. Prinzipiell wurde in allen untersuchten Verbindungen eine Schaltbarkeit der Gastmoleküle gefunden. Die fluorierten Azobenzole packen sich somit in keinem der Systeme so dicht, dass eine Isomerisierung in den Poren verhindert wird. Nur in AZB@MIL-53(Al) (**4**), also bei der Einlagerung des nicht fluorierten Azobenzols, wurde dieser Fall gefunden. Alle maximal erhaltenen Anteile an *trans*- und *cis*-Isomer sind in Tabelle 2.43 zusammengefasst.

Tab. 2.43: Verwendete Azobenzole: Übersicht der maximal erhaltenen Anteile der *trans*- und *cis*-Isomere. Die mit * markierten Anteile können möglicherweise noch gesteigert werden durch bessere Präparation des Presslings bzw. längere Belichtungsdauer.

	AZB <i>trans</i> / <i>cis</i> / %	<i>pF</i> -AZB <i>trans</i> / <i>cis</i> / %	<i>oF</i> -AZB <i>trans</i> / <i>cis</i> / %	<i>tF</i> -AZB <i>trans</i> / <i>cis</i> / %
MOF-5	100 / 25	100 / \approx 50		93 / 82
MIL-68(In)	100 / 30	100 / 79	88* / 90*	95 / 95
MIL-68(Ga)	100 / 27	100 / 40		96 / 93
MIL-53(Ga)				90 / 94*
MIL-53(Al)	100 / 0	100 / „wenig <i>cis</i> “	100 / 56	90 / 100

Im Fall von Perfluorazobenzol und Octafluorazobenzol als Gastmolekül wird umso weniger *cis*-Isomer erhalten, je kleiner die Poren des verwendeten MOFs sind. So betrug der maximale Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol in *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**) 79 %, während in den Verbindungen mit MIL-68(Ga) und MOF-5 40 % beziehungsweise ca. 50 % gefunden wurden. Mit Octafluorazobenzol als Gastmolekül lässt sich ein größerer Anteil des *cis*-Isomers erhalten als in den entsprechenden Verbindungen mit Perfluorazobenzol. Wiederum ist der maximal erhaltene Anteil in *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) mit 90 % größer als in *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) (56 %). Die Verbindungen mit Azobenzol zeigen keinen deutlichen Einfluss durch die Wahl des Wirtsmaterials, mit Ausnahme der schon erwähnten Beobachtung, dass in AZB@MIL-53(Al) (**4**) keine *trans*→*cis*-Isomerisierung möglich ist.

Eingelagert in den MOFs der MIL-68-Serie wurde ein etwas größerer Anteil *cis*-Azobenzol erhalten (30 / 27 %) als in MOF-5 (25 %). Insgesamt lassen sich mit Azobenzol als Gastmolekül zwar vergleichsweise geringe Anteile des *cis*-Isomers erhalten, aber im Vergleich zu festem Azobenzol wird durch die Einlagerung eine deutliche Verbesserung erzielt (12 %).

Mit Tetrafluorazobenzol als Gastmolekül wird ein anderer Trend gefunden: Höhere Anteile an *cis*-Tetrafluorazobenzol werden in den MOFs gefunden, die eine verbrückende Hydroxid-Funktion im anorganischen Subnetzwerk besitzen. In *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) wurde die vollständige Umwandlung ins *cis*-Isomer erreicht (82 Minuten Belichtung). Möglicherweise ist dies auch in *tF*-AZB@MIL-53(Ga) (**20**) nach einer längeren Belichtungsdauer möglich. Dies wurde bislang nicht untersucht (maximal 30 Minuten).

Der Vergleich der maximal erhaltenen Anteile der jeweiligen *trans*-Isomere zeigt einen entgegengesetzten Verlauf. Während mit Perfluorazobenzol als Gastmolekül in allen Fällen 100 % *trans*-Perfluorazobenzol erhalten wurde, war dies im Fall von Octafluorazobenzol nicht immer möglich. In *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) wurden maximal 88 % *trans*-Octafluorazobenzol erhalten, während in MIL-53(Al), welches einen deutlich kleineren Kanaldurchmesser besitzt, 100 % des *trans*-Isomers photochemisch erzeugt werden konnten. Im Fall von Tetrafluorazobenzol als Gastmolekül wurden in den drei MOFs mit größerem Porendurchmesser ähnliche Anteile an *trans*-Isomer erhalten: Sie lagen zwischen 93 % (*tF*-AZB@MOF-5 (**16**)) und 96 % (*tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**)). In *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) und *tF*-AZB@MIL-53(Ga) (**20**) wurde ein kleinerer Anteil von 90 % erhalten.

Tab. 2.44: Fluorierte Azobenzole: Übersicht des Anteils an *trans*-Isomer im Grundzustand.

	<i>pF</i> -AZB <i>trans</i> (GZ) / %	<i>oF</i> -AZB <i>trans</i> (GZ) / %	<i>tF</i> -AZB <i>trans</i> (GZ) / %
MOF-5	≈ 80	62 - 88	52
MIL-68(In)	55	62	51
MIL-68(Ga)	87	62 - 88	45
MIL-53(Ga)	100	„wenig <i>cis</i> “	37
MIL-53(Al)	100	99	37

Die gleiche Entwicklung zeigt auch die Isomeren-Zusammensetzung im Grundzustand. Je mehr *cis*- und je weniger *trans*-Isomer durch Belichtung erhalten werden konnte, desto stärker ist auch die Zusammensetzung im Grundzustand vor der Belichtung schon in Richtung des *cis*-Isomers verschoben. Azobenzol ist in Tabelle 2.44 nicht aufgeführt, da der Grundzustand immer aus 100% *trans*-Isomer besteht.

Die Beobachtungen lassen schlussfolgern, dass im Fall von Perfluorazobenzol und Octafluorazobenzol vor allem sterische Effekte für das Schaltverhalten verantwortlich sind. Je größer der Porendurchmesser des Wirtsmaterials und je kleiner das Gastmolekül ist, desto größer ist auch der maximal erhaltene Anteil an *cis*-Isomer. Gleichzeitig scheint das Vorliegen des *trans*-Isomers bei kleineren Kanälen und größerem Gastmolekül bevorzugt.

Bei Tetrafluorazobenzol könnte die Isomerisierung neben sterischen Effekten durch Gast-Wirt-Wechselwirkungen mit der Hydroxid-Funktion des MOFs beeinflusst sein. Auffällig ist, dass bei MIL-53 und MIL-68 als Wirtsmaterial höhere Anteile an *cis*-Tetrafluorazobenzol durch Belichtung erhalten wurden als in *tF*-AZB@MOF-5. Weiterhin wurden nur mit diesem Gastmolekül deutliche Änderungen der Lage der O-H-Valenzschwingung durch Belichtung beobachtet. Es sind O-H... π -Wechselwirkungen denkbar, wie sie in AZB@MIL-68(Ga) (**3**) und AZB@MIL-53(Al) (**4**) anhand ihrer Kristallstrukturen abgeleitet wurden. Dafür spricht der Vergleich der Zahlenwerte, um den die Schwingungen verschoben sind. Sie sind in Tabelle 2.45 für alle Verbindungen zusammengefasst.

Die stärksten Verschiebungen finden sich in den jeweiligen Verbindungen mit Azobenzol als Gastmolekül (-39 bis -55 cm⁻¹). Deutlich schwächer verschoben ist die O-H-Valenzschwingung, wenn Perfluorazobenzol (-3 bis -16 cm⁻¹) oder Octafluorazobenzol (-5 bis -24 cm⁻¹) eingelagert ist. Das ähnliche Verhalten der stark fluorierten Azobenzole ist vermutlich auf die schon beschriebene positive Partiaalladung des aromatischen Systems zurückzuführen. Sie wurde sowohl in Pentafluorbenzol als auch in 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol nachgewiesen^[140] und ermöglicht die Ausbildung von O-H...F-Wechselwirkungen, da die Fluoratome negativ polarisiert sind. Diese konnten anhand der Kristallstruktur von *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**4**) bestätigt werden und bewirken eine geringe Verschiebung der O-H-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen hin. Die Verbreiterung der Bande nach Bestrahlung mit grünem Licht in *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) zeigt, dass die nicht homogene Substitution des Azobenzols einen Einfluss auf die Wechselwirkungen der beiden Isomere mit dem Wirtsmaterial hat. Dieser scheint jedoch so schwach zu sein, dass es nicht zur Ausprägung einer klar erkennbaren neuen Bande kommt.

Tab. 2.45: Übersicht über die Verschiebungen der O-H-Valenzschwingungen in Bezug auf das jeweilige unbeladene MOF. Die Verbindungen **3**, **4** und **9** sind mittels Kristallstruktur charakterisiert. Die mit * markierte Bande zeigt nach Belichtung eine Verbreiterung zu kleineren Wellenzahlen hin, ohne dass eine definierte Bande erkennbar ist. Die mittig in Klammern aufgeführten Verschiebungen stammen aus IR-Messungen des Grundzustands.

	„trans“-Isomer $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	„cis“-Isomer $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
AZB@MIL-68(In) (2)	-55	-55
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(In) (17)	-49	-12
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(In) (7)	-16	-16
<i>oF</i> -AZB@MIL-68(In) (12)	-7 / -15	-7 / -15
AZB@MIL-68(Ga) (3)	-39	-39
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (18)	-14	-24
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (8)	-3 / -10	-3 / -10
<i>oF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (13)		(-7)
AZB@MIL-53(Al) (4)	-39	-39
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Al) (19)	-11 / -17	-28
<i>pF</i>-AZB@MIL-53(Al) (9)	-10	-10
<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Al) (14)	-10	-10*
AZB@MIL-53(Ga) (5)		(-45)
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (20)	-14 / -17	-25
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (10)		(-3)
<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (15)		(-5 / -24)

Im Fall von Tetrafluorazobenzol als Gastmolekül zeigt sich ein anderes Bild: 1,3-Difluorbenzol weist wie Benzol ein negatives Quadrupolmoment senkrecht zur Molekülebene auf, das aromatische System ist dementsprechend negativ polarisiert.^[140] Dieser Fall sollte auch in Tetrafluorazobenzol vorliegen und ermöglicht die Funktion des π -Elektronensystems als Elektronendonator. In allen untersuchten Substanzen wird ein starker Einfluss der Isomerisierung in den Poren auf die Verschiebung der O-H-Valenzschwingung gefunden.

Dabei wird in tF -AZB@MIL-68(Ga) (**18**), tF -AZB@MIL-53(Al) (**19**) und tF -AZB@MIL-53(Ga) (**20**) eine stärkere Verschiebung nach Belichtung mit $\lambda = 532$ nm beobachtet (-24 bis -28 cm^{-1}). Nach Belichtung mit $\lambda = 405$ nm sind die Banden um -11 bis -17 cm^{-1} verschoben. Eine mögliche Interpretation kann sein, dass es je nach Ausrichtung der Gastmoleküle in den Poren zur Ausbildung von O-H $\cdots\pi$ - (stärkere Verschiebung) oder O-H \cdots F-Wechselwirkungen (schwächere Verschiebung) kommt. Dabei ist die Verschiebung der O-H-Valenzschwingung bei Wechselwirkung mit dem aromatischen System schwächer als in den Verbindungen mit Azobenzol als Gastmolekül, da die zwei Fluorsubstituenten dem π -System Elektronendichte entziehen. In tF -AZB@MIL-68(Ga) (**18**), tF -AZB@MIL-53(Al) (**19**) und tF -AZB@MIL-53(Ga) (**20**) liegen somit wahrscheinlich O-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zum *cis*-Isomer und O-H \cdots F-Wechselwirkungen zum *trans*-Isomer vor.

In tF -AZB@MIL-68(In) (**17**) wird die entgegengesetzte Beobachtung gemacht, da hier eine deutlich stärkere Verschiebung nach Bestrahlung mit blauem Licht gefunden wird (-49 cm^{-1} im Vergleich zu -12 cm^{-1}). In der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchung von AZB@MIL-68(In) (**2**) wurde eine Phasenumwandlung zu tiefen Temperaturen hin gefunden, die es in AZB@MIL-68(Ga) (**3**) nicht gibt. Im etwas größeren Hohlraum von MIL-68(In) scheinen sich die Gastmoleküle anders anzuordnen als in MIL-68(Ga), dieser Fall liegt möglicherweise auch mit Tetrafluorazobenzol als Gastmolekül vor.

Inwiefern die O-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung die Isomerisierung genau beeinflusst, kann nicht gesagt werden. Auffällig ist jedoch, dass trotz der kleineren Kanäle von MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) in diesen MOFs der größte Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten werden konnte. Die Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen Hydroxid-Funktion und π -Elektronensystem der Gastmoleküle scheint eine Triebkraft für die *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung von Tetrafluorazobenzol darzustellen.

Insgesamt ist das Schaltverhalten der fluorierten Azobenzole im Vergleich zu den kristallinen Feststoffen deutlich verbessert. In Perfluorazobenzol konnte keine photochemisch ausgelöste Isomerisierung gefunden werden. Nach Belichtung von Tetrafluorazobenzol konnten nur maximal 37% *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten werden.

2.6.2 Vergleich der Elementarzellen und Raumgruppen

Verbindungen mit MOF-5, MIL-68(In) und MIL-68(Ga)

In den Verbindungen mit MOF-5 als Wirtsmaterial, AZB@MOF-5 (**1**), *pF*-AZB@MOF-5 (**6**), *oF*-AZB@MOF-5 (**11**) und *tF*-AZB@MOF-5 (**16**), wurden durch Einlagerung der Gastmoleküle weder Änderungen der Elementarzelle noch der Raumgruppe gefunden.

Die Substanzen, in denen MIL-68(Ga) als Wirt verwendet wurde, AZB@MIL-68(Ga) (**3**), *pF*-AZB@MIL-68(Ga) (**8**), *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (**13**) und *tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**), zeigen ohne Ausnahme die Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63). Im Fall von AZB@MIL-68(Ga) und *tF*-AZB@MIL-68(Ga) wurden Untersuchungen mittels hochaufgelöster Synchrotron-Pulverdiffraktion bei Raumtemperatur und 120 K durchgeführt. Diese zeigten, dass durch Abkühlen keine Strukturumwandlung erfolgt, die Gastmoleküle somit unverändert fehlgeordnet sind.

Ein anderes Bild zeigt sich mit MIL-68(In) als Wirtsmaterial. Die Labor-Pulverdiffraktionsdaten bestätigen für alle Verbindungen (AZB@MIL-68(In) (**2**), *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**), *oF*-AZB@MIL-68(In) (**12**) und *tF*-AZB@MIL-68(In) (**17**)) zwar die erwartete Raumgruppe *Cmcm* bei Raumtemperatur. Auch in den hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen von AZB@MIL-68(In) und *tF*-AZB@MIL-68(In) wird diese Raumgruppe bei Raumtemperatur bestätigt. Beim Abkühlen von AZB@MIL-68(In) (**2**) wurde dagegen das Auftreten zusätzlicher Reflexe beobachtet, die auf eine Strukturumwandlung und den Symmetrieabbau zur Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) zurückzuführen sind. Vermutlich ist eine Verringerung der Fehlordnung der Azobenzol-Moleküle in den MOF-Kanälen dafür verantwortlich. Im Fall von *tF*-AZB@MIL-68(In) (**17**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig entschieden werden, ob nach Abkühlen die Raumgruppe *Cmcm* bestehen bleibt oder ebenfalls eine Umwandlung zu *Pnma* erfolgt. Die durchgeführten *Le Bail*-Fits zeigen leicht verbesserte Gütefaktoren unter Verwendung der Raumgruppe *Pnma*. Da zusätzlich in den IR-Spektren nach Belichtung Änderungen gefunden werden, die nicht mit denen in *tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**) übereinstimmen, scheint die Anordnung der Gastmoleküle in diesen beiden Substanzen unterschiedlich zu sein. Der geringe Unterschied der beiden isotypen MOFs MIL-68(Ga) und MIL-68(In) erweist sich damit als ausreichend für eine andere Anordnung der Gastmoleküle.

Atmungseffekt der Verbindungen mit MIL-53(Al) und MIL-53(Ga)

In den flexiblen MOFs MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) wird durch Einlagerung der Gastmoleküle eine Änderung der Elementarzelle ausgelöst. Es zeigt sich ein Einfluss durch die Anzahl n der Fluor-Substituenten ($n=0, 4, 8, 10$). Bei Verwendung des nicht fluorierten Azobenzols (AZB@MIL-53(Al) (**4**)) als Gastmolekül wurde das kleinste Volumen der Elementarzelle bestimmt. Nach Einlagerung von Perfluorazobenzol (*pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**)) ist das Volumen um ungefähr 45 \AA^3 größer. Bei MIL-53(Ga) beträgt der Unterschied zwischen AZB@MIL-53(Ga) (**5**) und *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (**10**) 29 \AA^3 . Durch Abkühlen wird der Atmungseffekt ausgelöst und das Volumen nimmt um 18 \AA^3 (AZB@MIL-53(Al) (**4**)) beziehungsweise 19 \AA^3 (*pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**)) ab. Mit MIL-53(Ga) als Wirtsmaterial wurde nur die Verbindung AZB@MIL-53(Ga) (**5**) zusätzlich bei tiefen Temperaturen untersucht, das Volumen nimmt durch Abkühlen um ungefähr 32 \AA^3 ab. Zu beachten ist hierbei, dass eine Verdoppelung von zwei Achsen und zusätzlich eine Verzerrung ins Monokline bei 120 K gefunden wurde. Zur Diskussion im Vergleich mit den anderen Verbindungen wurde das Volumen dementsprechend durch vier geteilt. Die Volumina der Elementarzellen sind in Abbildung 2.73 (MIL-53(Al)) und 2.74 (MIL-53(Ga)) gegen die untersuchten Verbindungen aufgeführt. Dabei steigt der Fluorgehalt der Gastmoleküle von links nach rechts. Von einem temperaturabhängigen Atmungseffekt wird bei diesen Verbindungen deshalb gesprochen, da sich das Volumen nicht nur durch thermische Kontraktion verringert, sondern jeweils die Verlängerung einer Achse und die Verkürzung einer zweiten Achse (entsprechend der Ausrichtung der rautenförmigen Kanäle) gefunden wird. In AZB@MIL-53(Al) (**4**) beispielsweise verkürzt sich die c-Achse durch Abkühlen von Raumtemperatur auf 120 K von $12,4009(2) \text{ \AA}$ auf $12,0690(3) \text{ \AA}$ während sich gleichzeitig die a-Achse von $17,0079(3) \text{ \AA}$ auf $17,2258 \text{ \AA}$ verlängert.

Aufgetragen sind auch die Volumina der Verbindungen mit Tetrafluorazobenzol und Octafluorazobenzol als Gastmolekül. Diese wurden in der bisherigen Diskussion vernachlässigt und zeigen einen zweiten Faktor, der Einfluss auf das Atmen der MOFs nimmt: Die Isomeren-Zusammensetzung des Grundzustands. Mit Azobenzol und Perfluorazobenzol wurde sowohl in MIL-53(Al) als auch in MIL-53(Ga) ausschließlich das *trans*-Isomer eingelagert in den rautenförmigen Kanälen gefunden. Auch der Grundzustand von *oF*-AZB@MIL-53(Al) (**14**) kann mit 99 % des *trans*-Isomers in diese Verbindungen eingereicht werden. Dagegen besteht der Grundzustand von *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) (IR-spektroskopisch charakterisiert) zu 63 % aus *cis*-Tetrafluorazobenzol.

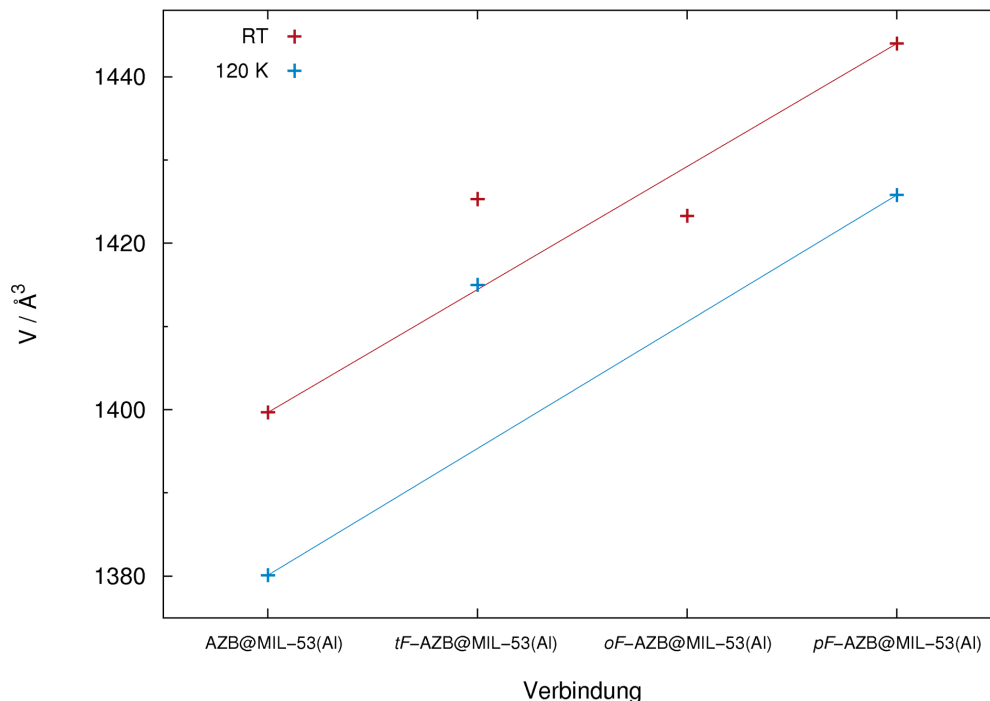


Abb. 2.73: Zellvolumina der Verbindungen mit MIL-53(Al) als Wirtsmaterial, bei Raumtemperatur (rot) und Tieftemperatur, soweit vorhanden (türkis). Alle Volumina wurden aus hochauflösten Synchrotron-Diffraktogrammen bestimmt.

Aus Abbildung 2.73 ist ersichtlich, dass dieses auch röntgenpulverdiffraktometrisch bestätigt wird: Werden die Volumina von AZB@MIL-53(Al) (4) und *pF*-AZB@MIL-53(Al) (9) verbunden, so liegt auch das RT-Volumen von *oF*-AZB@MIL-53(Al) (14) in etwa auf dieser Geraden. Dagegen ist das Volumen von *tF*-AZB@MIL-53(Al) (19) durch die Einlagerung des „sperrigeren“ *cis*-Isomers deutlich größer als anhand des beobachteten Trends erwartet. Wäre ausschließlich das *trans*-Isomer eingelagert, ließe sich ein Volumen von 1410 bis 1415 Å³ erwarten. Im Fall einer erfolgreichen *cis*→*trans*-Isomerisierung, für die die Leistung des am *ESRF* verwendeten Laserpointers (1 mW) nicht ausreichend war, wäre somit eine deutliche Volumenänderung zu erwarten.

Die IR-spektroskopische Untersuchung von *oF*-AZB@MIL-53(Ga) (15) und *tF*-AZB@MIL-53(Ga) (20) ergab, dass in diesen Verbindungen ebenfalls ein Gemisch beider Isomere vorliegt. Dabei konnte das Verhalten von *oF*-AZB@MIL-53(Al) unter Bestrahlung bislang nicht untersucht werden, so dass keine quantitative Auswertung möglich ist. Zwar kann qualitativ aus dem IR-Spektrum des Grundzustands geschlossen werden, dass deutlich mehr *trans*- als *cis*-Octafluorazobenzol eingelagert in MIL-53(Ga)

vorliegt, die Bande des *cis*-Isomers ist jedoch eindeutig vorhanden. Im Fall von *tF*-AZB@MIL-53(Ga) konnte bestimmt werden, dass der Grundzustand zu 63% aus *cis*-Tetrafluorazobenzol@MIL-53(Ga) besteht. Der Vergleich mit den Volumina von AZB@MIL-53(Ga) (**5**) und *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (**10**) (Abbildung 2.74) macht deutlich, dass auch hier ein deutlich größeres Volumen im Vergleich zum Vorliegen der reinen *trans*-Isomere gefunden wird. Die Volumina sind mit etwa 1481 \AA^3 (*tF*-AZB@MIL-53(Ga) (**20**)) und 1478 \AA^3 (*oF*-AZB@MIL-53(Ga) (**15**)) sogar größer als das Zellvolumen von *trans-pF*-AZB@MIL-53(Ga) (**10**). Dadurch, dass MIL-53(Ga) etwas größere Kanäle als MIL-53(Al) aufweist, überwiegt hier der Einfluss der Isomeren-Zusammensetzung im Vergleich zu dem des Fluorgehalts und somit der Größe der Gastmoleküle. Mit zunehmender Anzahl an Fluor-Substituenten steigt das Volumen weniger stark an als in den Systemen mit MIL-53(Al) als Wirtsmaterial.

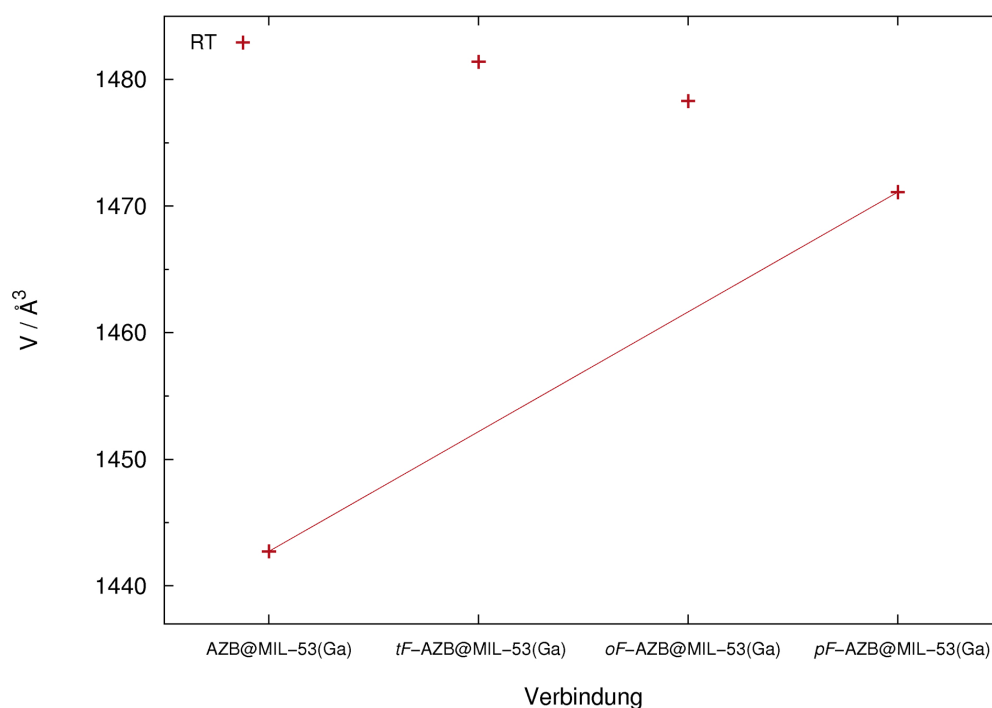


Abb. 2.74: Zellvolumina der Verbindungen mit MIL-53(Ga) als Wirtsmaterial bei Raumtemperatur (rot). Das Volumen von AZB@MIL-53(Ga) wurde aus dem hochauflösten Synchrotron-Diffraktogramm bestimmt und zur Vergleichbarkeit durch vier geteilt.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verwendung von metallorganischen Gerüstverbindungen als Wirtsmaterialien für Azobenzol und dessen fluorierte Derivate (*2,2',6,6'*-Tetrafluorazobenzol, *4H,4'H*-Octafluorazobenzol und Perfluorazobenzol) untersucht. Als Substanzklasse wurden MOFs ausgewählt, da diese Verbindungen aufgrund ihrer kristallinen Natur Strukturaufklärungen mittels Röntgenbeugung ermöglichen. Anschließend wurde das photochrome Verhalten der so erhaltenen Materialien untersucht.

Es wurden insgesamt fünf verschiedene literaturbekannte Wirtsmaterialien ausgewählt und in Form phasenreiner kristalliner Pulver synthetisiert: MOF-5, MIL-68(In), MIL-68(Ga), MIL-53(Al) und MIL-53(Ga). Diese weisen sowohl die zur Bestrahlung notwendige Farblosigkeit als auch eine ausreichende Porengröße für die Einlagerung der Gastmoleküle auf.

Die fluorierten Azobenzole konnten durch Oxidation der entsprechenden fluorierten Aniline mit Blei(IV)-acetat erhalten werden. Im Fall von Tetrafluorazobenzol wurde die Ausbeute dabei auf 38 % gesteigert. Im Vergleich dazu ist die Ausbeute in der Literatur mit 24 % angegeben (Oxidation mit Kaliumpermanganat). Es konnten Einkristalle von *trans*-Octafluorazobenzol (**I**) und *cis*-Tetrafluorazobenzol (**II**) erhalten und ihre Kristallstrukturen mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 3.1). Bislang war nur die Kristallstruktur von *trans*-Perfluorazobenzol literaturbekannt.

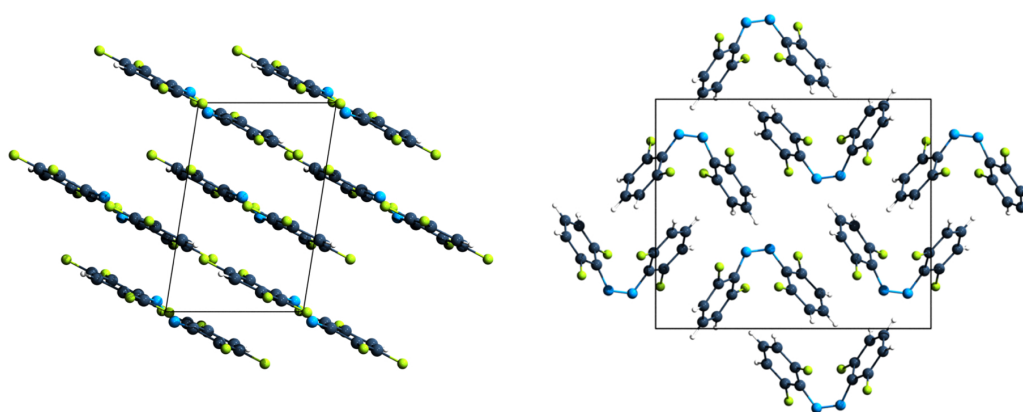


Abb. 3.1: Einkristallstrukturen der Verbindungen *trans*-Octafluorazobenzol (**I**) (links) und *cis*-Tetrafluorazobenzol (**II**) (rechts).

Durch die Kombination der fünf Wirtsmaterialien mit den vier Gastmolekülen konnten insgesamt 20 Verbindungen synthetisiert werden. Ein Überblick ist in Tabelle 3.1 gegeben. Die Einlagerung der Azobenzole erfolgte nach Aktivierung der MOFs (Entfernen von in den Poren enthaltenen Molekülen) durch Sublimation der Gastmoleküle im Vakuum bei 60 bis 75 °C.

Tab. 3.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit durch Kombination der verwendeten MOFs und Gastmoleküle synthetisierten Verbindungen.

	AZB	<i>pF</i> -AZB	<i>oF</i> -AZB	<i>tF</i> -AZB
MOF-5	(1)	(6)	(11)	(16)
MIL-68(In)	(2)	(7)	(12)	(17)
MIL-68(Ga)	(3)	(8)	(13)	(18)
MIL-53(Al)	(4)	(9)	(14)	(19)
MIL-53(Ga)	(5)	(10)	(15)	(20)

Soweit möglich, wurde das Verhältnis zwischen Gastmolekülen und einer Formeleinheit MOF aus dem mittels Elementaranalysen bestimmten Stickstoffgehalt abgeschätzt. Dieser wird durch die Einlagerung von Azobenzolen hervorgerufen, da die verwendeten MOFs selbst keinen Stickstoff enthalten. Dabei stellte sich heraus, dass beim Einsatz fluorierter Azobenzole weniger Gastmoleküle eingelagert wurden. Dies ist einerseits durch den sterischen Anspruch der Fluorsubstituenten bedingt. Zusätzlich scheinen sich die fluorierten Azobenzole aber auch weniger dicht im Poreninneren zu packen. Deutlich wird dies am Vergleich von $\text{AZB}_{0,5}@\text{MIL-53(Al)}$ (4) und $\text{pF-AZB}_{0,3}@\text{MIL-53(Al)}$ (9). Trotz des größeren Zellvolumens im Fall von $\text{pF-AZB}@\text{MIL-53(Al)}$ ($1444,0(1) \text{ \AA}^3$) gegenüber $\text{AZB}@\text{MIL-53(Al)}$ ($1399,67(4) \text{ \AA}^3$) wird hier ein kleineres Volumen pro Formeleinheit durch die Gastmoleküle eingenommen.

Die Untersuchung des photochemischen Verhaltens der eingelagerten Gastmoleküle zeigte mit einer Ausnahme, dass die Schaltbarkeit zwischen *trans*- und *cis*-Isomer nach Einlagerung in die verwendeten MOFs beibehalten wurde. Im Fall der erfolgreichen Isomerisierung wurde die Schaltbarkeit dabei im Vergleich zu den reinen kristallinen Azobenzolen stets deutlich verbessert.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (IR- und Raman-Spektren) zeigten, dass Azobenzol im Grundzustand als thermodynamisch stabileres *trans*-Isomer vorliegt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 325 \text{ nm}$ konnte die *trans*→*cis*-Isomerisierung ausgelöst werden. Dabei wurden 25 % ($\text{AZB}@\text{MOF-5}$ (1)) bis 30 % ($\text{AZB}@\text{MIL-68(In)}$ (3)) *cis*-Azobenzol erhalten. Im kristallinen Feststoff wurden

dagegen nur 12% *cis*-Isomer erhalten. Die Bestimmung der Isomeren-Verhältnisse erfolgte dabei über IR-Spektroskopie. In AZB@MIL-53(Al) (**4**) konnte keine Isomerisierung der Gastmoleküle ausgelöst werden. Die Erklärung dieser Beobachtung war durch die Strukturlösung von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) und AZB@MIL-53(Al) (**4**) aus hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktionsmessungen bei 120 K möglich. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.2 auf Seite 182 gezeigt. Die strukturellen Unterschiede der MOFs (hexagonale Kanäle in MIL-68(Ga) gegenüber rautenförmigen Kanälen in MIL-53(Al)) sorgen für unterschiedliche Packungen der Gastmoleküle. Die dichte parallele Anordnung der Azobenzol-Moleküle zueinander und zur Porenwand verhindert die Umwandlung ins *cis*-Isomer im Fall von AZB@MIL-53(Al). Anhand der Kristallstruktur konnten $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und zum Terephthalat-Anion der Porenwand nachgewiesen werden. Die im MOF-Gerüst enthaltenen Hydroxid-Funktionen bilden weiterhin Wechselwirkungen zum aromatischen System der Azobenzol-Gastmoleküle aus (O-H $\cdots\pi$). Dagegen sind in den Kanälen von MIL-68(Ga) zwei kristallografisch unterschiedliche Azobenzol-Moleküle ungefähr orthogonal zueinander angeordnet. Anstelle von $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen wurden in dieser Verbindung C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen gefunden. Auch hier lässt sich eine Wechselwirkung zwischen den Hydroxid-Funktionen des MOFs und dem aromatischen System der Gastmoleküle finden. Im IR-Spektrum bewirken diese Wechselwirkungen eine Verschiebung der O-H-Valenzschwingung um ungefähr -40 cm^{-1} .

Auch von *pF*-AZB@MIL-53(Al) (**9**) gelang die Strukturlösung aus dem hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogramm, aufgenommen bei 120 K. Im Unterschied zu Azobenzol als Gastmolekül werden in *pF*-AZB@MIL-53(Al) Wechselwirkungen des Typs O-H \cdots F zwischen den Hydroxid-Funktionen des MOFs und Perfluorazobenzol gefunden. Auch hier gibt es durch die parallele Anordnung der Gastmoleküle untereinander und zur Porenwand $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen. Die bereits beschriebene weniger dichte Packung der Gastmoleküle, wie sie aus der Kristallstruktur ersichtlich ist, ermöglicht in dieser Verbindung die *trans*→*cis*-Isomerisierung eines Teils der Perfluorazobenzol-Gastmoleküle. Im Grundzustand liegt auch in dieser Struktur nur das *trans*-Isomer vor. Dies ändert sich, wenn das MOF größere Poren besitzt. Diese liegen im Fall von MIL-68(Ga), MIL-68(In) und MOF-5 vor und führen dazu, dass dort eine Mischung beider Isomere im Grundzustand gefunden wird. Durch Belichtung mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ konnte der größte Anteil an *cis*-Perfluorazobenzol in *pF*-AZB@MIL-68(In) (**7**) erhalten werden (79%). Dieses stellt zugleich das MOF mit dem größten Porendurchmesser dar.

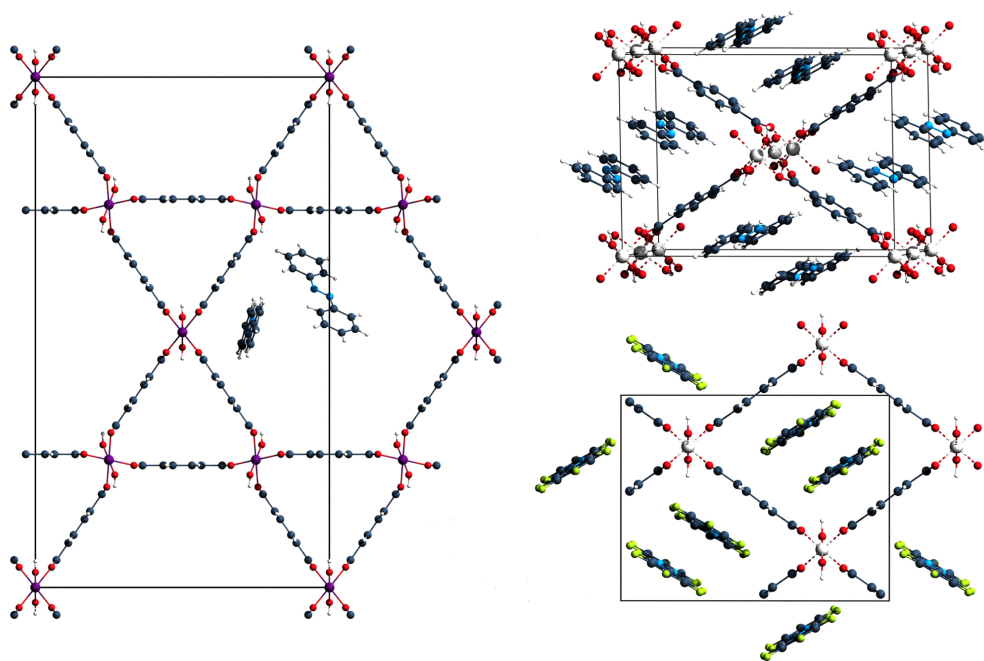


Abb. 3.2: Kristallstrukturen von $\text{AZB}_{0,66}@\text{MIL-68}(\text{Ga})$ (**3**) (links), $\text{AZB}_{0,5}@\text{MIL-53}(\text{Al})$ (**4**) (rechts, oben) und $pF\text{-AZB}_{0,3}@\text{MIL-53}(\text{Al})$ (**9**) (rechts, unten).

Vergleichbare Beobachtungen wurden bei der Untersuchung des photochemischen Verhaltens von Octafluorazobenzol, eingelagert in den verschiedenen MOFs, gemacht. Je größer die Poren sind, desto mehr *cis*-Octafluorazobenzol konnte durch Belichtung erhalten werden. Der größte Anteil wurde wiederum unter Verwendung von MIL-68(In) als Wirtsmaterial gefunden ((**13**): 90%). Während bei Azobenzol der Einfluss des Wirtsmaterials auf die Schaltbarkeit der Gastmoleküle nur gering ist, werden bei Perfluorazobenzol und Octafluorazobenzol deutliche Unterschiede abhängig vom verwendeten MOF beobachtet. Die bessere *trans*→*cis*-Isomerisierung bei größeren und bessere *cis*→*trans*-Isomerisierung bei kleineren Poren legt nahe, dass das Schaltverhalten der Gastmoleküle vor allem durch sterische Effekte beeinflusst wird.

Für Tetrafluorazobenzol wurde ein anderer Trend abhängig von den verwendeten Wirtsmaterialien gefunden. In *tF*-AZB@MOF-5 (**16**) wurde der geringste Anteil an *cis*-Tetrafluorazobenzol erhalten (82%). In den vier anderen MOFs, die als strukturelle Ähnlichkeit eine Hydroxid-Funktion im anorganischen Teil des MOF-Gerüsts aufweisen, betrug der maximale Anteil des *cis*-Isomers bis zu 100% (*tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**)). MIL-53(Al) stellt dabei das MOF mit dem kleinsten Porendurchmesser dar. In Verbindung mit der Beobachtung, dass eine Beeinflussung der Lage der O-H-Valenzschwingung durch die Belichtung gefunden wurde, kann vermutet werden, dass Gast-Wirt-Wechselwirkungen die photochemische Umwandlung in das *cis*-Isomer begünstigen. Sterische Gründe scheinen hierbei eine eher untergeordnete Rolle zu spielen.

Abhängig von den eingelagerten Gastmolekülen konnte in MIL-53(Al) und MIL-53(Ga) der Atmungseffekt dieser MOFs beobachtet werden. Durch die flexible Struktur der MOFs wurden Änderungen des Zellvolumens von maximal 45 \AA^3 gefunden. Dabei zeigte sich ein Einfluss der Isomeren-Zusammensetzung des Grundzustands auf das Volumen. Die IR-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung konnte somit röntgenpulverdiffraktometrisch bestätigt werden.

In Bezug auf die in der Aufgabenstellung formulierten Fragestellungen kristallisieren sich folgende Antworten heraus:

- Grundzustand

Der Grundzustand der Systeme besteht im Fall von Azobenzol stets aus dem thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer. Dagegen wird für die fluorierten Azobenzole ein Einfluss des Wirtsmaterials gefunden. Meist besteht der Grundzustand aus einer Mischung beider Isomere.

- Maximal erhaltene Anteile der Isomere durch Belichtung

Für Azobenzol wurden bis zu 30% *cis*-Isomer erhalten. Durch die Fluorsubstitution der Gastmoleküle wird die Schaltbarkeit deutlich verbessert und abhängig vom System bis zu 100% *cis*-Isomer erhalten. Im Vergleich zu den reinen kristallinen Azobenzolen findet sich in allen Fällen eine deutliche Verbesserung.

- Reversibilität

Die *trans/cis*-Umwandlungen sind reversibel. Im Fall von Azobenzol und Perfluorazobenzol wurde eine langsame thermische Rückumwandlung in Richtung des Grundzustands beobachtet.

- Erklärung der Eigenschaften aus Strukturbestimmungen

Die Strukturbestimmung ist mittels Realraum-Methoden (*FOX*) aus hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen möglich. Anhand von drei Kristallstrukturen konnten das photochrome Verhalten erklärt und Gast-Wirt-Wechselwirkungen ausgemacht werden. Diese wurden durch Verschiebungen der entsprechenden Banden in den IR-Spektren bestätigt.

- Atmungseffekt der flexiblen MOFs MIL-53(Al) und MIL-53(Ga)

Das Isomeren-Verhältnis hat einen Einfluss auf das Zellvolumen. Erste Versuche zeigten, dass sich dieses durch Belichtung ändern kann.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich metallorganische Gerüstverbindungen gut als Wirtsmaterialien für optisch schaltbare Moleküle wie Azobenzole eignen. In zukünftigen Arbeiten kann einerseits die Verwendung weiterer photochromer Gastmoleküle untersucht werden. Einige in Frage kommende Substanzklassen wurden in der Einleitung vorgestellt. Auch die Verwendung weiterer MOFs mit unterschiedlichen Porengrößen und -formen ist möglich. Durch die systematische Untersuchung der Eigenschaften verschiedener Wirt-Gast-Systeme kann möglicherweise ein genaueres Verständnis des Einflusses der Wirtsmatrix auf die Schaltbarkeit der Gastmoleküle erlangt werden. Dieses würde die gezielte Synthese von Verbindungen mit gewünschten Eigenschaften ermöglichen. Andererseits bietet sich im Hinblick auf mögliche Anwendungen die Untersuchung der Eigenschaften von AZB@MOF-Systemen in Form dünner Schichten an. Von Interesse ist dabei die Fragestellung, inwiefern weitere Eigenschaften wie beispielsweise der Brechungsindex durch die Isomerisierung beeinflusst werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, die sich mit der Synthese von MOF-Schichten auf verschiedenste Weise beschäftigen.^[146-148] Sie kann unter anderem durch *layer-by-layer*-Wachstum, solvothermale Beschichtung eines Substrats oder über *dip/spin-coating* mit einer kolloidalen Lösung von MOF-Nanokristallen erfolgen. So wurden über mehrmaliges Beschichten eines Substrats mit einem Kolloid von MIL-89-Nanopartikeln 40-80 nm dicke Schichten erhalten.^[149] Auch die Kombination verschiedener Synthesemethoden ist möglich: Es konnten 150 nm große Kristalle von MIL-101(Cr) als Kristallkeime auf α -Alumina-Substraten aufgebracht werden und durch die anschließende solvothermale Behandlung dichte Schichten des MOFs erhalten werden.^[150] Auch die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten metallorganischen Gerüstverbindungen MOF-5 und MIL-53(Al) wurden bereits in Form dünner Schichten hergestellt.^[151,152] Für MIL-53(Al) konnte bereits die erfolgreiche Gasphasen-Beladung der Schichten mit fluoreszierendem 2-(2-Hydroxyphenyl)-Pyridin gezeigt werden.^[153] Derartige Arbeiten zeigen, dass gute Möglichkeiten für die Synthese „zweidimensionaler“ AZB@MOF-Systeme bestehen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Charakterisierung

4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie

Bei der Charakterisierung von pulverförmigen Proben kamen zwei Laborröntgenpulverdiffraktometer zum Einsatz. Das Gerät des Typs *G670* der Firma *Huber* besitzt Guinier-Geometrie, einen Ge(111)-Monochromator und einen Bildplattendetektor. Das Gerät *Stadi P* der Firma *STOE&Cie GmbH* besitzt Debye-Scherrer-Geometrie, ebenfalls einen Ge(111)-Monochromator sowie zur Detektion einen ortsempfindlichen Proportionalitätszähler. Auf beiden Geräten wurde mit Cu-K α_1 -Strahlung gemessen.

Zur Messung von luftempfindlichen Proben wurden diese in der Handschuhbox fein gemörsert, in Lindemann-Glaskapillaren eines Durchmessers von 0,3 bis 0,5 mm etwa 2 cm hoch gefüllt, mit Hilfe eines Glühdrahts in der Handschuhbox abgeschmolzen und anschließend mit Pizein luftdicht verschlossen. Die Proben wurden auf einem Goniometerkopf so justiert, dass sie sich bei Rotation während der Messung die ganze Zeit im Strahl befanden.

Luftunempfindliche Proben wurden fein gemörsert und zwischen zwei Folien in den entsprechenden Flachpräparate-Halter eingespannt. Bei Messungen auf dem Gerät *G670* wurde dazu handelsübliche Haushaltsfolie verwendet, deren Nachteil in zwei breiten Reflexen bei $2\theta = 21,5$ und $23,7^\circ$ besteht. Für Flachpräparate auf der *StadiP* wurde Spezialfolie der Firma *STOE* verwendet, welche röntgenamorph ist.

Kapillaren wurden auf dem Gerät *StadiP* mit einer Schrittweite von $2\theta = 0,01^\circ$ und 5 s Belichtungszeit pro Schritt aufgenommen. Gemessen wurde von 4° bis $80,59^\circ 2\theta$. Für als *Nachtmessung* kenntlich gemachte Diffraktogramme wurden vier dieser Messungen durchgeführt und anschließend aufsummiert. Flachpräparate wurden mit identischer Schrittweite, aber einer Belichtungszeit von nur 2 Sekunden pro Schritt aufgenommen. Auf dem Gerät *G670* wurden Kapillaren mit einer Messzeit von 120 Minuten beziehungsweise 800 Minuten (*Nachtmessung*) aufgenommen, bei Flachpräparaten betrug die Messdauer 30 Minuten.

Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie

ESRF

Von pulverförmigen Proben, die eine ausreichende Qualität im Hinblick auf Phasenreinheit und Kristallinität besaßen, konnten hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und zur Strukturlösung bei tiefen Temperaturen (120 K) aufgenommen werden. Diese Messungen wurden im September 2011 sowie im Juni 2013 an der *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)* in Grenoble durchgeführt. Die zu den *Swiss-Norwegian Beamlines* gehörende Beamline *BM01B* ist eine auf Röntgenabsorption und hochaufgelöste Pulverdiffraktion spezialisierte Beamline.

Für die Messung der pulverförmigen Proben wurden diese in der Handschuhbox fein gemörsert und in Glaskapillaren der Firma *Hilgenberg* bis zu einer Füllhöhe von etwa 2,5 cm präpariert. Da der Innendurchmesser der Kapillaren aufgrund der für diese Untersuchungen größeren benötigten Substanzmenge 0,7 bis 1,0 mm betrug, wurde zum besseren Abschmelzen der Glaskapillare auf die Substanz zusätzlich etwa 1 cm fein pulverisiertes Glas gefüllt. Die Kapillaren wurden zunächst am Glühdraht in der Handschuhbox abgeschmolzen und nach Ausschleusen zusätzlich durch Abschmelzen mit einem Feuerzeug versiegelt.

Die Proben wurden mit Hilfe von Bienenwachs auf einem Goniometerkopf befestigt. Sie wurden horizontal auf dem Diffraktometer so justiert, dass sich die rotierende Probe stets im Röntgenstrahl befand. Zur Optimierung des Diffraktogramms wurde der auf die Probe treffende Synchrotronstrahl so eingestellt, dass seine vertikale Ausdehnung nur wenig größer als der Durchmesser der verwendeten Kapillare war. Der verwendete Detektor besitzt sechs Si(111)-Analyser-Kristalle gefolgt von sechs NaI-Scintillations-Zählrohren, die um einen kleinen 2θ -Offset versetzt angebracht waren und so zur simultanen Aufnahme von sechs Diffraktogrammen führten. Diese Diffraktogramme wurden anschließend aufsummiert.

Nach Justierung der Probe wurde zunächst eine Raumtemperatur-Messung durchgeführt. Die Schrittweite der Messungen betrug $0,002^\circ$ mit einer Messdauer von 100 bis 500 ms pro Punkt. Für die Tieftemperaturmessung wurde anschließend ein Cryostreamer, welcher mit flüssigem Stickstoff kühlt, möglichst nah an die Stelle, an der der Synchrotronstrahl die Probe trifft, herangefahren. Zur Strukturlösung wurden 5 bis 8 Messungen mit den für Raumtemperatur beschriebenen Messparametern nacheinander aufgenommen und anschließend aufsummiert. Da die Intensität des Synchrotronstrahls abhängig von der Flussdichte im Ring ist und sich somit mit der

Zeit leicht ändert, wurden die Messungen auf die in der Probenkammer eintreffende Intensität I_0 normiert. Bei der Umwandlung der Daten wurde schließlich die endgültige Schrittweite so ausgewählt, dass eine ausreichende Anzahl an Datenpunkten (etwa 7-9 Messpunkte) den Verlauf des Diffraktogramms zwischen der Spitze des Reflexes und der Halbwertshöhe beschreibt. Dies resultierte in endgültigen Schrittweiten zwischen $0,002$ und $0,005^\circ 2\theta$.

Die verwendete Wellenlänge betrug im September 2011 $\lambda = 0,50195 \text{ \AA}$. Mit ihr wurden folgende Proben gemessen: AZB@MIL-68(In) **(2)**, AZB@MIL-68(Ga) **(3)**, AZB@MIL-53(Al) **(4)**, *pF*-AZB@MIL-53(Al) **(9)** und *oF*-AZB@MIL-53(Al) **(14)**). Im Juni 2013 wurde die Wellenlänge $\lambda = 0,50544 \text{ \AA}$ bei der Messung folgender Proben verwendet: AZB@MIL-53(Ga) **(5)**, *tF*-AZB@MIL-68(In) **(17)**, *tF*-AZB@MIL-68(Ga) **(18)**, *tF*-AZB@MIL-53(Al) **(19)**.

DELTA

Weitere hochaufgelöste Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur wurden an der *Dortmunder Elektronen-Speicherring-Anlage (DELTA)* aufgenommen.

Der in der Beamline *BL9* verwendete Si(311)-Doppelkristall-Monochromator liefert eine Energieauflösung von $\Delta E/E = 10^{-4}$. Die zur Messung verwendete Wellenlänge betrug $0,81577 \text{ \AA}$. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte mit einem NaI-Punkt-detektor.

PETRA III

Am *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB)* wurden an der Beamline *P02.1 (PETRA III)* Pulverdiffraktogramme in einem Temperaturbereich von 100 bis 340 K aufgenommen. Zur Temperatureinstellung stand ein Cryostreamer zur Verfügung. Für die Aufnahme der Diffraktogramme wurde ein Flächendetektor des Typs *Perkin Elmer XRD1621* verwendet. Die Wellenlänge betrug $0,206784 \text{ \AA}$.

4.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Einkristallstrukturanalysen wurden an einem Einkristalldiffraktometer *IPDS I* der Firma *STOE&Cie* GmbH durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit MoK α -Strahlung (0,71073 Å) und besitzt einen Graphit-Monochromator sowie eine Bildplatte (*image plate*) zur Detektion der Reflexe. Diese mit Eu(II)-dotierte BaFBr_{0,85}I_{0,15}-Platte kann mittels eines Laserstrahls ausgelesen werden.

Ein geeigneter Einkristall wurde mit Hilfe eines Glasfadens und Schliffett in eine Lindemann-Glaskapillare eines Durchmessers von 0,3 bis 0,5 mm überführt. Nach dem Abschmelzen der Glaskapillare wurde diese auf einem Goniometerkopf befestigt und so justiert, dass sich der Einkristall während der Messung im Röntgenstrahl befand. Während der Messung wurde der Kristall jeweils um 1-2° gedreht und anschließend eine Aufnahme erstellt.

Zur Auswertung der Daten wurde das Programmpaket *WinGX*^[154] verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mittels *direkter Methoden* mit dem Programm *SIR2004*^[155]. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm *SHELXL-97*^[156] verwendet. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit Hilfe der Programme *X-SHAPE*^[157] und *X-RED*^[158]. Die am Benzolring befindlichen Protonen wurden anhand der Molekülgeometrie berechnet und reitend verfeinert.

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der erhaltenen Kristallstrukturen wurden die mit Hilfe der Formeln 4.1, 4.2 und 4.3 berechneten Gütefaktoren angegeben. Der R_1 -Wert gibt nach Multiplikation mit 100 die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an. Im ωR_2 -Wert geht eine Gewichtung der beobachteten Reflexe ein. Bei ihm wird gegen F_o^2 verfeinert. Es sollten im Optimalfall Werte von unter 0,05 beziehungsweise 0,15 erreicht werden. Der *Goof* sollte bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung einen Wert um 1 annehmen.^[106]

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (4.1)$$

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2}} \quad (4.2)$$

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad (4.3)$$

m : Anzahl der Reflexe, n : Zahl der Parameter, ω : Wichtung, F_o : beobachtete (*observed*) Strukturaktoren, F_c : berechnete (*calculated*) Strukturaktoren

4.1.3 Schwingungsspektroskopie

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren ohne Belichtungsexperimente wurden inert in einer Handschuhbox an einem *Bruker ALPHA FT-IR*-Gerät aufgenommen. Das *Platinum ATR*-Messmodul besitzt einen Diamant-Probenkopf.

Um das Schalten der in die MOFs eingelagerten Gastmoleküle zu untersuchen, wurden Belichtungsexperimente mit Laserlicht durchgeführt. Dazu wurde eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz (wenige Milligramm) sehr fein gemörsert, anschließend drei Spatelspitzen von im Trockenschrank bei etwa 60 °C aufbewahrtem Kaliumbromid zugegeben und erneut gründlich gemörsert. Da dieser Schritt nicht inert durchgeführt werden konnte, wurde der Kontakt mit Luft so kurz wie möglich gehalten. Das homogene und nur leicht gelblich gefärbte Gemisch wurde in ein IR-Presswerkzeug gegeben, so dass der Boden gerade bedeckt war, und anschließend 30 Minuten mit 10 t gepresst. Der möglichst transparente Pressling wurde auf den in Abbildung 4.1 (links) gezeigten Probenhalter gelegt und mit etwas Knetmasse fixiert. Der Probenhalter wurde in die in Abbildung 4.1 (rechts) gezeigte Probenkammer des *Nicolet5700* FT-Infrarot-Spektrometers eingesetzt, welche durch die zwei Cäsiumiodid-Fenster zusätzlich die Belichtung mit Laserlicht ermöglichte. Infrarotspektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ im Bereich von 250 bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen. Die Probenkammer wurde bis auf einen Druck von $p = 10^{-5}$ bar evakuiert, was zur Verbesserung der Qualität der IR-Spektren und zur längeren Halbarkeit des KBr-Pessling beitrug.

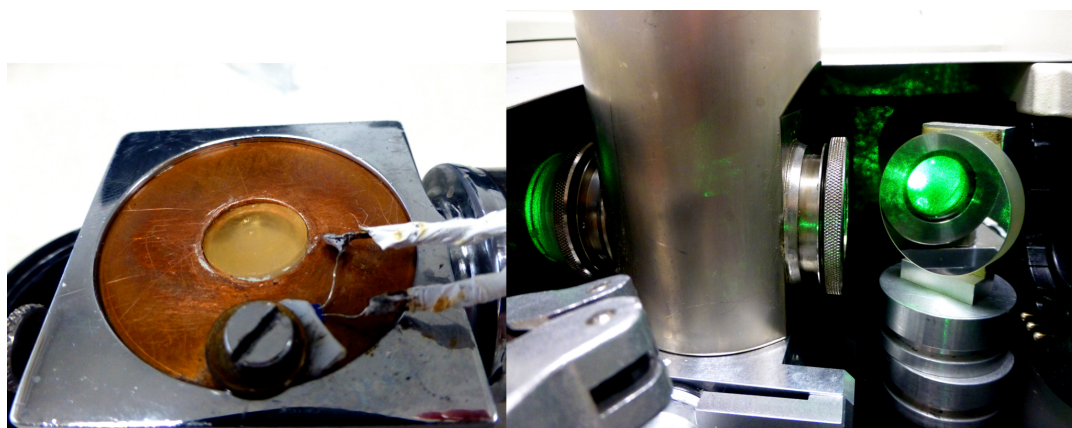


Abb. 4.1: Messung von IR-Spektren in Belichtungsexperimenten, links: transparenter IR-Pressling auf Probenhalter, rechts: Belichtung mit $\lambda = 532$ nm.

Im Fall von AZB@MIL-68(In) **(2)** und AZB@MIL-68(Ga) **(3)** wurden für Belichtungsexperimente ebenfalls KBr-Presslinge wie bereits beschrieben präpariert. Die Belichtungen erfolgten jedoch in einem abgedunkelten Raum in einer Halterung an Luft. Anschließend wurden die Presslinge in einer lichtundurchlässigen Box transportiert und in ein *Nicolet 5700* IR-Spektrometer eingesetzt. Durch die Aufbewahrung an Luft trübten sich die Presslinge jedoch nach 1-2 Stunden, weswegen weitere Belichtungen oder das Beobachten der *cis*→*trans*-Rückumwandlung über Nacht nicht möglich war. In den nachfolgenden Tabellen sind die schrittweisen Belichtungsexperimente aller untersuchten Systeme aufgeführt. Die Belichtungen wurden dabei in der Reihenfolge durchgeführt, wie sie in der Tabelle aufgeführt sind. Die Belichtungszeiten geben jeweils die gesamte Dauer an und müssen nicht mehr aufsummiert werden. Es wurden jeweils die markierten Messungen zusammen mit dem Grundzustand vor Belichtung in den Abbildungen gezeigt. Eingeklammerte Messungen wurden in der quantitativen Auswertung nicht berücksichtigt, da in diesen Fällen der Laser für die Belichtung nicht richtig auf die Probe ausgerichtet war oder sie keine Veränderungen im Vergleich zur vorherigen Messung zeigten.

Tab. 4.1: Belichtungsexperimente an den AZB@MOF-Systemen **2-4**.

Verbindung	λ / nm	t / min	E/A / Ws/cm ²	Beobachtungen/ Bemerkungen
AZB@MIL-68(In) (2)	325	60	49	Banden von <i>cis</i> -AZB
	442	15	48	fast vollständige Rückumwandlung zu <i>trans</i> -AZB
	442	30	98	Trübung des KBr-Presslings, Messung verworfen
AZB@MIL-68(Ga) (3)	325	60	49	Banden von <i>cis</i> -AZB
AZB@MIL-53(Al) (4)	325	120	98	keine Änderungen
	442	30	98	keine Änderungen
	488	10	44	keine Änderungen
	514	10	104	keine Änderungen

Tab. 4.2: Belichtungsexperimente an den *pF*-AZB@MOF-Systemen 7-9.

Verbindung	λ / nm	t / min	E/A / Ws/cm ²	Beobachtungen/ Bemerkungen
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(In) (7)	(532)	30	24	Banden von <i>cis-pF</i> -AZB
	532	45	37	weitere Zunahme der Banden
	405	30	63	Banden von <i>trans-pF</i> -AZB
	(405)	45	95	keine weiteren Änderungen
	532	30	24	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB, reversibel
	532	60	49	weitere Zunahme der Banden
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (8)	532	30	24	Banden von <i>cis-pF</i> -AZB
	405	30	63	Banden von <i>trans-pF</i> -AZB
	532	58	48	Banden von <i>cis-pF</i> -AZB, reversibel
		780		geringe thermische Rückumwandlung zu <i>trans-pF</i> -AZB
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Al) (9)	532	30	24	Banden von <i>cis-pF</i> -AZB
	532	45	37	weitere Zunahme der Banden
	405	30	63	Banden von <i>trans-pF</i> -AZB
	532	30	24	Probe nicht richtig getroffen, Banden von <i>cis-pF</i> -AZB
		780		geringe thermische Rückumwandlung zu <i>trans-pF</i> -AZB

Tab. 4.3: Belichtungsexperimente an den *oF*-AZB@MOF-Systemen **12** und **14**.

Verbindung	λ / nm	t / min	E/A / Ws/cm ²	Beobachtungen/ Bemerkungen
<i>oF</i> -AZB@MIL-68(In) (12)	532	15	12	Banden von <i>cis-oF</i> -AZB
	532	30	24	weitere Zunahme der Banden
	532	45	37	keine weitere Zunahme der Banden
	405	30	63	Banden von <i>trans-oF</i> -AZB
	532	39	33	Banden von <i>cis-oF</i> -AZB
	532	54	45	weitere Zunahme der Banden
<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Al) (14)	532	30	24	Banden von <i>cis-pF</i> -AZB
	532	45	37	keine weitere Zunahme
	405	30	63	Banden von <i>trans-pF</i> -AZB
	405	45	95	keine weitere Zunahme
	532	58	48	Banden von <i>cis-pF</i> -AZB, zum Teil reversibel

Tab. 4.4: Belichtungsexperimente an den *tF*-AZB@MOF-Systemen **16-20** und Tetrafluorazobenzol (fest).

Verbindung	λ / nm	t / min	E/A / Ws/cm ²	Beobachtungen/ Bemerkungen
<i>tF</i> -AZB@MOF-5 (16)	532	34	29	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	405	37	69	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB
	532	41	34	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB, reversibel
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(In) (17)	(445)	25	278	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	476	23	72	Zunahme der Banden
	532	36	30	weitere Zunahme der Banden
	405	60	125	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB
	532	34	29	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB, reversibel
	(532)	44	39	Messung verworfen
	405	31	65	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB, reversibel
	(532)	30	24	Probe nicht getroffen
	(532)	49	41	„19 min“, Banden von <i>cis-tF</i> -AZB, nicht richtig getroffen
	532	61	50	„31 min“, Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	405	30	63	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tab. 4.4: Belichtungsexperimente an den *tF*-AZB@MOF-Systemen **16-20** und Tetrafluorazobenzol (fest) – Fortsetzung.

Verbindung	λ / nm	t / min	E/A / Ws/cm ²	Beobachtungen/ Bemerkungen
	532	30	24	Probe nicht richtig getroffen, Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	-	840	-	keine Rückumwandlung
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (18)	532	30	24	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	405	30	63	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB
	(532)	28	23	Probe nicht richtig getroffen, Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	532	58	48	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB, reversibel
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Al) (19)	532	30	24	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	532	45	37	keine weiteren Änderungen
	405	34	71	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB
	532	82	68	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB, reversibel
	405	36	74	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB
	532	37	31	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (20)	532	30	24	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	405	30	63	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB
	405	70	145	keine weiteren Änderungen
	532	30	24	Banden von <i>cis-tF</i> -AZB, reversibel
	-	1 h	-	keine Rückumwandlung

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tab. 4.4: Belichtungsexperimente an den *tF*-AZB@MOF-Systemen **16-20** und Tetrafluorazobenzol (fest) – Fortsetzung.

Verbindung	λ / nm	t / min	E/A / Ws/cm ²	Beobachtungen/ Bemerkungen
<i>tF</i> -AZB	(532)	30	24	Probe nicht getroffen
	(532)	45	37	Probe nicht getroffen
	405	30	63	Banden von <i>trans-tF</i> -AZB
	(405)	60	125	keine weiteren Änderungen
	(532)	30	24	Probe nicht getroffen
	532	62	52	„32 min“, Banden von <i>cis-tF</i> -AZB
	532	92	76	„62 min“, weitere Zunahme der Banden
	532	126	105	„106 min“, weitere leichte Zunahme der Banden

Ramanspektroskopie

Ein Teil der Raman-Spektren wurde an einem *IFS 66vS*-Spektrometer der Firma *Bruker* mit *FRA 106*-Aufsatz aufgenommen. Es wurde mit Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm (Nd-YAG-Laser) und einer Leistung von 70-75 mW gemessen. Die getrockneten Proben wurden dazu etwa 1-2 cm hoch in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen der Firma *Mariefeld* (100 x 1,5 mm) gefüllt und verschlossen. Zur Messung der mit Gastmolekülen beladenen Substanzen wurden die Schmelzpunktbestimmungsröhrchen in der Handschuhbox befüllt, mit Pizein verschlossen, ausgeschleust und anschließend mit Hilfe eines Bunsenbrenners zugeschmolzen.

Der andere Teil der Messungen erfolgte an der Beamline *BM01B/ESRF*. Es wurden die für die Synchrotron-Pulverdiffraktion präparierten Glaskapillaren ($\varnothing = 1,0$ mm) verwendet. Die Messung erfolgte mit dem an der Beamline installierten Raman-Spektrometer ($\lambda = 532$ nm).

4.1.4 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden an einem *Avance 300* Puls-FT-NMR-Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Dazu wurden wenige Milligramm des getrockneten Feststoffs in ein Borosilikatglasröhrchen ($\varnothing = 0,5\text{ cm}$) gefüllt und in 0,5-0,7 ml deuteriertem Chloroform gelöst. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Pulsfrequenz betrug 300,13 MHz bei den ^1H -Spektren beziehungsweise 282 MHz bei der Aufnahme von ^{19}F -Spektren. Die ^1H -Spektren wurden auf das Signal von undeuteriertem Chloroform ($\delta = 7,26$) kalibriert.^[159] Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm *ACD/NMR Processor*^[160].

4.1.5 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an einem *EuroEA 3000 Analyzer* der Firma *HEKATech GmbH* aufgenommen. Dazu wurden 1-2 mg der getrockneten Substanz in eine Zinn-Kartusche eingewogen, verbrannt und die entstehenden Gase gaschromatographisch getrennt. Auf diese Weise konnte über die Integration der Signale der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt werden. Da die mit Gastmolekülen beladenen MOFs inert gehandhabt wurden, wurden die Zinnkartuschen in diesem Fall in der Handschuhbox befüllt und bestmöglich verschlossen. Nach dem Ausschleusen wurden sie bis zur endgültigen Messung in verschlossenen Gefriertrocknungsgläschen aufbewahrt.

4.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Absorptionsspektren der festen Substanzen wurden als KBr-Pressling an einem *CARY 05E* der Firma *Varian* aufgenommen. Die Messungen erfolgten in einem Bereich von $\lambda = 200 - 800\text{ nm}$ mit einer Schrittweite von 0,5 nm. Die Abbildungen in dieser Arbeit zeigen den Bereich, in dem Absorptionsbanden beobachtet wurden.

4.2 Auswertung

4.2.1 Strukturlösungen

Die Bestimmung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdiffraktions-Daten birgt spezielle Probleme. Grundlegend seien dabei zunächst das kristallographische *Phasenproblem* genannt, die Reduzierung des dreidimensionalen reziproken Raums auf ein eindimensionales Diffraktogramm sowie die daraus resultierende Überlappung von Reflexen. Aber auch die korrekte Anpassung des Untergrundes oder Kristallit-Effekte wie bevorzugte Orientierungs- oder Wachstumsrichtungen können Strukturlösungen zusätzlich erschweren. Dass die Pulverdiffraktion dennoch eine wichtige Methode darstellt, liegt an der Möglichkeit der Analyse von Substanzen, die nicht als Einkristalle ausreichender Größe oder Qualität erhalten werden können. Die stetige Verbesserung experimenteller Techniken und die Entwicklung neuer Methoden zur Strukturlösung sind somit unerlässlich.^[124]

Methoden zur Strukturlösung stellen neben der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *Realraum*-Methode die *Patterson*-Methode, die direkten Methoden und der *charge flipping*-Algorithmus dar.^[124] *Realraum*-Methoden bieten sich dann zur Strukturlösung an, wenn bereits geometrische Informationen über die zu lösende Struktur vorliegen, wie sie zum Beispiel im Fall molekularer organischer Verbindungen gegeben sind. Zur Strukturlösung wird das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm herangezogen, ohne dass eine vorhergehende Extraktion der Intensitäten unbedingt notwendig ist. Es wird mittels eines *global optimization*-Algorithmus ausgehend von einer zufälligen Startkonformation versucht, eine möglichst gute Übereinstimmung des gemessenen und berechneten Diffraktogramms zu erzielen. Um in akzeptabler Zeit das globale Minimum zu lokalisieren, kann anstelle der *grid search*-Methode, die eine Berechnung des kompletten Raums erfordert, die stochastische *Monte Carlo*-Methode verwendet werden. Ausgehend vom Startmodell wird durch kleine, zufällige Veränderungen ein neues Modell erzeugt. Nach Berechnung der Übereinstimmung mit dem experimentellen Diffraktogramm (*cost function*) wird das Strukturmodell gemäß eines Akzeptanz-Kriteriums entweder als neues Versuchsmodell angenommen oder verworfen und zum vorhergehenden zurückgekehrt. Das Akzeptanz-Kriterium, das der Algorithmus verwendet, sorgt dabei für eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit, die Strukturlösung nicht in einem lokalen sondern dem erforderlichen globalen Minimum zu beenden. Um dies zusätzlich sicher zu stellen, führt das Programm *FOX*^[127], das für die in dieser Arbeit vorgestellten Strukturlösungen verwendet

wurde, im *parallel tempering*-Modus einige parallele Optimierungen durch, um so den Parameter-Raum bestmöglich abzusuchen.^[124]

Bevor Strukturlösungen durchgeführt werden konnten, wurden die gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den Programmen *ITO*^[161], *DICVOL*^[162] oder *FOX*^[127] indiziert und so die Zellparameter der Verbindungen erhalten. Um diese zu überprüfen und zu verfeinern sowie die Nullpunktverschiebung, Profilparameter und Raumgruppe zu bestimmen, wurden anschließend *Le Bail*-Fits mit *Jana2006*^[125] durchgeführt. Diese sind genauer in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Um die Strukturlösung mit *FOX*^[127] durchzuführen, wurde das literaturbekannte MOF-Gerüst (MIL-53(Al), MIL-68(Ga)) mit den aus dem *Le Bail*-Fit bestimmten Zellparametern eingelesen und während der *Monte Carlo*-Optimierung fixiert. Die Molekülstruktur des Gastmoleküls (AZB, *pF*-AZB), dessen Position und Ausrichtung innerhalb der Elementarzelle es zu bestimmen galt, wurde als *Fenske-Hall z-Matrix* eingelesen und vom Programm auf die Startposition *000* gesetzt. Dazu wurde die Molekülstruktur im Programm *Discovery Studio*^[163] gezeichnet, als *mol*-Datei exportiert und diese mit dem Programm *OpenBabel*^[164] in die *z-Matrix* konvertiert.

Die *globale Optimierung* wurde im *parallel tempering*-Modus gestartet und die Besetzung des Gastmoleküls zunächst freigegeben, um eine Zusammensetzung entsprechend der Elementaranalyse zu erhalten. Führte dies nicht zu einem chemisch sinnvollen Strukturmodell, wie zum Beispiel im Fall von AZB@MIL-68(Ga) (**3**), so wurde eine erneute Optimierung mit einer auf den für die Besetzung erwarteten Wert festgesetzten Besetzung von Azobenzol (z.B. 0,25) gestartet oder ein zweites kristallografisch unabhängiges Gastmolekül zur Strukturlösung hinzugefügt. Der Wert für die Besetzung ergab sich aus dem Vergleich der Elementaranalyse mit der Zähligkeit der allgemeinen Lage der gewählten Raumgruppe. Details zu den Parametern der Strukturlösungen finden sich in Tabelle 4.5.

Tab. 4.5: Parameter der Strukturlösungen mit *FOX*.

	AZB@MIL-53(Al)	AZB@MIL-68(Ga)	<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Al)
Lagen Gastmolekül	1	2	1
Besetzung	freigegeben	0,25	0,125
benötigte Schritte	80000	300000	130000
R_P	0,1608	0,1719	0,2452
wR_P	0,2057	0,1750	0,1699

4.2.2 *Le Bail*-Fits und Rietveldverfeinerungen

Nachdem die Zellparameter einer Verbindung durch Indizierung erhalten wurden, konnten diese mittels *Le Bail*-Fit auch ohne ein zugrundeliegendes Strukturmodell verfeinert werden.^[165] Es wurde das Programm *Jana2006*^[125] verwendet. Je nach Qualität der Daten und Messgerät wurden dabei verschiedene Parameter verfeinert. Als Profil wurde stets die *Pseudo-Voigt-Funktion* verwendet. Bei Labor-Pulverdiffraktionsmessungen sowie den Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen (*DELTA*, *PETRA III*) von AZB@MOF-5 (**1**) und AZB@MIL-53(Ga) (**5**) wurden neben den Profilparametern die Nullpunktverschiebung, Reflex-Asymmetrie und Zellparameter verfeinert. Je nach Datensatz wurde bei den am *ESRF* erhaltenen hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen zusätzlich die Reflex-Anisotropie verfeinert. In *Jana2006* ist dafür die *Tensormethode*^[126] implementiert. Dabei wurden die Parameter zunächst freigegeben und anschließend überprüft, ob die Änderung signifikant größer als die Standardabweichung für den jeweiligen verfeinerten Parameter ist. War dies nicht der Fall, wurde der Parameter wieder auf 0 gesetzt und in einer erneuten Verfeinerung nicht mehr freigegeben. Die anisotrope Reflexverbreiterung konnte jedoch nicht immer stabil verfeinert werden und wurde daher in einigen Fällen nicht freigegeben. Als Kriterien für die Qualität der Anpassung wurden die anhand Gleichung 4.4, 4.5 und 4.8 berechneten Werte angegeben.

$$R_P = \frac{\sum_i |y_{o,i} - y_{c,i}|}{\sum_i y_{o,i}} \quad (4.4)$$

$$wR_P = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \quad (4.5)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_{o,i}]} \quad (4.6)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \frac{\sum_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sigma^2[y_{o,i}]} \quad (4.7)$$

$$GOF = \sqrt{\chi^2} \quad (4.8)$$

$$R_B = \frac{\sum_i |I_o - I_c|}{\sum_i I_o} \quad (4.9)$$

$y_{o,i}$: beobachtete Intensität beim Schritt i , $y_{c,i}$: berechnete Intensität beim Schritt i , $I = mF^2$, m : Multiplizität, F : Strukturfaktor, w_i : Wichtung, N : Anzahl an Datenpunkten, σ : Standardabweichung.

Die aus den Strukturlösungen erhaltenen Modelle wurden anschließend mit der Rietveld-Methode^[166] in *GSAS*^[134] verfeinert. Die Untergrund-Funktion sowie die Anzahl der verfeinerten Parameter sind in den Tabellen der jeweiligen Verfeinerungen angegeben. Als Profil-Funktion wurde die *erweiterte Pseudo-Voigt-Funktion*^[167] verwendet. Weiterhin wurden die Nullpunktverschiebung, die Zellparameter und die anisotrope Reflexverbreiterung verfeinert.

Die Atombesetzungen der Gastmoleküle wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt. Dieses Vorgehen wurde auch für die isotropen thermischen Auslenkungsparameter gewählt. Hierbei wurden jeweils die Parameter der Atome des Azobenzols und die des MOFs aneinander gekoppelt. Konvergierte die Verfeinerung trotzdem mit einem negativen Wert, wurden die thermischen Auslenkungsparameter nicht verfeinert. Um die korrekten molekularen Geometrien von Azobenzol/Perfluorazobenzol und Terephthalat-Anion sicherzustellen, wurden Bindungslängen, Winkel und planare Gruppen in Form von *soft constraints* vorgegeben. Für das Terephthalat-Anion wurde anhand der Struktur von MIL-53(Al)^[113] eine planare Geometrie mit Winkeln von 120° angenommen sowie folgende Bindungslängen vorgegeben:

C-C_{arom.}: 1,38 Å, C-C: 1,49 Å, C-O: 1,29 Å, C-H: 0,93 Å

Die für die Struktur von Azobenzol^[31] vorgegebenen Bindungslängen betragen:

C-C_{arom.}: 1,38 Å, C-N: 1,43 Å, N=N: 1,25 Å, C-H: 0,93 Å

Anhand der Kristallstruktur von Perfluorazobenzol^[51] wurden diese Bindungslängen vorgegeben:

C-C_{arom.}: 1,39 Å, C-N: 1,41 Å, N=N: 1,23 Å, C-F: 1,33 Å

Weiterhin wurde für die Azobenzole eine planare Struktur für das gesamte Molekül vorgegeben. Die Winkel im Benzolring und zu den Wasserstoff- beziehungsweise Fluorsubstituenten wurden auf 120° gesetzt, die Winkel *C-C-N* (abgewandt von der Azo-Funktion) und *C-N-N* auf 115°.

Zur Beurteilung der korrekten Anpassung des Strukturmodells wurden die auf Grundlage von Gleichung 4.4, 4.5, 4.7 und 4.9 berechneten Werte angegeben.

4.2.3 Quantitative IR-Auswertung

Bei der quantitativen Auswertung der IR-Spektren sind einige Aspekte zu beachten. Meist wird diese Methode als „halbquantitativ“ bezeichnet, da die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes nur im Bereich kleiner Konzentrationen gegeben ist und sich zusätzlich bei der Messung von KBr-Presslingen Störfaktoren durch Reflexionen und Streuungen des eingestrahlt Lichts ergeben können.^[130] Da zur Präparation der Presslinge jedoch die in etwa zehnfache Menge an KBr im Vergleich zur Substanz verwendet wurde und die erhaltenen Presslinge nur noch schwach gelblich gefärbt waren, kann von einer ausreichenden Verdünnung der Substanz ausgegangen werden. Einflussfaktoren wie Streuung des eingestrahlt Lichts sind sicherlich von Bedeutung und können zum Beispiel durch unterschiedliche Vermahlzeiten des verwendeten Kaliumbromids beeinflusst werden.^[168] Zur Auswertung wurde aber immer der Vergleich von Daten verwendet, die am selben Pressling gemessen wurden und dieser zwischen den Messungen nicht bewegt wurde. Somit sollten sich diese Störfaktoren, sofern vorhanden, auf jede Messung des Systems in gleicher Weise auswirken und daher trotzdem eine Vergleichbarkeit der Intensitäten der Banden ermöglichen. Weiterhin nehmen Streuverluste zum längerwelligen IR-Bereich hin ab und treten unter 600 cm^{-1} nicht mehr auf,^[168] so dass die zur Auswertung analysierten Banden im Fingerprintbereich keine oder nur eine leichte Beeinflussung durch die Präparation des Presslings erfahren sollten.

Bei der quantitativen Auswertung der Spektren traten drei verschiedene Fälle auf:

- Der Zustand mit 100 % des *trans*- oder *cis*-Isomers wurde erreicht, und es findet keine Überlagerung von Banden statt.
- Der Zustand von 100 % des *trans*-Isomers wurde erreicht, es findet jedoch eine Überlagerung mit Banden des *cis*-Isomers statt.
- Von keinem der beiden Isomere konnten 100 % erhalten werden.

Im ersten Fall erfolgte die Auswertung, indem die Extinktionen der verschiedenen Messungen über das Basislinien-Verfahren ermittelt wurde. Aus dem Verhältnis der Extinktion einer Bande zur Extinktion der Bande bei 100 % des untersuchten Isomers (z.B. *trans*-Perfluorazobenzol) konnte der Anteil des anderen Isomers (z.B. *cis*-Perfluorazobenzol) unter der Voraussetzung eines linearen Zusammenhangs zwischen Konzentration und Extinktion berechnet werden. Falls möglich, wurden mehrere Banden ausgewertet und anschließend aus den berechneten Werten der Mittelwert gebildet.

Der zweite Fall trat in den Messungen mit Azobenzol als Gastmolekül auf. Das *trans*-Isomer besitzt zwei Banden bei 776 und 690 cm⁻¹. Das *cis*-Isomer weist zwei charakteristische Banden bei 759 und 703 cm⁻¹ auf. Es besitzt jedoch zusätzlich Banden bei 777 und 688 cm⁻¹, die mit den Banden von *trans*-Azobenzol überlagern. Da jedoch die Abnahme dieser Banden des *trans*-Isomers von Bedeutung ist, wurde im Programm *Origin*^[169] zunächst der Untergrund aller Messungen subtrahiert. Anschließend wurden in den Messungen, die eine Mischung beider Isomere aufwiesen, die Flächen der vier Banden über die Anpassung von vier Peaks (*Voigt*-Funktion) bestimmt. Die Flächen der zwei überlagernden Banden von *cis*-Azobenzol wurden aus den Flächen der nicht überlagernden Banden mit Hilfe der in der Literatur angegebenen Intensitätsverhältnisse^[122] berechnet. Diese Flächen wurden von den gemessenen Flächen subtrahiert, so dass die resultierende Fläche nur noch durch das *trans*-Isomer hervorgerufen war. Aus dem Verhältnis dieser Flächen zu den Flächen vor Bestrahlung (100 % *trans*-Azobenzol) wurde der Anteil des *trans*-Isomers berechnet und anschließend der Mittelwert gebildet.

Im dritten Fall war es nicht möglich, die Fläche von 100 % eines der beiden Isomere experimentell zu bestimmen, da die Isomerisierung in keine der beiden Richtungen vollständig ablief. In diesem Fall wurde eine charakteristische Bande mit starker Extinktionsänderung für das *trans*- und eine für das *cis*-Isomer ausgewählt. Aus der Änderung zwischen den beiden Messungen mit dem höchsten und niedrigsten Anteil der Isomere und den verbleibenden Extinktionen, die durch Belichtung nicht ausgelöscht werden konnten, wurden die Extinktionen für jeweils 100 % der Isomere berechnet. Anschließend wurde aus den Extinktionen der Einzelmessungen im Verhältnis zur Extinktion von 100 % eines Isomers die Zusammensetzung berechnet und aus den für beide analysierten Banden berechneten Werten gemittelt.

4.2.4 Weitere verwendete Computerprogramme

Die Visualisierung von Kristallstrukturen erfolgte mit *Diamond*^[170]. Zur Bearbeitung von Pulverdiffraktogrammen wurde das Programmpaket *WinXPow*^[171] verwendet. Die Darstellung von UV/Vis-, IR- und Raman-Spektren sowie weiterer Diagramme erfolgte mit *Gnuplot*^[172]. Die Daten des Flächendetektors *Perkin Elmer XRD1621* wurden mit *FIT2D*^[173] integriert und gegen den Standard LaB₆ kalibriert. Die Darstellung der aus *Superflip*^[128] erhaltenen Elektronendichtekarten erfolgte mit *VESTA*^[174].

4.3 Synthese

4.3.1 Allgemeine SyntheseprozEDUREN und Chemikalien

Die Solvothermalsynthesen der metallorganischen Gerüstverbindungen wurden ausgehend von den entsprechenden Metallsalzen, Terephthalsäure und Wasser bzw. DMF in Teflon-beschichteten Autoklaven eines Innenvolumens von 23 mL durchgeführt. Die Teflon-Inlays wurden in einer Säureaufschlussbombe der Firma *Parr* fest verschraubt und in einem Trockenschrank der Firma *Memmert*^[175] erhitzt. Über einen angeschlossenen Computer wurden Temperaturprogramme über das Programm *Celsius 2005* gesteuert. Die Synthesen und die Aktivierung der metallorganischen Gerüstverbindungen finden sich im Abschnitt 4.3.2. Der Begriff Aktivierung bezieht sich in diesem Zusammenhang auf das Entfernen von überschüssiger Terephthalsäure oder DMF aus den Poren. Dieser Schritt wurde in Öfen der Firma *HTM Reetz GmbH* unter Luftatmosphäre durchgeführt, gegebenenfalls war davor noch eine zusätzliche solvothermale Umsetzung notwendig. Da MIL-53(Al), MIL-53(Ga), MIL-68(In) und MIL-68(Ga) nach der Synthese bis zur weiteren Umsetzung an Luft gelagert wurden, wurde das aufgenommene Wasser durch erneutes Heizen im dynamischen Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-2} mbar) bei 70 °C für 1-2 Stunden wieder entfernt. Sollten Diffraktogramme oder Elementaranalysen der aktivierten MOFs aufgenommen werden, so wurde ein Teil der Terephthalsäure- und lösemittelfreien Verbindung in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre (Firma *MBRAUN*: *MB 200 B*, *MB 20 G*; O₂, H₂O < 1 ppm) gelagert und dort für die Analysen präpariert.

Das MOF befand sich zur Beladung in einem offenen Gefriertrocknungsgläschen, welches in ein Schlenkrohr gestellt wurde. Nach Entfernen des aus der Luft aufgenommenen Wassers wurde das Azobenzol im Argon-Gegenstrom mit einem Spatel in das kleine Glas gegeben, beide Substanzen miteinander vermischt und im Vakuum erneut geheizt. Die Temperatur lag dabei je nach Gastmolekül bei 50 bis 75 °C und wurde schrittweise erhöht, bis kein Azobenzol mehr im Gefriertrocknungs-Glas zu erkennen und der Überschuss am oberen Teil des Schlenkrohrs resublimiert war. Im Fall von MOF-5 als Wirtsmaterial wurden MOF-5 und Azobenzol in der Handschuhbox eingewogen, gründlich vermengt und in das Gefriertrocknungsgläschen gegeben. Dieses wurde in ein Schlenkrohr gestellt und die Reaktion wie bereits beschrieben durchgeführt. Um die zusätzliche Aufnahme von Wasser aus der Luft zu verhindern beziehungsweise im Fall von MOF-5 die Zersetzung durch Kontakt mit Wasser, wurden die beladenen MOFs in der Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre gelagert und dort für die weitere Analytik präpariert.

Die Synthesen der fluorierten Azobenzole erfolgten mittels Oxidation der entsprechenden Aniline mit Blei(IV)-acetat und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung, sie sind in Abschnitt 4.3.3 aufgeführt.

In Tabelle 4.6 sind die im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendeten Chemikalien mit Bezugsquelle und Reinheit angegeben.

Tab. 4.6: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit
Aceton	Biesterfeld	k.A.
Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat	ABCR	>98 %
Argon	Linde	99,996 %
Azobenzol	Alfa Aesar	98 %
<i>BASOLITETM Z</i>	BASF	k.A.
Blei(IV)-acetat	Alfa Aesar	96 %
Chloroform-d	EURISO-TOP	99,80 % D
Cyclohexan	Biesterfeld	k.A.
Dichlormethan	Biesterfeld	k.A.
2,6-Difluoranilin	Alfa Aesar	98 %
N,N-Dimethylformamid (DMF)	KMF	k.A.
Essigsäure	Merck	k.A.
Gallium(III)-nitrat-Hydrat	Alfa Aesar	99,999 %
Indium(III)-nitrat-Hydrat	ABCR	99,99 %
Kaliumhydroxid	Riedel-de-Haën	99 %
Kaliumpermanganat	Acros Organics	98 %
Magnesium(II)-sulfat	Fluka	98 %
2,3,4,5,6-Pentafluoranilin	Sigma Aldrich	99 %
Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure)	Merck	>98 %
2,3,5,6-Tetrafluoranilin	ABCR	98 %

4.3.2 Metallorganische Gerüstverbindungen

MIL-68(In)

Es wurden 408,2 mg $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (wasserfrei: 1,36 mmol) und 200,0 mg Terephthalsäure (1,20 mmol) mit 5,0 mL DMF in einen Teflon-Autoklaven gegeben. Die Mischung wurde mit 20 °C/h auf 100 °C geheizt, diese Temperatur für 48 h gehalten und mit 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. MIL-68(In)*as* wurde als farbloses Pulver erhalten und mit DMF gewaschen. Um DMF aus den Poren zu entfernen, wurde das Pulver 12 h bei 200 °C an Luft geheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde MIL-68(In)*lt* als farbloses Pulver erhalten.

MIL-68(Ga)

Es wurden 207,4 mg $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (wasserfrei: 0,81 mmol) und 100,0 mg Terephthalsäure (0,60 mmol) mit 5,0 mL DMF in einen Teflon-Autoklaven gegeben. Die Mischung wurde mit 20 °C/h auf 100 °C geheizt, diese Temperatur für 48 h gehalten und mit 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. MIL-68(Ga)*as* wurde als farbloses Pulver erhalten und mit DMF gewaschen. Um DMF aus den Poren zu entfernen, wurde das Pulver 12 h bei 200 °C an Luft geheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde MIL-68(Ga)*lt* als farbloses Pulver erhalten.

MIL-53(Al)

Es wurden 1,95 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5,20 mmol) und 432,0 mg Terephthalsäure (2,60 mmol) mit 5,0 mL Wasser in einen Teflon-Autoklaven gegeben. Die Mischung wurde mit 10 °C/h auf 180 °C geheizt, diese Temperatur für 72 h gehalten und mit 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. MIL-53(Al)*as* wurde als farbloses Pulver erhalten und mit Wasser gewaschen. Um überschüssige Terephthalsäure aus den Poren zu entfernen, wurde das Pulver 7 d bei 350 °C gefolgt von 3 d bei 400 °C an Luft geheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde MIL-53(Al)*lt* als leicht bräunliches Pulver erhalten.

MIL-53(Ga)

Es wurden 184,2 mg $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (wasserfrei: 0,72 mmol) und 140,0 mg Terephthalsäure (0,84 mmol) mit 3,7 mL Wasser in einen Teflon-Autoklaven gegeben und vermischt. Die Mischung wurde mit 20 °C/h auf 210 °C geheizt, diese Temperatur für 3,5 h gehalten und mit 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. MIL-53(Ga) *as* wurde als farbloses Pulver erhalten, abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Um die in den Kanälen enthaltene Terephthalsäure durch DMF zu ersetzen, wurde das im ersten Syntheseschritt erhaltene Pulver (etwa 120 mg) erneut in einen Teflonautoklaven gegeben und 5,5 mL DMF hinzugegeben. Die Mischung wurde mit 20 °C/h auf 200 °C erhitzt, diese Temperatur für 36 h gehalten und mit 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das farblose Pulver wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Das eingelagerte DMF wurde durch Erhitzen an Luft auf 280 °C für 24 h entfernt. Nach Abkühlen wurde MIL-53(Ga) *lt* als farbloses Pulver erhalten.

4.3.3 Azobenzole

Perfluorazobenzol

Es wurden 500,0 mg Pentafluoranilin (2,73 mmol) in 30 mL Toluol gelöst und 3,03 g Blei(IV)-acetat (6,83 mmol) zugegeben. Die Suspension färbte sich daraufhin rötlich. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der braune Feststoff wurde abfiltriert. Die Lösung wurde mit 50%iger Essigsäure gewaschen und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Dichlormethan:Cyclohexan 3:7) aufgereinigt. Es wurden 128,8 mg (37%) Perfluorazobenzol als roter Feststoff erhalten. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit Hilfe der Literatur.^[49]

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ / ppm = -161,2 (m, 4F, *trans*-2F, 2'F, 6F, 6'F), -158,6 (m, 4F, *cis*-2F, 2'F, 6F, 6'F), -150,4 (m, 2F, *cis*-4F, 4'F), -148,3 (m, 6F, *trans*-F3, F3', F4, F4', F5, F5'), -146,6 (m, 4F, *cis*-F3, F3', F5, F5').

C,H,N: C: 39,65 (39,80) %, H: 0,40 (0) %, N: 6,77 (7,74) %.

4H,4'H-Octafluorazobenzol

Es wurden 451,0 mg 2,3,5,6-Tetrafluoranilin (2,73 mmol) in 25 mL Chloroform gelöst und 3,03 g Blei(IV)-acetat (6,83 mmol) zugegeben. Die Suspension färbte sich daraufhin rötlich. Es wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und die rote Lösung mit 50%iger Essigsäure gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rot-braune Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan aufgereinigt. Das Produkt wurde in Form eines orange-roten Feststoffs erhalten. Die Ausbeute betrug 100,5 mg (22%). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit Hilfe der Literatur.^[49]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7,30 - 7,19 (m, 2H, *trans*-4H, 4'H), 7,13 - 7,02 (m, 2H, *cis*-4H, 4'H).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ / ppm = -136,2 (m, 4F, *cis*-3F, 3'F, 5F, 5'F), -138,1 (m, 4F, *trans*-3F, 3'F, 5F, 5'F), -147,3 (m, 4F, *cis*-2F, 2'F, 6F, 6'F), -149,7 (m, 4F, *trans*-2F, 2'F, 6F, 6'F).

C,H,N: C: 44,64 (44,19) %, H: 0,86 (0,62) %, N: 7,96 (8,59) %.

2,2',6,6'-Tetrafluorazobenzol

Es wurden 350,0 mg 2,6-Difluoranilin (2,73 mmol) in 25 mL Chloroform gelöst und 3,03 g Blei(IV)-acetat (6,83 mmol) zugegeben. Aus der vorher farblosen Lösung entstand eine rötliche Suspension. Es wurde 1,5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und die rote Lösung mit 50%iger Essigsäure gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rot-braune Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan / Cyclohexan 3:2). Es wurden 131,0 mg (38 %) Tetrafluorazobenzol als orange-farbener Feststoff erhalten. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale des *trans*-Isomers erfolgte mit Hilfe der Literatur.^[52] Das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Isomer betrug 1:0,37 und wurde aus den Integralen in den ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren bestimmt.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7,43-7,33 (m, 2 H, *trans*-4H, 4'H), 7,23-7,15 (m, 2 H, *cis*-4H, 4'H), 7,11-7,03 (m, 4 H, *trans*-3H, 3'H, 7H, 7'H), 6,91-6,81 (m, 4H, *cis*-3H, 3'H, 7H, 7'H).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ / ppm = -119,4 (m, 4F, *cis*-2F, 2'F, 6F, 6'F), -121,2 (m, 4F, *trans*-2F, 2'F, 6F, 6'F).

MS (EI, 20 eV): m/z = 254 (M⁺), 226, 141, 113, 63, 18.

C,H,N: C: 56,92 (56,70) %, H: 2,89 (2,38) %, N:10,35 (11,02) %.

Zur Oxidation mit Kaliumpermanganat/Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat wurden 350,0 mg 2,6-Difluoranilin (2,73 mmol) in 25 mL Dichlormethan gelöst. Es wurden 1,31 g KMnO₄ (8,29 mmol) und 1,31 g FeSO₄·7 H₂O (4,71 mmol) gründlich vermörsert und zu der Lösung gegeben. Diese färbte sich daraufhin rötlich. Die Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde über Kieselgur abfiltriert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rot-braune Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan / Cyclohexan 3:2). Auf diese Weise wurden 82,9 mg (24 %) Tetrafluorazobenzol als orange-farbener Feststoff erhalten.

4.3.4 AZB@MOF

AZB@MOF

In Tabelle 4.7 sind die Einwaagen der Beladung von MOF-5 mit Azobenzol im Überschuss sowie für den Einsatz der Edukte im Verhältnis 1:1 bis 1:5 aufgeführt (MOF-5 : Azobenzol). Die Stoffmengen von MIL-68(In) *lt*, MIL-68(Ga) *lt* und MIL-53(Al) *lt* wurden anhand der elementaranalytisch bestimmten Anteile an Wasser berechnet (MIL-68(In)·0,66 H₂O, MIL-68(Ga)·0,75 H₂O, MIL-53(Al)·1,4 H₂O). Da diese Messung für MIL-53(Ga) *lt* nicht durchgeführt werden konnte, wurde eine analoge Zusammensetzung zu MIL-53(Al) *lt* angenommen. Die Sublimation wurde bei 50 °C im Vakuum begonnen und die Temperatur langsam über 2-3 Stunden auf 60 °C gesteigert. Die Reaktion war beendet, wenn keine roten Kristalle von Azobenzol mehr im orange-farbenen Pulver zu erkennen waren.

Tab. 4.7: Einwaagen für die Synthesen der Verbindungen **1-5** (AZB@MOF).

Verbindung	m (MOF) / mg	m (AZB) / mg	n (MOF) / mmol	n (AZB) / mmol
AZB@MOF-5 (1)	200,0	308,0	0,26	1,69
Beladungen im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5				
AZB@MOF-5	70,0	16,6	0,09	0,09
AZB@MOF-5	70,0	33,1	0,09	0,18
AZB@MOF-5	70,0	49,8	0,09	0,27
AZB@MOF-5	70,0	66,3	0,09	0,36
AZB@MOF-5	70,0	82,8	0,09	0,45
AZB@MIL-68(In) (2)	50,0	46,5	0,16	0,26
AZB@MIL-68(Ga) (3)	50,0	54,7	0,19	0,30
AZB@MIL-53(Al) (4)	60,0	39,4	0,26	0,22
AZB@MIL-53(Ga) (5)	17,7	9,7	0,06	0,05

***pF*-AZB@MOF**

Die Sublimation wurde bei 50 °C im Vakuum begonnen und die Temperatur langsam über 2-3 Stunden auf 75 °C gesteigert. Die Reaktion war beendet, wenn keine roten Kristalle von Perfluorazobenzol mehr im orange-rötlichen Pulver erkennbar waren.

Tab. 4.8: Einwaagen für die Synthesen der Verbindungen **6-10** (*pF*-AZB@MOF).

Verbindung	m (MOF) / mg	m (<i>pF</i> -AZB) / mg	n (MOF) / mmol	n (<i>pF</i> -AZB) / mmol
<i>pF</i> -AZB@MOF-5 (6)	42,5	120,0	0,06	0,33
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(In) (7)	30,0	72,0	0,10	0,20
<i>pF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (8)	70,0	301,2	0,26	0,83
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Al) (9)	41,1	39,8	0,18	0,11
<i>pF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (10)	35,8	29,0	0,13	0,08

***oF*-AZB@MOF**

Die Sublimation wurde bei 50 °C im Vakuum begonnen und die Temperatur langsam über 2-3 Stunden auf 75 °C gesteigert. Die Reaktion war beendet, wenn keine roten Kristalle von Octafluorazobenzol mehr im orange-farbenen Pulver erkennbar waren.

Tab. 4.9: Einwaagen für die Synthesen der Verbindungen **11-15** (*oF*-AZB@MOF).

Verbindung	m (MOF) / mg	m (<i>oF</i> -AZB) / mg	n (MOF) / mmol	n (<i>oF</i> -AZB) / mmol
<i>oF</i> -AZB@MOF-5 (11)	46,3	130,0	0,06	0,40
<i>oF</i> -AZB@MIL-68(In) (12)	50,0	106,0	0,16	0,32
<i>oF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (13)	31,0	67,0	0,12	0,21
<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Al) (14)	47,0	39,1	0,20	0,12
<i>oF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (15)	36,0	26,1	0,13	0,08

***tF*-AZB@MOF**

Die Sublimation wurde bei 50 °C im Vakuum begonnen und die Temperatur langsam über 2-3 Stunden auf 70 °C gesteigert. Die Reaktion war beendet, wenn keine roten Kristalle von Tetrafluorazobenzol mehr im (je nach eingesetztem MOF) gelb-orange-farbenen bis rötlichen Pulver erkennbar waren.

Tab. 4.10: Einwaagen für die Synthesen der Verbindungen **16-20** (*tF*-AZB@MOF).

Verbindung	m (MOF) / mg	m (<i>tF</i> -AZB) / mg	n (MOF) / mmol	n (<i>tF</i> -AZB) / mmol
<i>tF</i> -AZB@MOF-5 (16)	60,0	112,3	0,08	0,44
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(In) (17)	50,0	42,9	0,16	0,17
<i>tF</i> -AZB@MIL-68(Ga) (18)	55,0	73,2	0,21	0,29
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Al) (19)	80,3	53,8	0,34	0,21
<i>tF</i> -AZB@MIL-53(Ga) (20)	17,1	9,1	0,06	0,04

Literaturverzeichnis

- [1] M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348.
- [2] A. E. Masunov, I. A. Mikhailov, *Eur. J. Chem.* **2010**, *1*, 142.
- [3] D. K. James, J. M. Tour, *Aldrichim. Acta* **2006**, *39*, 47.
- [4] R. Schneider, W. Marquardt, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 1763.
- [5] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, *23*, 22.
- [6] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. D. Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267.
- [7] J. Fritzsche, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1867**, *69*, 1035.
- [8] E. ter Meer, *Liebigs Ann. Chem.* **1876**, *181*, 1.
- [9] Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1950**, *231*, 903.
- [10] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639.
- [11] D. A. Parthenopoulos, P. M. Renetzepis, *Science* **1989**, *245*, 843.
- [12] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741.
- [13] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.
- [14] M. Irie, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2010**, *86*, 472.
- [15] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415.
- [16] N. Hampp, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755.
- [17] E. Hadjoudis, *Molecular Engineering* **1995**, *5*, 301.
- [18] P. Naumov, A. Sekine, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8540.
- [19] N. P. Gritsan, L. S. Klimenko, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *70*, 103.
- [20] R. N. Macnair, *J. Photochem. Photobiol.* **1967**, *6*, 779.
- [21] H. Kamogawa, T. Masui, S. Amemiya, *J. Polym. Sci.* **1984**, *22*, 383.

- [22] G. Xu, G.-C. Guo, M.-S. Wang, Z.-J. Zhang, W.-T. Chen, J.-S. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3249.
- [23] M.-S. Wang, G. Xu, Z.-J. Zhang, G.-C. Guo, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 361.
- [24] D. Schaniel, N. Mockus, T. Woike, A. Klein, D. Sheptyakov, B. Delley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6171.
- [25] D. Schaniel, M. Nicoul, T. Woike, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9029.
- [26] Z. Tahri, R. Lepski, K.-Y. Hsieh, E. Bendeif, S. Pillet, P. Durand, T. Woike, D. Schaniel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3775.
- [27] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [28] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.
- [29] A. H. Cook, *J. Chem. Soc.* **1938**, 876.
- [30] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 232.
- [31] J. Harada, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3539.
- [32] A. Mostad, C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3561.
- [33] B. F. Levine, C. G. Bethea, E. Wasserman, L. Leenders, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5042.
- [34] M. Natali, S. Giordani, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010.
- [35] F.-K. Bruder, R. Hagen, T. Rölle, M.-S. Weiser, T. Fäcke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4552.
- [36] A. S. Dvornikov, E. P. Walker, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13633.
- [37] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777.
- [38] E. Walker, A. Dvornikov, K. Coblenz, P. Rentzepis, *Appl. Opt.* **2008**, *47*, 4133.
- [39] C. Ryan, C. W. Christenson, B. Valle, A. Saini, J. Lott, J. Johnson, D. Schiraldi, C. Weder, E. Baer, K. D. Singer, J. Shan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5222.

- [40] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**.
- [41] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809.
- [42] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 489.
- [43] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13338.
- [44] K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *182*, 250.
- [45] P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 648.
- [46] M. Kojima, M. Nakajoh, S. Nebashi, N. Kurita, *Res. Chem. Intermed.* **2004**, *30*, 181.
- [47] A. W. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely, R. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1298.
- [48] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, J. E. G. Kemp, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 449.
- [49] S. Hettel, Dissertation, Universität zu Köln, **2009**.
- [50] A. M. J. Ali, Z. Y. Al-Saigh, *Indian J. Chem. Sect. B* **1978**, *16*, 910.
- [51] K. Chinnakali, H.-K. Fun, *Acta Crystallogr.* **1993**, *49C*, 615.
- [52] D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597.
- [53] C. C. Corredor, Z.-L. Huang, K. D. Belfield, A. R. Morales, M. V. Bondar, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5165.
- [54] Y. Liang, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis, *Opt. Commun.* **2003**, *223*, 61.
- [55] A. S. Dvornikov, Y. Liang, C. S. Cruse, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8652.
- [56] M. Irie, T. Fukaminato, S. Takatoshi, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759.
- [57] S. H. Barley, A. Gilbert, G. R. Mitchell, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 481.

- [58] K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *41*, 99.
- [59] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.
- [60] F. Marlow, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **2000**, *341*, 289.
- [61] M. Tsuda, K. Kuratani, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1964**, *37*, 1284.
- [62] O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Fris, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12556.
- [63] H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6890.
- [64] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366.
- [65] P. A. Wright, *Microporous Framework Solids*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [66] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- [67] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.
- [68] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [69] F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1088.
- [70] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- [71] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [72] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016.
- [73] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.

- [74] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018.
- [75] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
- [76] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724.
- [77] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- [78] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [79] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196.
- [80] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232.
- [81] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [82] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *495*, 461.
- [83] Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B. F. Abrahams, X.-Z. You, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2453.
- [84] A. Schaate, S. Dühren, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 790.
- [85] Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3278.
- [86] V. Zelenák, Z. Vargová, M. Almáši, A. Zelenáková, J. Kuchár, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *129*, 354.
- [87] C.-M. Jin, Z. Zhu, Z.-F. Chen, Y.-J. Hu, X.-G. Meng, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2054.
- [88] J. F. Eubank, L. Wojtas, M. R. Hight, T. Bousquet, V. C. Kravtsov, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17532.

- [89] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217.
- [90] J. Park, D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 99.
- [91] J. W. Brown, B. L. Henderson, M. D. Kiesz, A. C. Whalley, W. Morris, S. Grunder, H. Deng, H. Furukawa, J. I. Zink, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2858.
- [92] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8690.
- [93] N. Yanai, T. Uemura, M. Inoue, R. Matsuda, T. Fukushima, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4501.
- [94] B. F. Abrahams, M. Moylan, S. D. Orchard, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1848.
- [95] H. Konaka, L. P. Wu, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1928.
- [96] J. Han, M. Maekawa, Y. Suenaga, H. Ebisu, A. Nabei, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3537.
- [97] Z. Fu, Y. Chen, J. Zhang, S. Liao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7895.
- [98] L. Han, L. Qin, L. Xu, Y. Zhou, J. Sun, X. Zou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 406.
- [99] Y. Tan, H. Chen, J. Zhang, S. Liao, J. Dai, Z. Fu, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5137.
- [100] J.-K. Sun, L.-X. Cai, Y.-J. Chen, Z.-H. Li, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6870.
- [101] F. Zhang, X. Zou, W. Feng, X. Zhao, X. Jing, F. Sun, H. Ren, G. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25019.
- [102] T. Haneda, M. Kawano, T. Kojima, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6643.
- [103] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *3654*, 7384.
- [104] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

- [105] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [106] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 5th ed., **2007**.
- [107] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [108] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, A. Vimont, *Dalton Trans.* **2009**, 2241.
- [109] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogue, D. Loue, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [110] F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2008**, 4732.
- [111] T. Devic, F. Salles, S. Burrelly, B. Moulin, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, A. Vimont, J.-C. Lavalley, H. Leclerc, G. Clet, M. Daturi, P. L. Llewellyn, Y. Filinchuk, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10266.
- [112] J. P. S. Mowat, V. R. Seymour, J. M. Griffin, S. P. Thompson, A. M. Z. Slawin, D. Fairen-Jimenez, T. Düren, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3937.
- [113] M. Vougo-Zanda, J. Huang, E. Anokhina, X. Wang, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11535.
- [114] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science* **2007**, *315*, 1828.
- [115] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.
- [116] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11892.
- [117] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553.
- [118] D. Hermann, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2010**.
- [119] C. M. Stuart, R. R. Frontiera, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12072.

- [120] N. Biswas, S. Umapathy, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5555.
- [121] L. Wolfgang, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *668*, 184.
- [122] H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9821.
- [123] T. Naito, K. Horie, I. Mita, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2907.
- [124] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction - Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [125] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [126] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281.
- [127] V. Favre-Nicolin, R. Černý, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734.
- [128] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 575.
- [129] G. Oszlanyi, A. Suto, *Acta Crystallogr. A* **2004**, *60*, 134.
- [130] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3rd ed., **1987**.
- [131] N. Mohan, K. P. Vijayalakshmi, N. Koga, C. H. Suresh, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2874.
- [132] P. Kús, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1026.
- [133] L. Wang, Z. Zhang, Y. Wang, Y. Wu, S. Zhang, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7877.
- [134] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS) Los Alamos Laboratory Report No. LAUR* **2000**.
- [135] L. Alaerts, M. Maes, L. Giebeler, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. F. M. Denayer, C. E. A. Kirschhock, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14170.
- [136] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, R. I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4100.
- [137] L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. F. M. Denayer, D. E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293.

- [138] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [139] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651.
- [140] J. Hernández-Trujillo, A. Vela, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6524.
- [141] F. F. Awwadi, S. F. Haddad, B. Twamley, R. D. Willett, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6761.
- [142] D. Trzybinski, A. Sikorski, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6808.
- [143] W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *92*, 101.
- [144] J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2223.
- [145] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033.
- [146] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- [147] D. Bradshaw, A. Garai, J. Huo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2344.
- [148] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081.
- [149] P. Horcajada, C. Serre, D. Grosso, C. Boissière, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Férey, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1931.
- [150] E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 261.
- [151] Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H.-K. Jeong, C.-B. Ching, Z. Lai, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *118*, 296.
- [152] Y. Hu, X. Dong, J. Nan, W. Jin, X. Ren, N. Xu, Y. M. Lee, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 737.
- [153] F. Zhang, X. Zou, F. Sun, H. Ren, Y. Jiang, G. Zhu, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5487.
- [154] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [155] M. Burla, R. Caliendo, M. Camali, B. Carrozzini, G. Cascarano, L. D. Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381.

- [156] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112.
- [157] *X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Version 1.06*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [158] *X-RED 1.22, STOE Data Reduction Program*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [159] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [160] *ACD/NMR Processor Academic Edition 12.01*, Advanced Chemistry Development, Inc., **2010**.
- [161] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [162] D. Louër, A. Boultif, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, *26*, 191.
- [163] *Discovery Studio Modeling Environment, Release 4.0*, Accelrys Software, Inc., San Diego, USA, **2013**.
- [164] N. M. O'Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison, *J. Chem. Inf.* **2011**, *3*, 33.
- [165] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [166] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [167] R. B. Von Dreele, J. D. Jorgensen, C. G. Windsor, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 581.
- [168] H. Malissa, R. Kellner, *Anal. Chim. Acta* **1973**, *63*, 263.
- [169] *OriginPro 8.50G*, OriginLab Corporation, Northampton, MA 01060 USA, **2010**.
- [170] K. Brandenburg, *Diamond 3.2i*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [171] *STOE WinXPow Version 3.01.13*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.
- [172] T. Williams, C. Kelley, R. Lang, *Gnuplot 4.6* **2012**.
- [173] A. P. Hammersley, *FIT2D V10.3* **1998**.
- [174] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272.
- [175] *Celsius 2005 Version 6.1*, Memmert GmbH&CoKG, Schwabach, **2005**.

Anhang

pF-AZB

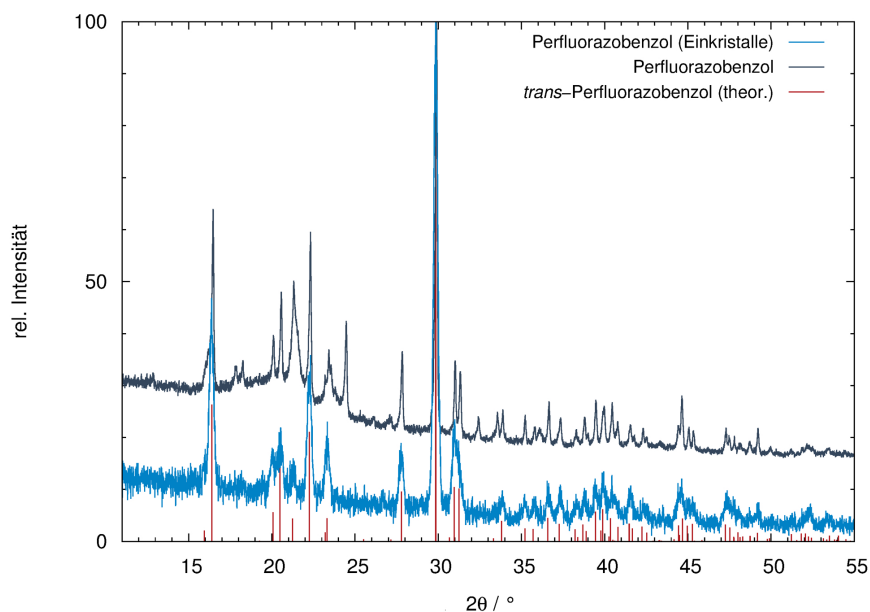


Abb. 5.1: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von Perfluorazobenzol (grau) und gemörserten Einkristallen von Perfluorazobenzol (türkis) mit theoretischen Reflexlagen von *trans*-Perfluorazobenzol (rot); Perfluorazobenzol: *Huber G670*, Flachpräparat, Folienreflexe: $2\theta \approx 21,5^\circ, 24^\circ$; Perfluorazobenzol-Einkristalle: *STOE StadiP*, Flachpräparat.

trans-oF-AZB (I)

Tab. 5.1: *trans-oF*-AZB (I): Details zur Einkristallstrukturanalyse.

Summenformel	$C_{12}H_2N_2F_8$
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	326,16
Kristallform / -größe / mm	Quader / 0,2 x 0,1 x 0,1
Kristallfarbe	orange-rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.), Z	$P2_1/c$ (14), 4
Diffraktometer	<i>STOE IPDS I</i>

Messtemperatur / K		293(2)
Wellenlänge / Å		0,71073
Detektorabstand / mm		100,0
Zahl der Bilder		360
Belichtungszeit / min		3
Zellparameter		
	a / Å	6,2292(6)
	b / Å	9,8639(8)
	c / Å	9,5545(1)
	$\alpha / ^\circ$	90
	$\beta / ^\circ$	99,028(8)
	$\gamma / ^\circ$	90
Zellvolumen / Å ³		579.81(9)
Dichte _{ber.} / g cm ⁻³		1,908
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹		0,204
Absorptionskorrekturmethode		numerisch
Extinktionskoeffizient		–
Messbereich ($2\theta_{\min/\max}$) / °		5,98/49,98
Indexparameter		
	$h_{\min/\max}$	-6/7
	$k_{\min/\max}$	-11/11
	$l_{\min/\max}$	-11/11
F(000)		320
Zahl der Reflexe		
	gemessen	7161
	unabhängig	1009
	beobachtet	865
Gütefaktoren		
	R_{int}	0,0218
	R_1 (beob./ alle Daten)	0,0315/0,0366
	ωR_2 (beob./ alle Daten)	0,0917/0,0945
	$Goof$ (beob./ alle Daten)	1,100/1,100
Anzahl der Parameter		100
$\Delta\rho_{\min/\max} / 10^{-6}$ e pm ⁻³		-0,14/0,16

Tab. 5.2: *trans-oF*-AZB (**I**): Wyckoff-Lagen, Atomlagen und isotrope* bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter / Å².

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{iso*/eq}
N1	4e	0,0278(2)	-0,5103(1)	0,4516(1)	0,0644(4)
C1	4e	0,1379(2)	-0,3983(1)	0,4197(2)	0,0561(4)
C2	4e	0,1169(3)	-0,2608(2)	0,4454(2)	0,0590(4)
F2	4e	-0,0232(2)	-0,2214(1)	0,5041(1)	0,0766(3)
C3	4e	0,2345(3)	-0,1639(2)	0,4066(2)	0,0643(4)
F3	4e	0,2079(2)	-0,03359(9)	0,4326(1)	0,0884(4)
C4	4e	0,3782(3)	-0,1970(2)	0,3428(2)	0,0675(4)
H4	4e	0,4602	-0,1306	0,3193	0,081*
C5	4e	0,3956(3)	-0,3308(2)	0,3155(2)	0,0622(4)
F5	4e	0,5314(2)	-0,3679(1)	0,2509(1)	0,0828(3)
C6	4e	0,2773(3)	-0,4296(1)	0,3510(1)	0,0573(4)
F6	4e	0,3015(2)	-0,56002(9)	0,3217(1)	0,0737(3)

Tab. 5.3: *trans-oF*-AZB (**I**): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} / Å².

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₃	U ₂₃	U ₁₂
N1	0,0730(8)	0,0554(7)	0,0728(8)	-0,0021(6)	0,0396(6)	-0,0047(6)
C1	0,0571(8)	0,0508(8)	0,0583(8)	-0,0010(6)	0,0240(7)	-0,0007(6)
C2	0,0573(8)	0,0575(8)	0,0639(8)	0,0040(6)	0,0287(6)	-0,0040(6)
F2	0,0844(6)	0,0628(6)	0,0985(7)	0,0059(4)	0,0551(5)	-0,0092(4)
C3	0,0674(9)	0,0468(8)	0,0737(9)	0,0007(6)	0,0273(7)	-0,0008(6)
F3	0,1010(8)	0,0483(5)	0,1192(9)	-0,0003(5)	0,0524(7)	-0,0074(5)
C4	0,0658(9)	0,0636(9)	0,0734(9)	-0,0038(7)	0,0314(8)	0,0065(7)
C5	0,0609(8)	0,0677(9)	0,0610(8)	0,0047(7)	0,0301(7)	0,0031(6)
F5	0,0872(7)	0,0910(8)	0,0906(7)	0,0058(5)	0,0580(6)	0,0020(5)
C6	0,0605(8)	0,0514(8)	0,0580(7)	0,0055(6)	0,0247(7)	0,0000(6)
F6	0,0880(7)	0,0562(6)	0,0867(6)	0,0072(4)	0,0479(5)	-0,0060(4)

Tab. 5.4: *trans-oF*-AZB (I): Ausgewählte Bindungslängen.

Atome	Bindungslänge / Å	Atome	Bindungslänge / Å
N1-N1 ⁱ	1,234(2)	C3-C4	1,378(2)
N1-C1	1,418(2)	C4-C5	1,366(2)
C1-C6	1,393(2)	C4-H4	0,93
C1-C2	1,400(2)	C5-F5	1,354(2)
C2-F2	1,335(2)	C5-C6	1,372(2)
C2-C3	1,374(2)	C6-F6	1,347(2)
C3-F3	1,340(2)		

(i) -x, -y-1, -z+1

Tab. 5.5: *trans-oF*-AZB (I): Ausgewählte Bindungswinkel.

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
N1 ⁱ -N1-C1	114,4(2)	C5-C4-C3	117,5(2)
C6-C1-C2	116,7(1)	C5-C4-H4	121,2
C6-C1-N1	115,5(1)	C3-C4-H4	121,2
C2-C1-N1	127,7(1)	F5-C5-C4	119,7(2)
F2-C2-C3	118,9(1)	F5-C5-C6	118,6(2)
F2-C2-C1	120,6(1)	C4-C5-C6	121,7(2)
C3-C2-C1	120,5(1)	F6-C6-C5	119,1(1)
F3-C3-C2	118,4(1)	F6-C6-C1	119,4(1)
F3-C3-C4	119,6(1)	C5-C6-C1	121,4(1)
C2-C3-C4	122,1(2)		

(i) -x, -y-1, -z+1

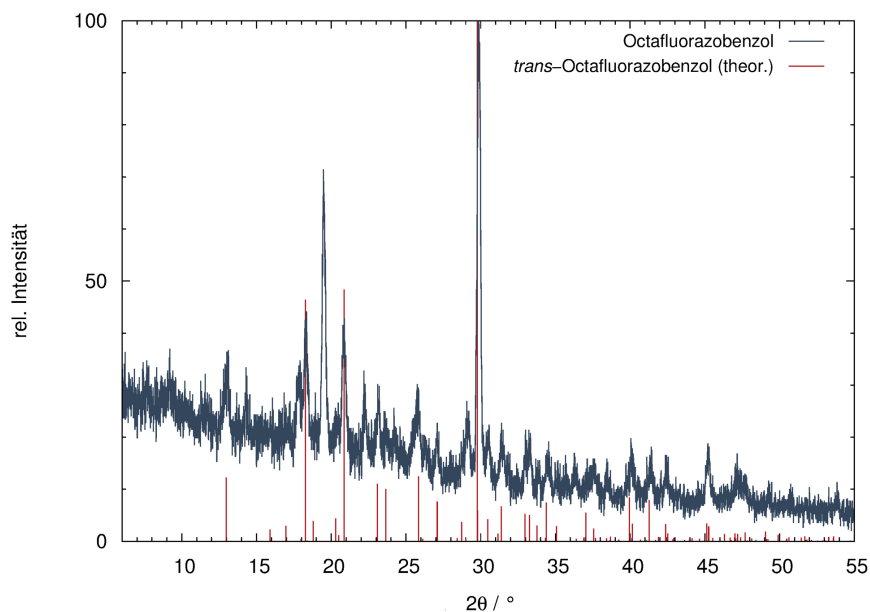


Abb. 5.2: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von Octafluorazobenzol (grau) mit theoretischen Reflexlagen von *trans*-Octafluorazobenzol (**1**) (rot); *STOE StadiP*, Flachpräparat.

cis-tF-AZB (II)

Tab. 5.6: *cis-tF*-AZB (II): Details zur Einkristallstrukturanalyse.

Summenformel	$C_{12}H_6F_4N_2$
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	254,19
Kristallform / -größe / mm	Würfel / 0,1 x 0,1 x 0,1
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.), Z	$Pna2_1$ (33), 4
Diffraktometer	<i>STOE IPDS I</i>
Messtemperatur / K	293(2)
Wellenlänge / Å	0,71073
Detektorabstand / mm	120,0
Zahl der Bilder	141
Belichtungszeit / min	15

Zellparameter		
	$a / \text{\AA}$	14,027(4)
	$b / \text{\AA}$	11,672(3)
	$c / \text{\AA}$	6,704(3)
	$\alpha / ^\circ$	90
	$\beta / ^\circ$	90
	$\gamma / ^\circ$	90
Zellvolumen / \AA^3		1097,6(6)
Dichte _{ber.} / g cm^{-3}		1,538
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}		0,141
Absorptionskorrekturmethode		numerisch
Extinktionskoeffizient		–
Messbereich ($2\theta_{\text{min/max}}$) / $^\circ$		4,54/54,78
Indexparameter		
	$h_{\text{min/max}}$	-18/17
	$k_{\text{min/max}}$	-15/14
	$l_{\text{min/max}}$	-8/8
F(000)		512
Zahl der Reflexe		
	gemessen	12795
	unabhängig	2460
	beobachtet	561
Gütefaktoren		
	R_{int}	0,2697
	R_1 (beob./ alle Daten)	0,0526/0,2605
	ωR_2 (beob./ alle Daten)	0,0710/0,1191
	$Goof$ (beob./ alle Daten)	0,720/0,720
Flack-Parameter		0(3)
Anzahl der Parameter		164
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$		-0,146/0,118

Tab. 5.7: *cis-tF*-AZB (**II**): Wyckoff-Lagen, Atomlagen und isotrope* bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter/Å².

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{iso*/eq}
N1	4a	1,5847(5)	1,6533(6)	1,865(1)	0,089(2)
N2	4a	1,6713(5)	1,6664(5)	1,907(1)	0,079(2)
C1	4a	1,5240(7)	1,7525(7)	1,837(2)	0,075(3)
C2	4a	1,4702(7)	1,7603(8)	1,667(2)	0,088(3)
F2	4a	1,4832(3)	1,6834(5)	1,520(1)	0,117(2)
C3	4a	1,4033(6)	1,8461(9)	1,641(2)	0,092(3)
H3	4a	1,3681	1,8521	1,5240	0,111*
C4	4a	1,3914(6)	1,9224(8)	1,797(2)	0,106(5)
H4	4a	1,3472	1,9811	1,7809	0,127*
C5	4a	1,4409(6)	1,9169(8)	1,973(2)	0,087(3)
H5	4a	1,4303	1,9677	2,0779	0,104*
C6	4a	1,5068(6)	1,8309(9)	1,984(2)	0,079(3)
F6	4a	1,5528(3)	1,8177(4)	2,1621(9)	0,101(2)
C7	4a	1,7146(6)	1,7778(7)	1,918(2)	0,062(2)
C8	4a	1,7232(5)	1,8513(7)	1,757(2)	0,072(2)
F8	4a	1,6746(3)	1,8231(4)	1,5861(9)	0,096(2)
C9	4a	1,7778(5)	1,9478(7)	1,752(2)	0,091(3)
H9	4a	1,7811	1,9949	1,6401	0,110*
C10	4a	1,8286(6)	1,9709(7)	1,927(2)	0,095(3)
H10	4a	1,8658	2,0367	1,9326	0,114*
C11	4a	1,8258(6)	1,9008(7)	2,091(2)	0,102(4)
H11	4a	1,8590	1,9181	2,2074	0,122*
C12	4a	1,7716(6)	1,8041(7)	2,074(2)	0,074(3)
F12	4a	1,7685(3)	1,7315(4)	2,233(1)	0,113(2)

Tab. 5.8: *cis-tF*-AZB (II): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
N1	0,087(4)	0,058(4)	0,122(7)	-0,004(4)	0,015(6)	0,003(5)
N2	0,089(4)	0,051(4)	0,098(6)	0,009(4)	0,009(4)	0,003(4)
C1	0,076(6)	0,053(5)	0,10(1)	-0,008(5)	0,011(7)	0,013(6)
C2	0,078(6)	0,080(8)	0,11(1)	-0,014(6)	-0,011(7)	-0,009(7)
F2	0,114(4)	0,131(6)	0,106(6)	-0,010(4)	-0,002(4)	-0,038(4)
C3	0,073(6)	0,092(7)	0,11(1)	-0,014(6)	-0,013(6)	0,018(8)
C4	0,055(6)	0,078(7)	0,19(2)	-0,005(5)	0,002(8)	0,007(8)
C5	0,066(6)	0,084(7)	0,11(1)	-0,014(6)	0,008(7)	-0,003(6)
C6	0,079(6)	0,071(7)	0,087(9)	-0,012(5)	-0,013(6)	-0,001(6)
F6	0,100(4)	0,103(4)	0,099(4)	0,014(3)	0,011(4)	-0,020(4)
C7	0,067(5)	0,056(5)	0,062(7)	0,002(4)	-0,001(5)	0,004(5)
C8	0,057(5)	0,070(6)	0,090(8)	0,004(5)	0,012(6)	0,002(6)
F8	0,098(3)	0,104(4)	0,084(4)	0,000(3)	0,001(3)	0,006(4)
C9	0,067(5)	0,071(6)	0,14(1)	0,009(5)	0,015(7)	0,014(7)
C10	0,076(7)	0,061(6)	0,15(1)	0,001(5)	0,007(7)	-0,011(7)
C11	0,087(6)	0,067(7)	0,15(1)	0,011(6)	0,004(8)	-0,014(8)
C12	0,077(6)	0,064(6)	0,081(8)	0,031(5)	0,017(6)	0,009(6)
F12	0,128(4)	0,107(4)	0,105(5)	0,014(3)	-0,016(4)	0,016(4)

Tab. 5.9: *cis-tF*-AZB (II): Ausgewählte Bindungslängen.

Atome	Bindungslänge / \AA	Atome	Bindungslänge / \AA
N1-N2	1,256(6)	C6-F6	1,37(1)
N1-C1	1,449(9)	C7-C12	1,36(1)
N2-C7	1,437(9)	C7-C8	1,38(1)
C1-C6	1,37(1)	C8-C9	1,363(8)
C1-C2	1,37(1)	C8-F8	1,37(1)
C2-F2	1,35(1)	C9-C10	1,40(1)
C2-C3	1,38(1)	C9-H9	0,93
C3-C4	1,38(1)	C10-C11	1,37(1)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tab. 5.9: *cis-tF*-AZB (II): Ausgewählte Bindungslängen – Fortsetzung.

Atome	Bindungslänge / Å	Atome	Bindungslänge / Å
C3-H3	0,93	C10-H10	0,93
C4-C5	1,37(1)	C11-C12	1,37(1)
C4-H4	0,9300	C11-H11	0,93
C5-C6	1,37(1)	C12-F12	1,36(1)
C5-H5	0,93		

Tab. 5.10: *cis-tF*-AZB (II): Ausgewählte Bindungswinkel.

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
N2-N1-C1	120,0(8)	C5-C6-F6	117(1)
N1-N2-C7	122,0(7)	C12-C7-C8	114,3(8)
C6-C1-C2	117,1(9)	C12-C7-N2	119,5(9)
C6-C1-N1	123(1)	C8-C7-N2	124,1(9)
C2-C1-N1	119(1)	C9-C8-F8	117(1)
F2-C2-C1	119(1)	C9-C8-C7	126(1)
F2-C2-C3	119(1)	F8-C8-C7	117,3(8)
C1-C2-C3	122(1)	C8-C9-C10	115(1)
C4-C3-C2	117(1)	C8-C9-H9	122,5
C4-C3-H3	121,6	C10-C9-H9	122,5
C2-C3-H3	121,6	C11-C10-C9	122,9(9)
C5-C4-C3	124(1)	C11-C10-H10	118,5
C5-C4-H4	118,0	C9-C10-H10	118,5
C3-C4-H4	118,0	C12-C11-C10	116(1)
C6-C5-C4	115(1)	C12-C11-H11	121,8
C6-C5-H5	122,6	C10-C11-H11	121,8
C4-C5-H5	122,6	C7-C12-F12	116,5(9)
C1-C6-C5	125(1)	C7-C12-C11	125(1)
C1-C6-F6	119(1)	F12-C12-C11	118(1)

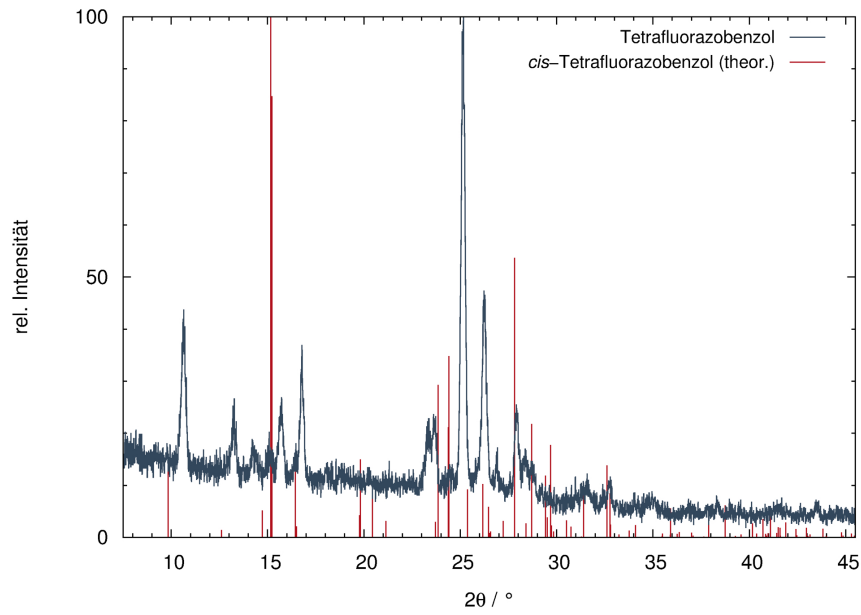


Abb. 5.3: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von Tetrafluorazobenzol (grau) mit theoretischen Reflexlagen von *cis*-Tetrafluorazobenzol (rot); *STOE StadiP*, Flachpräparat.

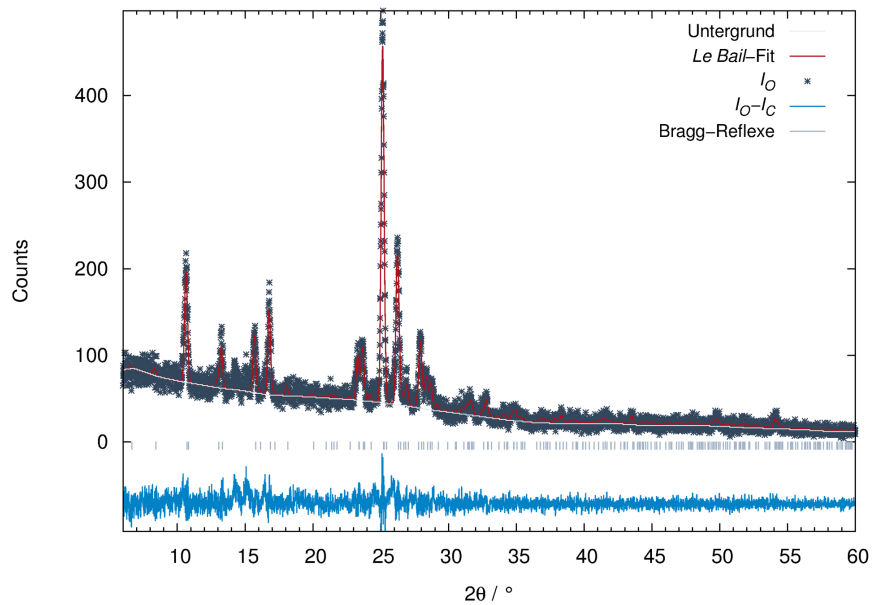


Abb. 5.4: *Le Bail*-Fit von Tetrafluorazobenzol mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Flachpräparat.

MIL-53(Al)

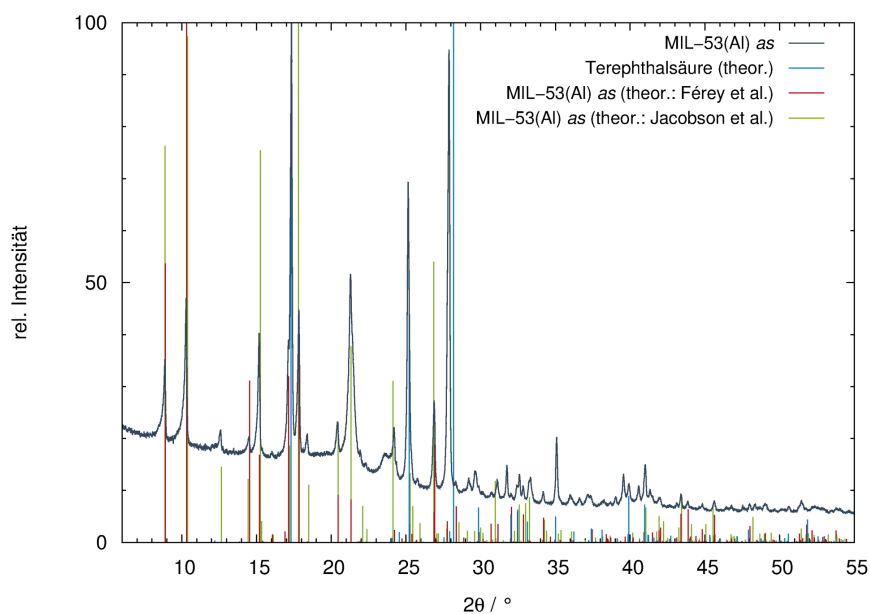


Abb. 5.5: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-53(Al) *as* (grau) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-53(Al) *as* (rot), MIL-53(Al) *as* (grün) und Terephthalsäure (türkis); Huber G670, Flachpräparat, Folienreflexe: $2\theta \approx 21,5^\circ, 24^\circ$.

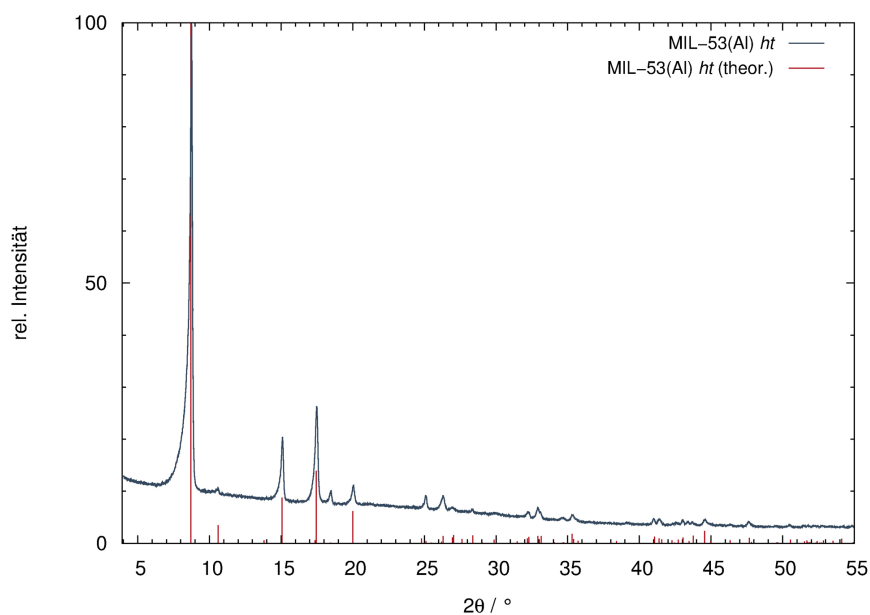


Abb. 5.6: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-53(Al) *ht* (grau) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-53(Al) *ht* (rot); Huber G670, Kapillare, Nachtmessung.

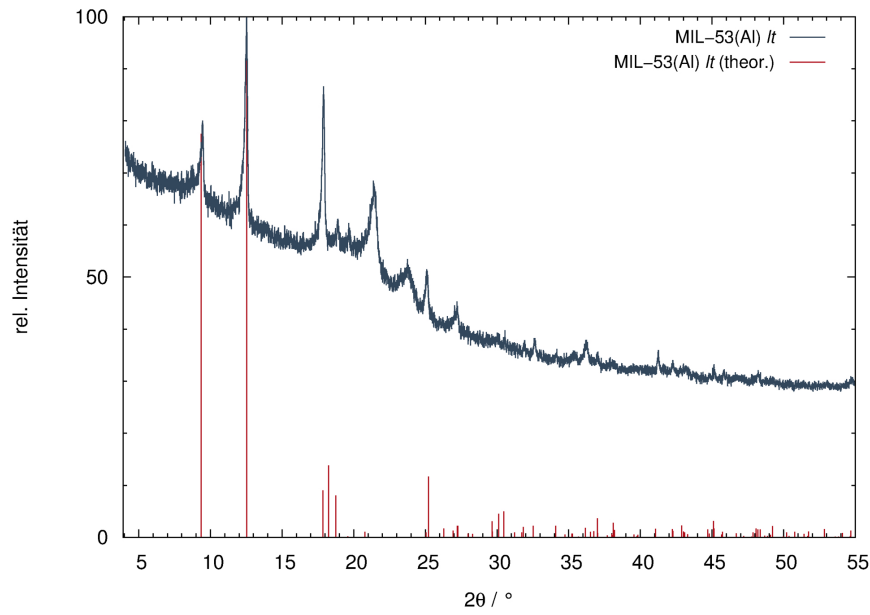


Abb. 5.7: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-53(Al) *lt* (grau) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-53(Al) *lt* (rot); *Huber G670*, Flachpräparat, Folienreflexe: $2\theta \approx 21,5^\circ$, 24° .

MIL-53(Ga)

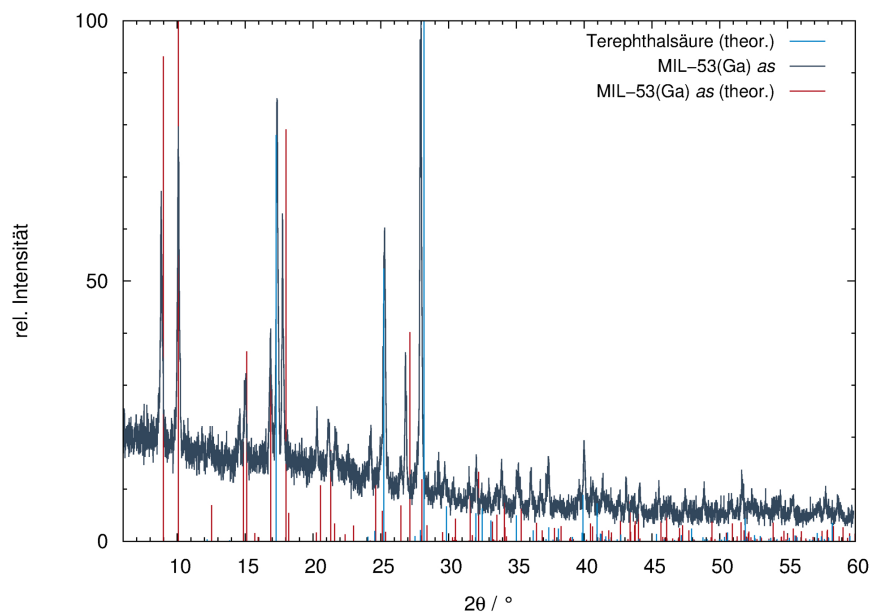


Abb. 5.8: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-53(Ga) *as* (grau) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-53(Ga) *as* (rot) und Terephthalsäure (türkis); *STOE Stadip*, Flachpräparat.

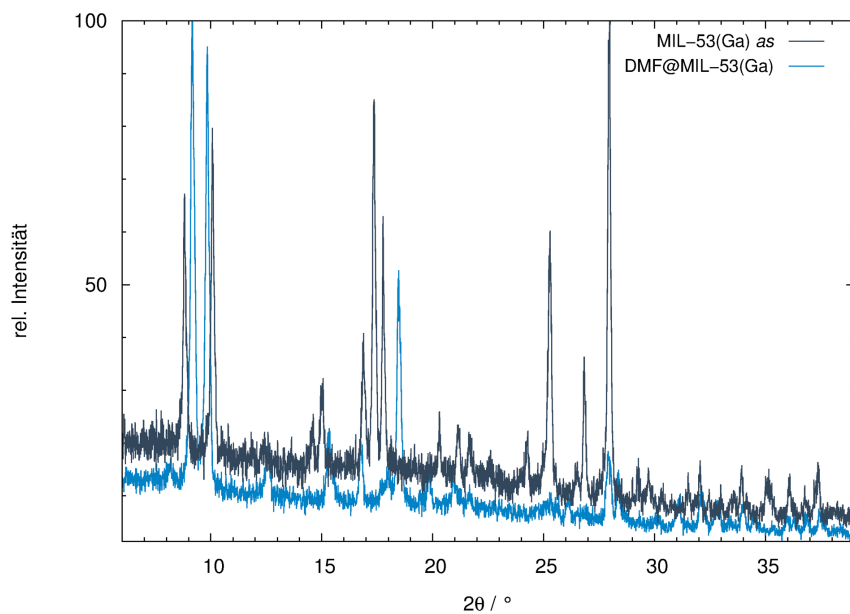


Abb. 5.9: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-53(Ga) *as* (grau) und DMF@MIL-53(Ga) (türkis); *STOE StadiP*, Flachpräparat.

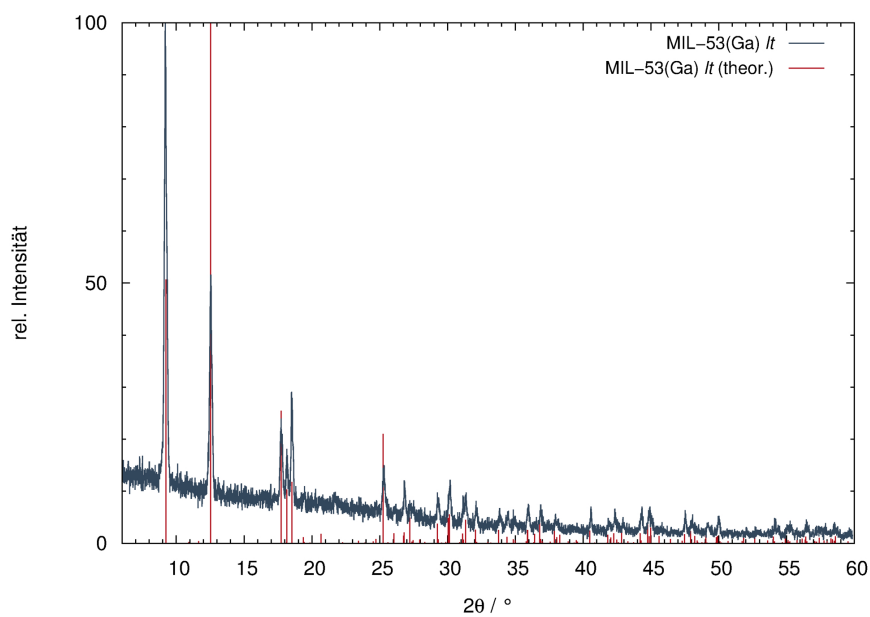


Abb. 5.10: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-53(Ga) *lt* (grau) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-53(Ga) *lt* (rot); *STOE StadiP*, Flachpräparat.

MIL-68(In)

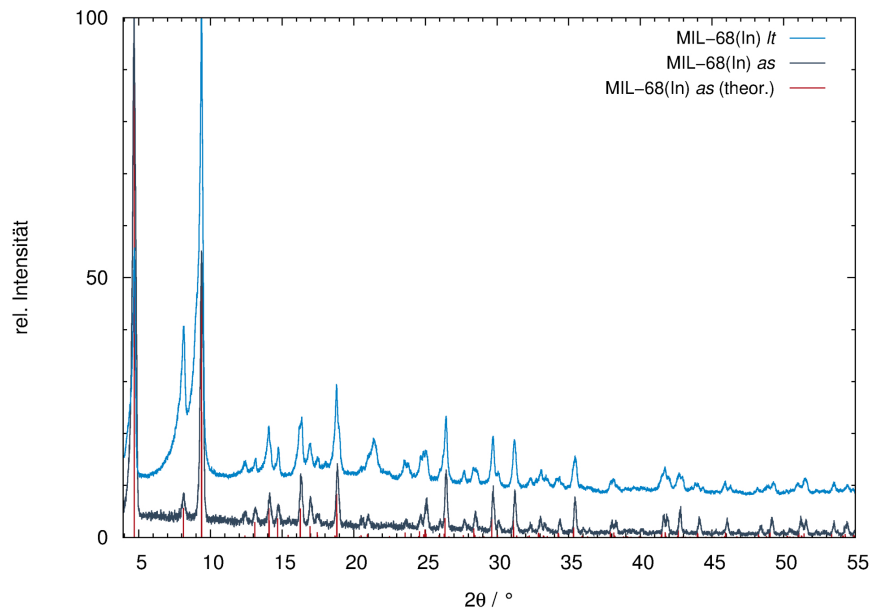


Abb. 5.11: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-68(In) *as* (grau) und MIL-68(In) *lt* (türkis) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-68(In) *as* (rot); MIL-68(In) *as*: *STOE StadiP*, Flachpräparat, MIL-68(In) *lt*: *Huber G670*, Flachpräparat, Folienreflexe; $2\theta \approx 21,5^\circ, 24^\circ$.

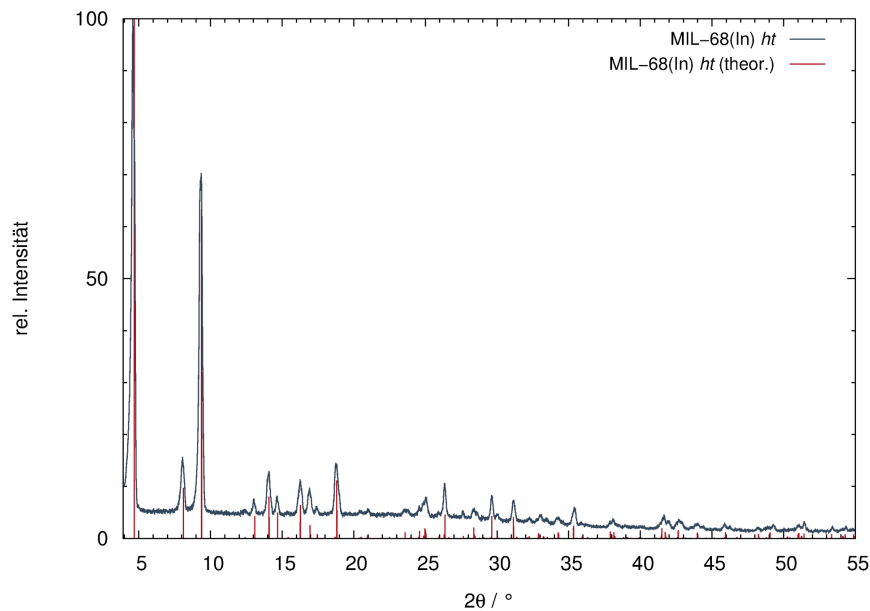


Abb. 5.12: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-68(In) *ht* (grau) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-68(In) *ht* (rot), *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessung.

MIL-68(Ga)

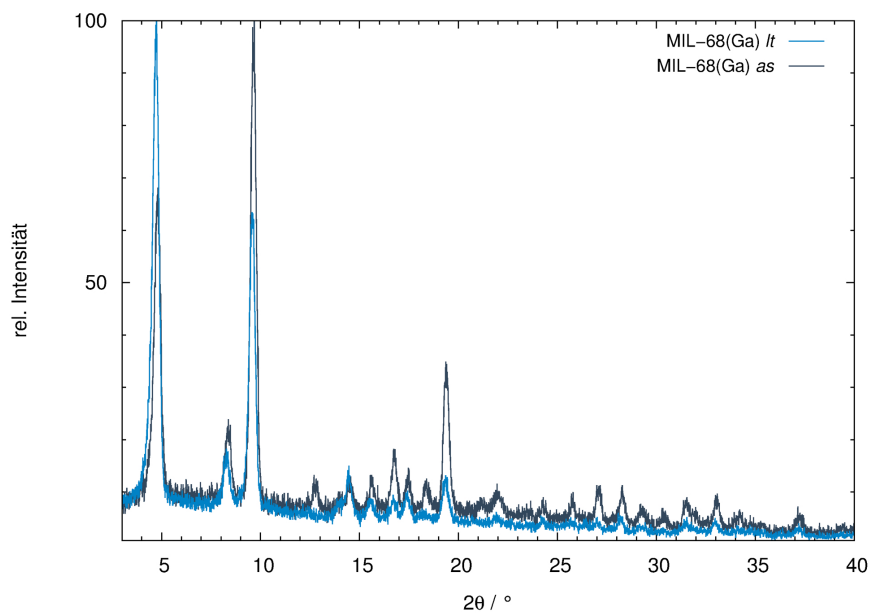


Abb. 5.13: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-68(Ga) *as* (grau) und MIL-68(Ga) *lt* (türkis), *STOE StadiP*, Flachpräparat.

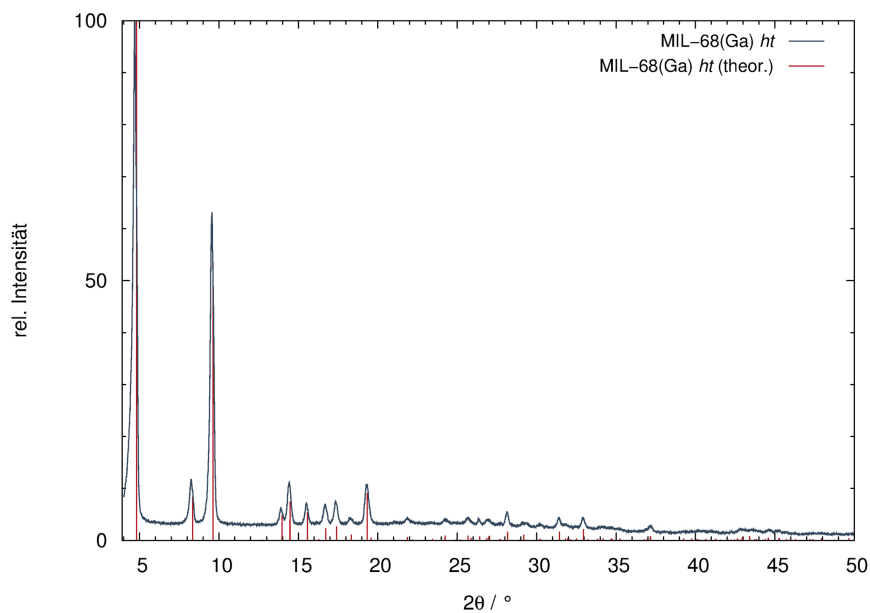


Abb. 5.14: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MIL-68(Ga) *ht* (grau) mit theoretischen Reflexlagen von MIL-68(Ga) *ht* (rot), *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessung.

AZB@MOF - Photochemisches Verhalten

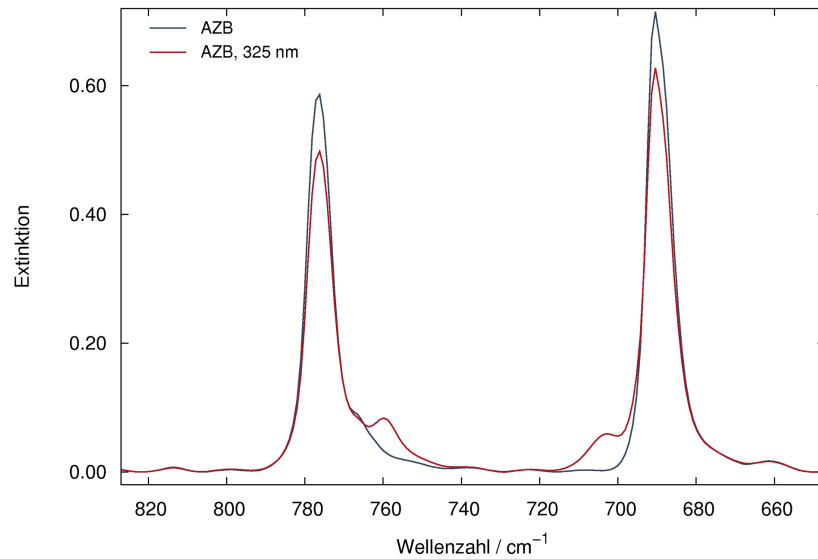


Abb. 5.15: IR-Spektren von AZB (fest) vor (grau) und nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 325$ nm (rot).

AZB@MOF-5 (1)

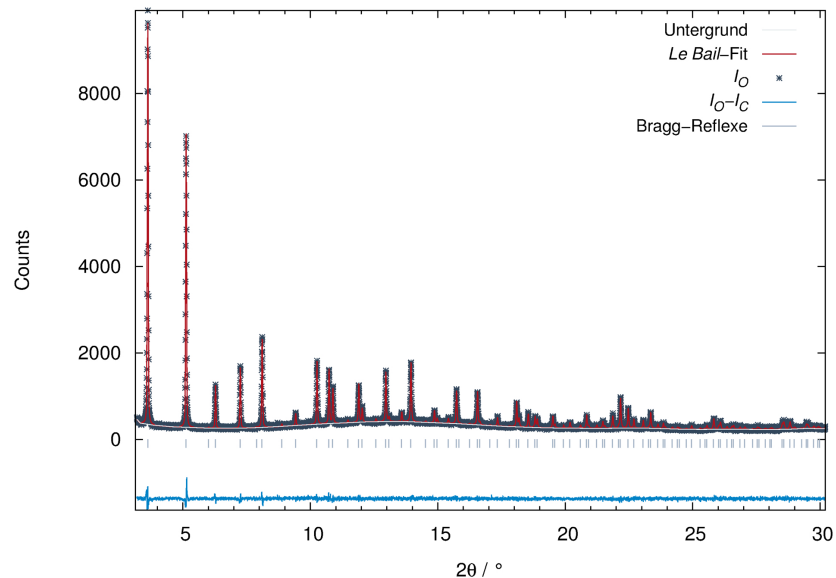


Abb. 5.16: *Le Bail*-Fit von AZB@MOF-5 (1) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 298$ K, DELTA, Kapillare.

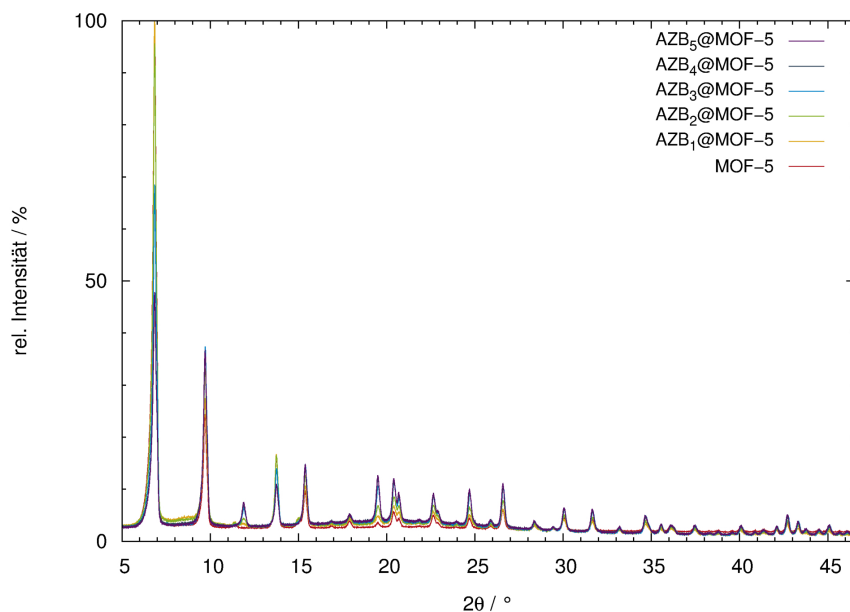


Abb. 5.17: Diffraktogramme von $AZB_x@MOF-5$ mit $x=0$ (rot) bis $x=5$ (violett). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Messungen so skaliert, dass der Untergrund in etwa gleich ist; *STOE StadiP*, Kapillare, Nachmessungen.

AZB@MIL-68(In) (2)

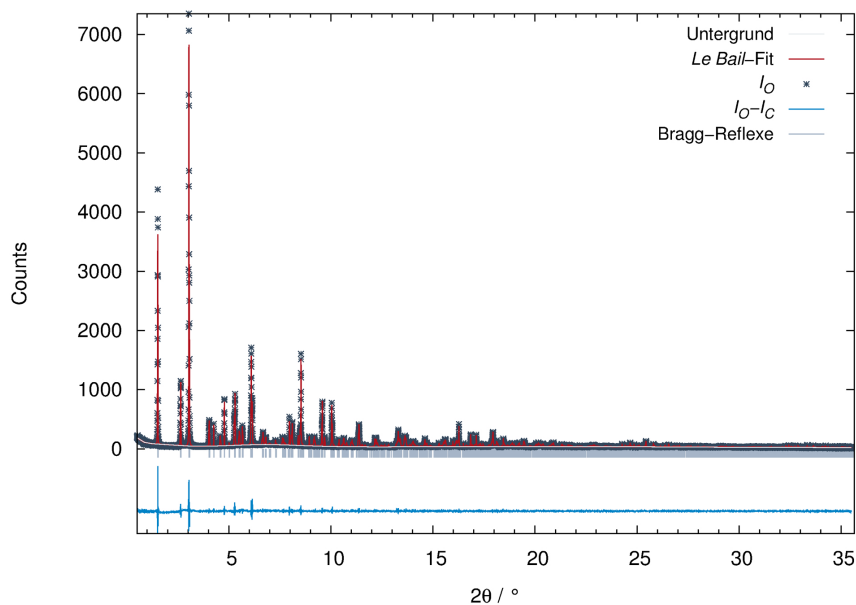


Abb. 5.18: *Le Bail*-Fit von $AZB@MIL-68(In)$ (2) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T=298$ K, *ESRF*, Kapillare.

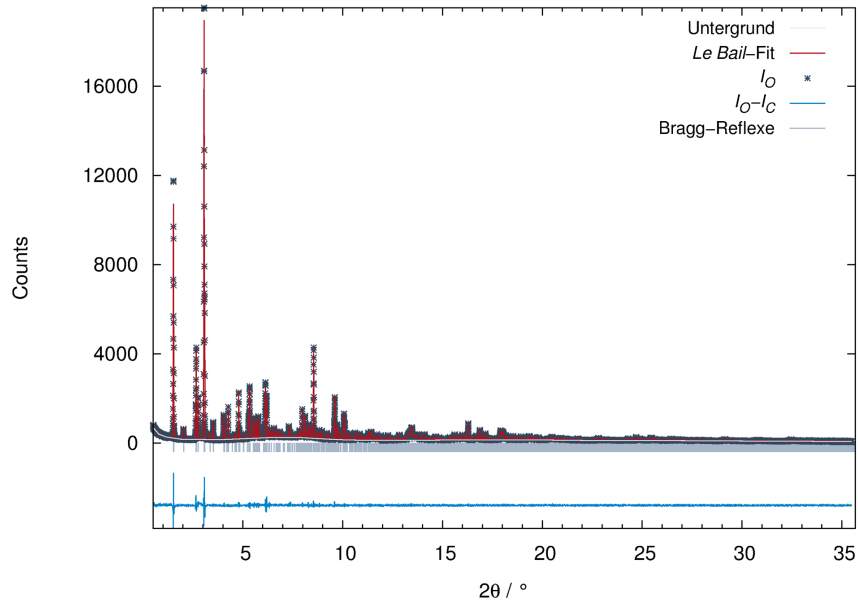


Abb. 5.19: *Le Bail*-Fit von AZB@MIL-68(In) (**2**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 120 K, *ESRF*, Kapillare.

AZB@MI-68(Ga) (3)

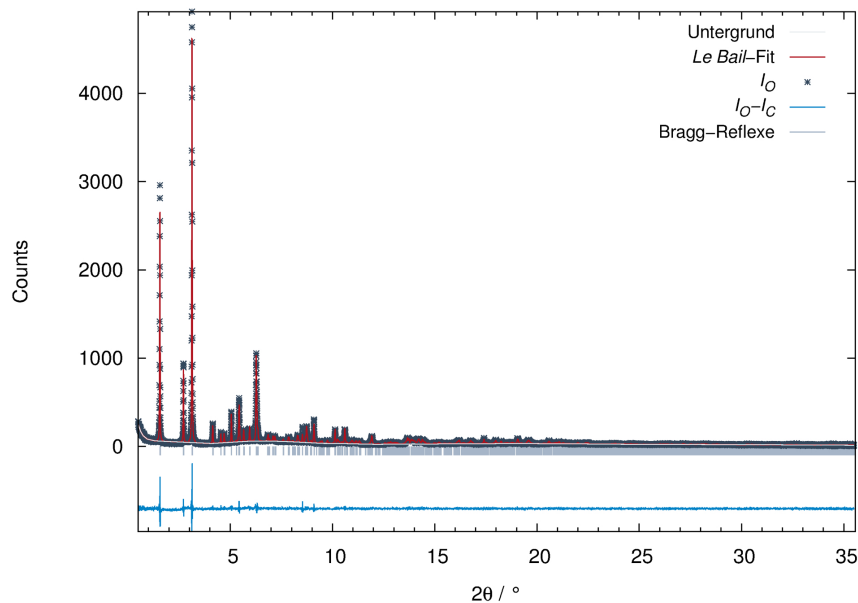


Abb. 5.20: *Le Bail*-Fit von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 298 K, *ESRF*, Kapillare.

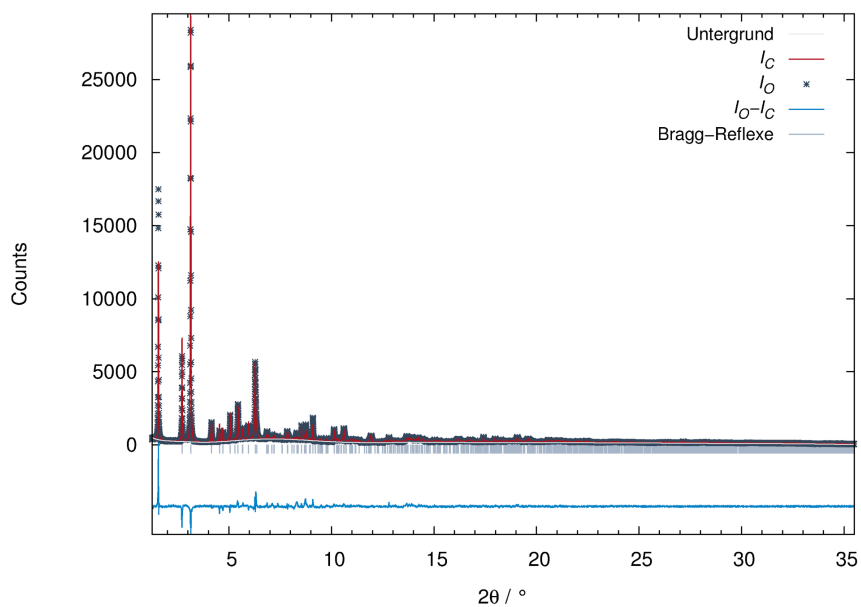


Abb. 5.21: Rietveldverfeinerung von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 120\text{ K}$, *ESRF*, Kapillare.

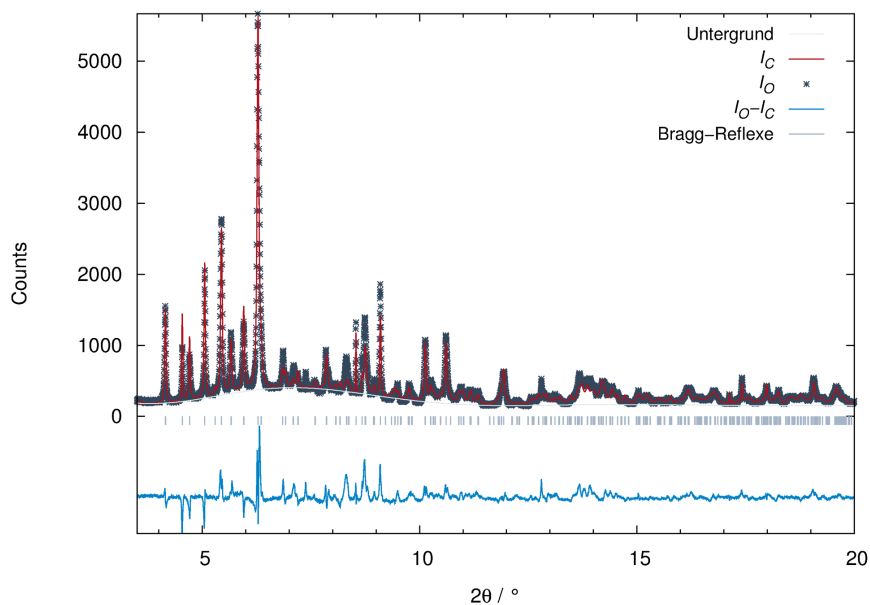


Abb. 5.22: Ausschnitt der Rietveldverfeinerung von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 120\text{ K}$, *ESRF*, Kapillare.

Tab. 5.11: AZB_{0,57}@MIL-68(Ga) (**3**): Wyckoff-Lagen, Atomlagen, isotrope thermische Auslenkungsparameter und Besetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Besetzung
Ga1	8d	0,25	0,25	0,5	0,0030	1
Ga2	4a	0	0	0,5	0,0030	1
O1A	8g	0,231(1)	0,2800(5)	0,75	0,0050	1
O2A	4c	0	-0,0296(6)	0,75	0,0050	1
H1A	8g	0,230(1)	0,3019(5)	0,75	0,0050	1
H2A	4c	0	-0,0514(6)	0,75	0,0050	1
O1	16h	0,1656(2)	0,26186(8)	0,4158(3)	0,0050	1
C1	8g	0,1353(1)	0,26186(8)	0,25	0,0050	1
C2	8g	0,0650(1)	0,26186(8)	0,25	0,0050	1
C3	16h	0,03258(5)	0,26186(8)	0,4277(3)	0,0050	1
H3	16h	0,0548(1)	0,2617(2)	0,5469(4)	0,0050	1
O4	16h	0,2554(3)	0,3030(2)	0,4164(3)	0,0050	1
O9	16h	0,4480(3)	0,4591(2)	0,4161(3)	0,0050	1
C4	8g	0,2737(3)	0,3171(2)	0,25	0,0050	1
C5	8g	0,3146(3)	0,3503(2)	0,25	0,0050	1
C6	16h	0,3333(3)	0,3657(2)	0,4278(2)	0,0050	1
H6	16h	0,3201(3)	0,3555(2)	0,5472(4)	0,0050	1
C7	16h	0,3709(3)	0,3963(2)	0,4278(2)	0,0050	1
H7	16h	0,3834(3)	0,4068(2)	0,5473(4)	0,0050	1
C8	8g	0,3901(3)	0,4115(2)	0,25	0,0050	1
C9	8g	0,4310(3)	0,4446(2)	0,25	0,0050	1
N1	16h	0,2400(4)	0,022(1)	0,60(3)	0,005	0,214(2)
N2	16h	0,2239(4)	-0,005(1)	0,70(2)	0,005	0,214(2)
C10	16h	0,2424(5)	0,015(2)	0,39(3)	0,005	0,214(2)
C11	16h	0,2600(5)	0,045(2)	0,28(3)	0,005	0,214(2)
H11	16h	0,2693(5)	0,067(2)	0,34(3)	0,005	0,214(2)
C12	16h	0,2639(6)	0,041(2)	0,07(3)	0,005	0,214(2)
H12	16h	0,2758(7)	0,061(2)	-0,01(3)	0,005	0,214(2)
C13	16h	0,2502(8)	0,008(2)	-0,02(3)	0,005	0,214(2)
H13	16h	0,2528(9)	0,006(3)	-0,15(2)	0,005	0,214(2)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

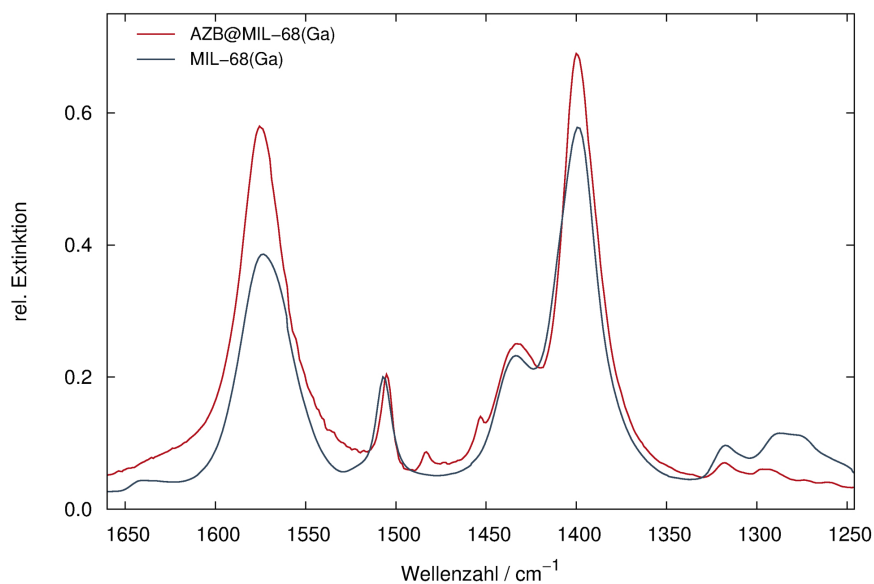
Tab. 5.11: AZB_{0,57}@MIL-68(Ga) (**3**): Wyckoff-Lagen, Atomlagen, isotrope thermische Auslenkungsparameter und Besetzung – Fortsetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Besetzung
C14	16h	0,2326(7)	-0,022(2)	0,10(2)	0,005	0,214(2)
H14	16h	0,2234(8)	-0,044(2)	0,04(2)	0,005	0,214(2)
C15	16h	0,2287(6)	-0,018(2)	0,30(2)	0,005	0,214(2)
H15	16h	0,2169(5)	-0,038(2)	0,38(2)	0,005	0,214(2)
C16	16h	0,2215(4)	0,0020(8)	0,91(2)	0,005	0,214(2)
C17	16h	0,2352(5)	0,0350(6)	1,00(3)	0,005	0,214(2)
H17	16h	0,2471(5)	0,0549(7)	0,92(3)	0,005	0,214(2)
C18	16h	0,2312(7)	0,0386(2)	1,20(3)	0,005	0,214(2)
H18	16h	0,2404(8)	0,0609(1)	1,26(3)	0,005	0,214(2)
C19	16h	0,2137(7)	0,0090(2)	1,32(3)	0,005	0,214(2)
H19	16h	0,2110(8)	0,0115(3)	1,45(3)	0,005	0,214(2)
C20	16h	0,2000(6)	-0,0240(2)	1,23(2)	0,005	0,214(2)
H20	16h	0,1882(6)	-0,04383(9)	1,31(2)	0,005	0,214(2)
C21	16h	0,2039(5)	-0,0275(6)	1,02(2)	0,005	0,214(2)
H21	16h	0,1947(4)	-0,0498(7)	0,97(2)	0,005	0,214(2)
N3	16h	0,9477(8)	0,5844(6)	0,555(4)	0,005	0,214(2)
N4	16h	1,0018(7)	0,5707(6)	0,557(4)	0,005	0,214(2)
C22	16h	0,936(1)	0,6082(6)	0,391(4)	0,005	0,214(2)
C23	16h	0,877(1)	0,6236(6)	0,385(5)	0,005	0,214(2)
H23	16h	0,848(1)	0,6182(6)	0,484(5)	0,005	0,214(2)
C24	16h	0,861(1)	0,6470(6)	0,233(5)	0,005	0,214(2)
H24	16h	0,821(2)	0,6574(6)	0,229(5)	0,005	0,214(2)
C25	16h	0,904(2)	0,6551(6)	0,086(5)	0,005	0,214(2)
H25	16h	0,893(2)	0,6709(6)	-0,016(5)	0,005	0,214(2)
C26	16h	0,964(2)	0,6397(6)	0,092(4)	0,005	0,214(2)
H26	16h	0,993(2)	0,6451(7)	-0,007(4)	0,005	0,214(2)
C27	16h	0,980(1)	0,6163(6)	0,244(4)	0,005	0,214(2)
H27	16h	1,020(1)	0,6059(7)	0,248(4)	0,005	0,214(2)
C28	16h	1,0130(4)	0,5468(6)	0,722(4)	0,005	0,214(2)
C29	16h	1,0726(3)	0,5314(6)	0,728(5)	0,005	0,214(2)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tab. 5.11: AZB_{0,57}@MIL-68(Ga) (**3**): Wyckoff-Lagen, Atomlagen, isotrope thermische Auslenkungsparameter und Besetzung – Fortsetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Besetzung
H29	16h	1,1019(5)	0,5368(7)	0,629(5)	0,005	0,214(2)
C30	16h	1,089(6)	0,5079(6)	0,880(5)	0,005	0,214(2)
H30	16h	1,1287(2)	0,4975(6)	0,884(5)	0,005	0,214(2)
C31	16h	1,0450(3)	0,4999(6)	1,026(5)	0,005	0,214(2)
H31	16h	1,0558(5)	0,4842(6)	1,129(5)	0,005	0,214(2)
C32	16h	0,9855(2)	0,5154(6)	1,020(4)	0,005	0,214(2)
H32	16h	0,9561(4)	0,5100(6)	1,119(4)	0,005	0,214(2)
C33	16h	0,9695(2)	0,5389(6)	0,868(4)	0,005	0,214(2)
H33	16h	0,9293(3)	0,5493(6)	0,864(4)	0,005	0,214(2)

**Abb. 5.23:** Ausschnitt aus den IR-Spektren von AZB@MIL-68(Ga) (**3**) (rot) und MIL-68(Ga) (grau), der den Bereich der Carboxylat-Valenzschwingungen zeigt.

AZB@MIL-53(Al) (4)

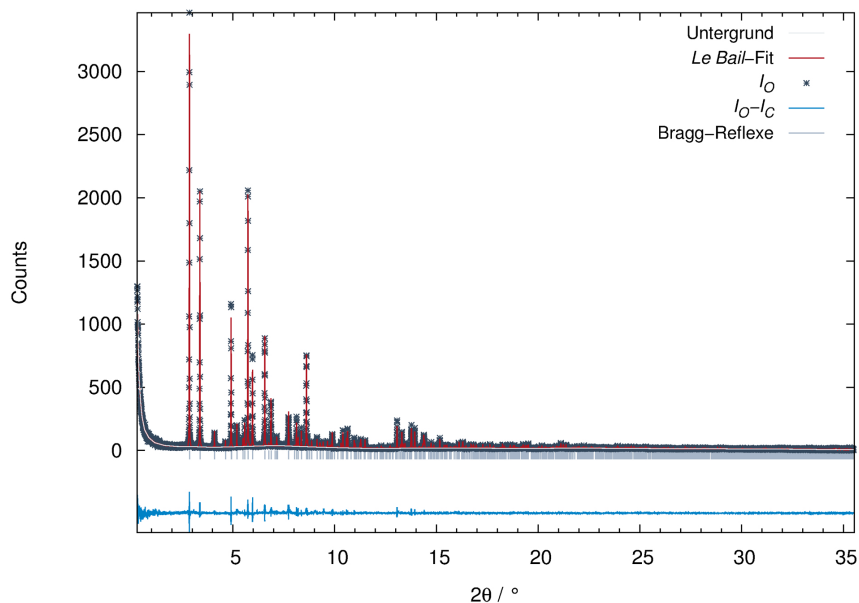


Abb. 5.24: *Le Bail*-Fit von AZB@MIL-53(Al) (4) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 298 \text{ K}$, *ESRF*, Kapillare.

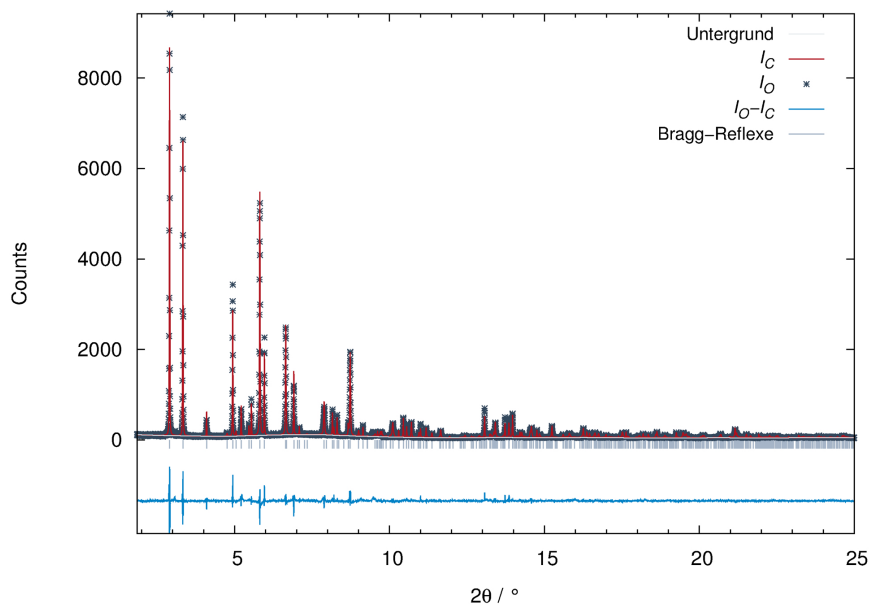


Abb. 5.25: Rietveldverfeinerung von AZB@MIL-53(Al) (4) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 120 \text{ K}$, *ESRF*, Kapillare.

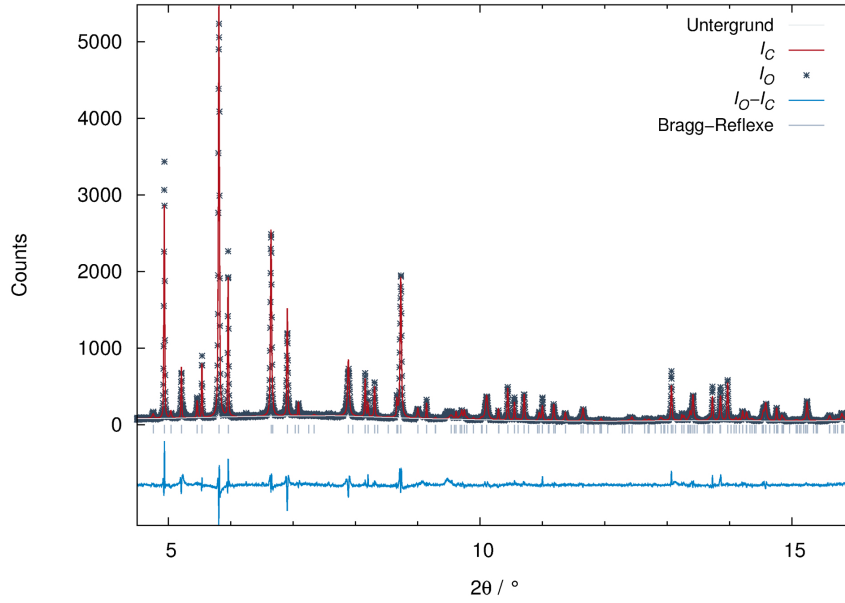


Abb. 5.26: Ausschnitt aus der Rietveldverfeinerung von AZB@MIL-53(Al) (4) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 120 K, ESRF, Kapillare.

Tab. 5.12: AZB_{0,49}@MIL-53(Al) (4): Wyckoff-Lagen, Atomlagen, isotrope thermische Auslenkungsparameter und Besetzung. Atomlagen die nicht freigegeben wurden, sind mit * markiert.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$	Besetzung
Al1x	4a	0	0	0	0,0022(6)	1
O1x	4c	0,0025(9)	0,75	0,0640(6)	0,0022(6)	1
H1x	4c	0,012(6)	-0,25	0,129(2)	0,0022(6)	1
O2x	8d	0,4292(3)	0,0816(1)	0,3908(4)	0,0022(6)	1
O3x	8d	0,0820(3)	0,0815(1)	0,0884(4)	0,0022(6)	1
C1x	4c	0,1147(3)	0,25	0,1140(6)	0,0022(6)	1
C2x	4c	0,1889(3)	0,25	0,1773(5)	0,0022(6)	1
C3x	8d	0,2231(3)	0,06850*	0,2060(4)	0,0022(6)	1
C4x	4c	0,3986(3)	0,25	0,3603(6)	0,0022(6)	1
C5x	4c	0,3255(3)	0,25	0,2946(5)	0,0022(6)	1
C6x	8d	0,2916(3)	0,06848*	0,2652(4)	0,0022(6)	1
H2x	8d	0,1991(3)	-0,05226(9)	0,1873(6)	0,0022(6)	1

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tab. 5.12: AZB_{0,49}@MIL-53(Al) (4): Wyckoff-Lagen, Atomlagen, isotrope thermische Auslenkungsparameter und Besetzung. Atomlagen die nicht freigegeben wurden, sind mit * markiert – Fortsetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Besetzung
H3x	8d	0,3140(4)	-0,05222(9)	0,2877(6)	0,0022(6)	1
C1	8d	0,0544(7)	0,005(4)	0,3877(6)	0,023(4)	0,2426(7)
C2	8d	0,1162(9)	-0,087(4)	0,4398(8)	0,023(4)	0,2426(7)
H2	8d	0,1552(7)	-0,010(4)	0,4718(8)	0,023(4)	0,2426(7)
C3	8d	0,120(1)	-0,295(4)	0,444(1)	0,023(4)	0,2426(7)
H3	8d	0,162(1)	-0,357(4)	0,479(1)	0,023(4)	0,2426(7)
C4	8d	0,063(2)	-0,410(4)	0,396(1)	0,023(4)	0,2426(7)
H4	8d	0,065(2)	-0,550(4)	0,399(2)	0,023(4)	0,2426(7)
C5	8d	0,001(1)	-0,317(4)	0,345(1)	0,023(4)	0,2426(7)
H5	8d	-0,038(2)	-0,395(5)	0,313(1)	0,023(4)	0,2426(7)
C6	8d	-0,0034(9)	-0,110(4)	0,3401(8)	0,023(4)	0,2426(7)
H6	8d	-0,0451(8)	-0,048(5)	0,3053(9)	0,023(4)	0,2426(7)
C7	8d	0,0864(6)	0,533(4)	0,4122(6)	0,023(4)	0,2426(7)
C8	8d	0,1441(8)	0,648(4)	0,4600(7)	0,023(4)	0,2426(7)
H8	8d	0,1857(7)	0,585(4)	0,4951(8)	0,023(4)	0,2426(7)
C9	8d	0,140(1)	0,855(4)	0,456(1)	0,023(4)	0,2426(7)
H9	8d	0,179(1)	0,933(4)	0,488(1)	0,023(4)	0,2426(7)
C10	8d	0,078(1)	0,947(4)	0,404(1)	0,023(4)	0,2426(7)
H10	8d	0,075(2)	1,087(4)	0,401(2)	0,023(4)	0,2426(7)
C11	8d	0,021(1)	0,832(4)	0,356(1)	0,023(4)	0,2426(7)
H11	8d	-0,021(1)	0,895(5)	0,321(1)	0,023(4)	0,2426(7)
C12	8d	0,0246(8)	0,625(4)	0,3600(7)	0,023(4)	0,2426(7)
H12	8d	-0,0143(7)	0,547(5)	0,3279(8)	0,023(4)	0,2426(7)
N1	8d	0,0440(3)	0,218(4)	0,3779(4)	0,023(4)	0,2426(7)
N2	8d	0,0968(3)	0,320(4)	0,4218(4)	0,023(4)	0,2426(7)

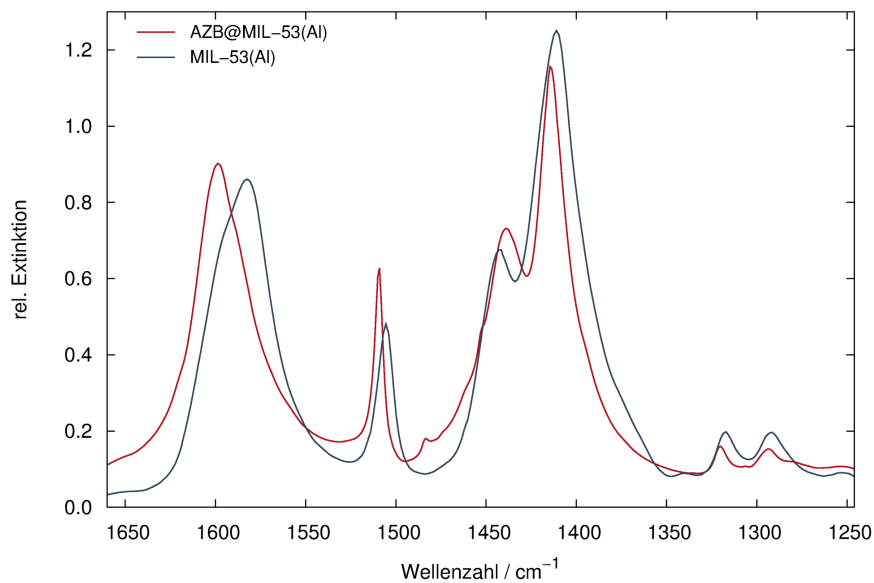


Abb. 5.27: Ausschnitt aus den IR-Spektren von AZB@MIL-53(Al) (rot) und MIL-53(Al) (grau), der den Bereich der Carboxylat-Valenzschwingungen zeigt.

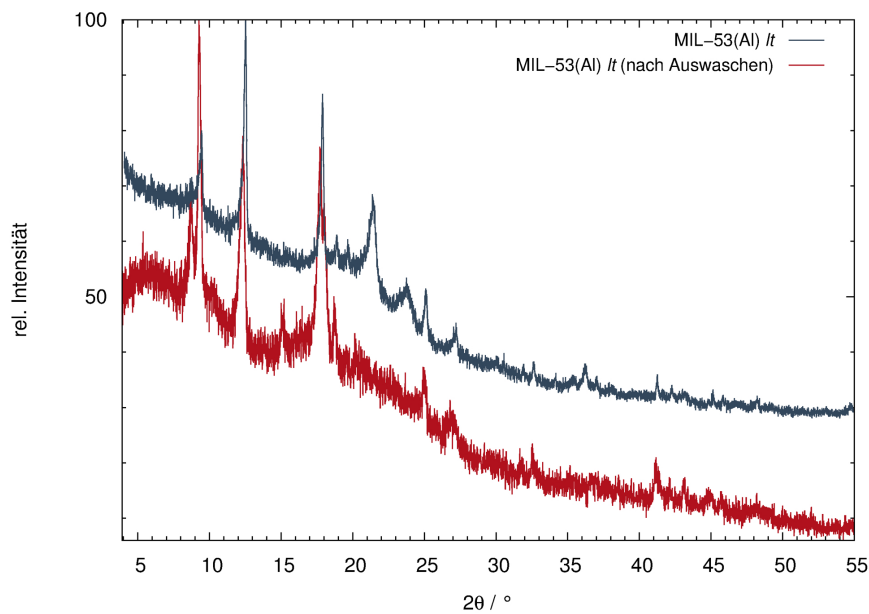


Abb. 5.28: Diffraktogramme von MIL-53(Al) *lt* nach Auswaschen von AZB@MIL-53(Al) mit Aceton/H₂O (rot) und MIL-53(Al) *lt* aus der Synthese (grau); MIL-53(Al) *lt* (Auswaschen): *STOE StadiP*, Flachpräparat; MIL-53(Al) *lt* (Synthese): *Huber G670*, Flachpräparat, Folienreflexe: $2\theta \approx 21,5^\circ$, 24° .

AZB@MIL-53(Ga) (5)

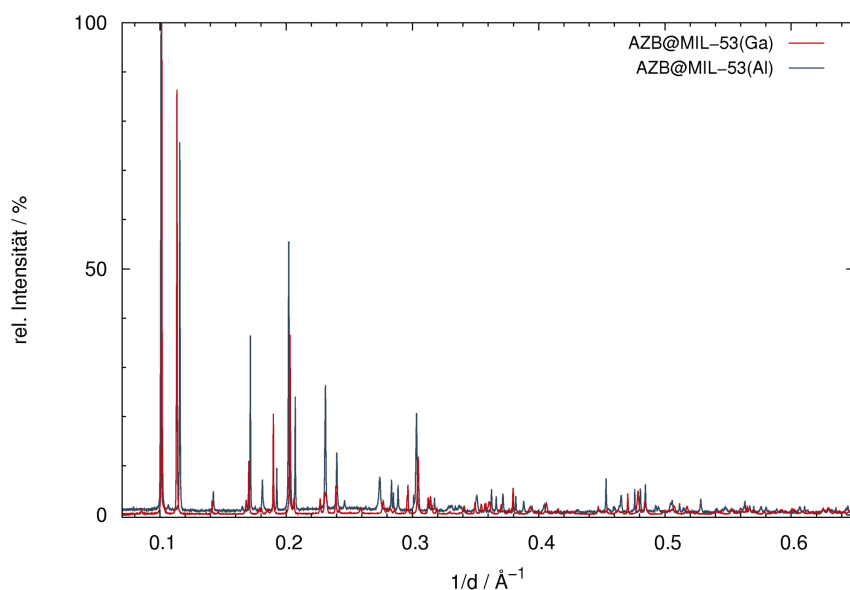


Abb. 5.29: Vergleich der bei 120 K erhaltenen Diffraktogramme von AZB@MIL-53(Ga) (5) (rot) und AZB@MIL-53(Al) (4) (grau); *ESRF*, Kapillare.

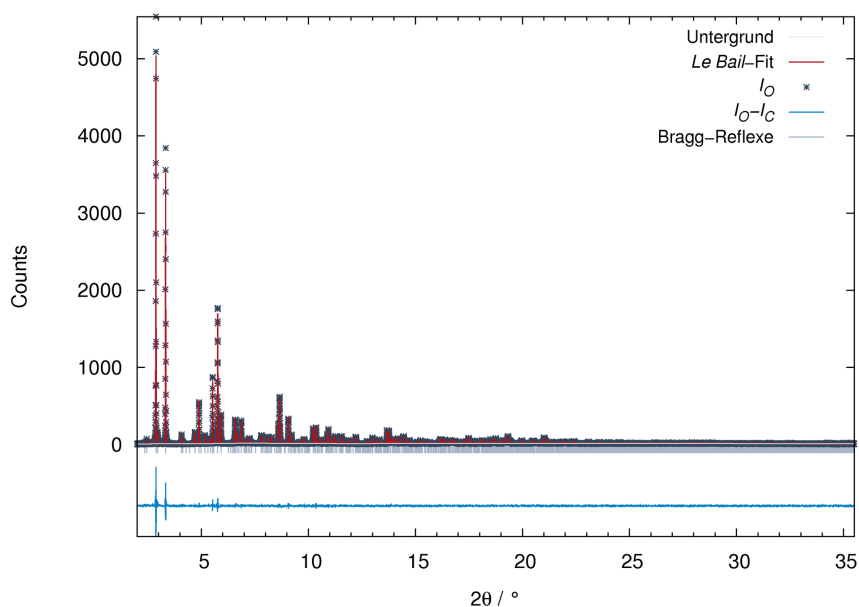


Abb. 5.30: *Le Bail*-Fit von AZB@MIL-53(Ga) (5) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 298 K, *ESRF*, Kapillare.

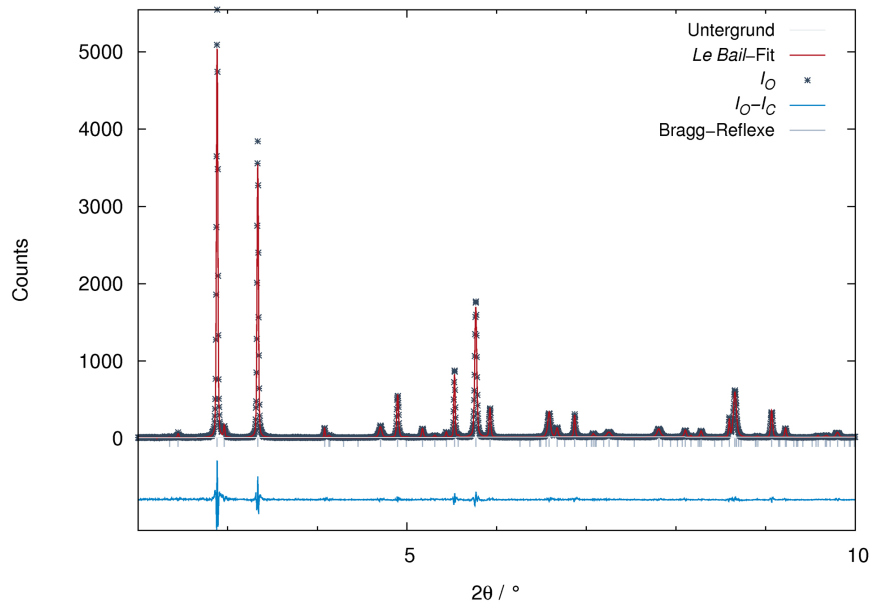


Abb. 5.31: Ausschnitt aus dem *Le Bail*-Fit von AZB@MIL-53(Ga) (**5**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 298 K, *ESRF*, Kapillare.

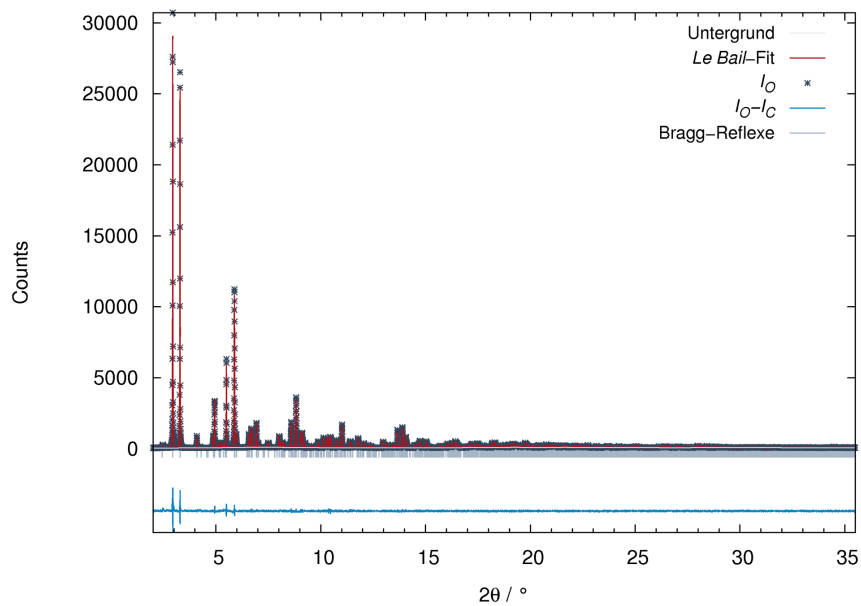


Abb. 5.32: *Le Bail*-Fit von AZB@MIL-53(Ga) (**5**) ($P\bar{1}$) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 120 K, *ESRF*, Kapillare.

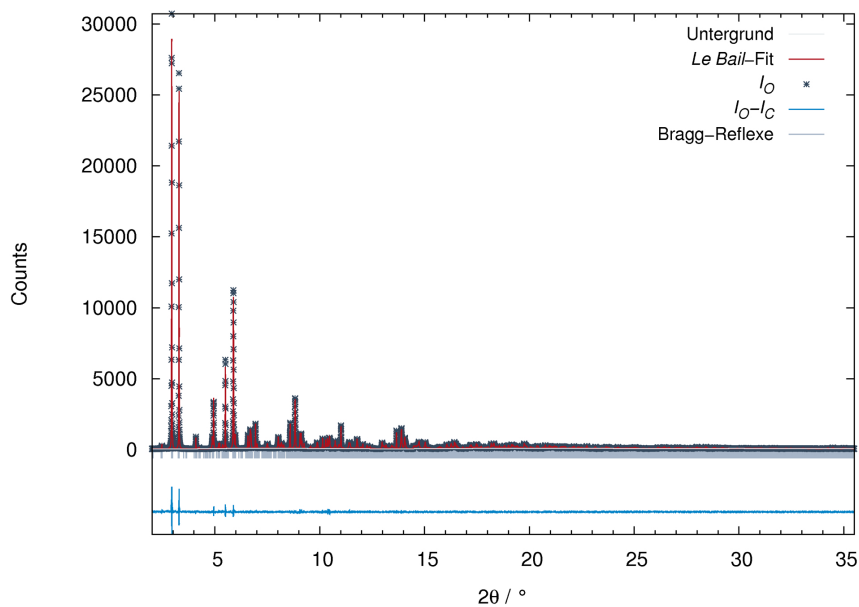


Abb. 5.33: *Le Bail*-Fit von AZB@MIL-53(Ga) (5) ($P2_1/c$, b- und c-Achse verdoppelt) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 120 K, *ESRF*, Kapillare.

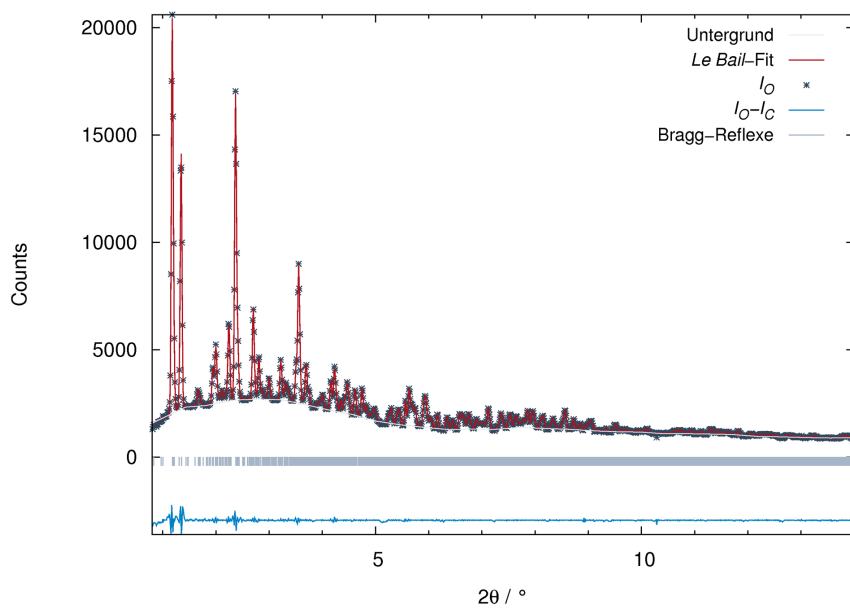


Abb. 5.34: *Le Bail*-Fit (monoklin) von AZB@MIL-53(Ga) (5) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 200 K, *PETRA III*, Kapillare.

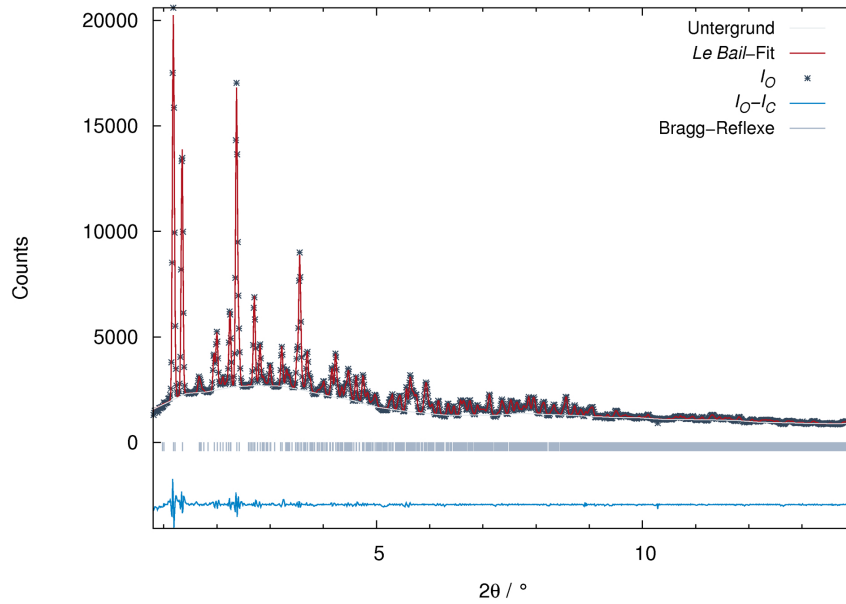


Abb. 5.35: *Le Bail*-Fit (orthorhombisch) von AZB@MIL-53(Ga) (5) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 200 K, PETRA III, Kapillare.

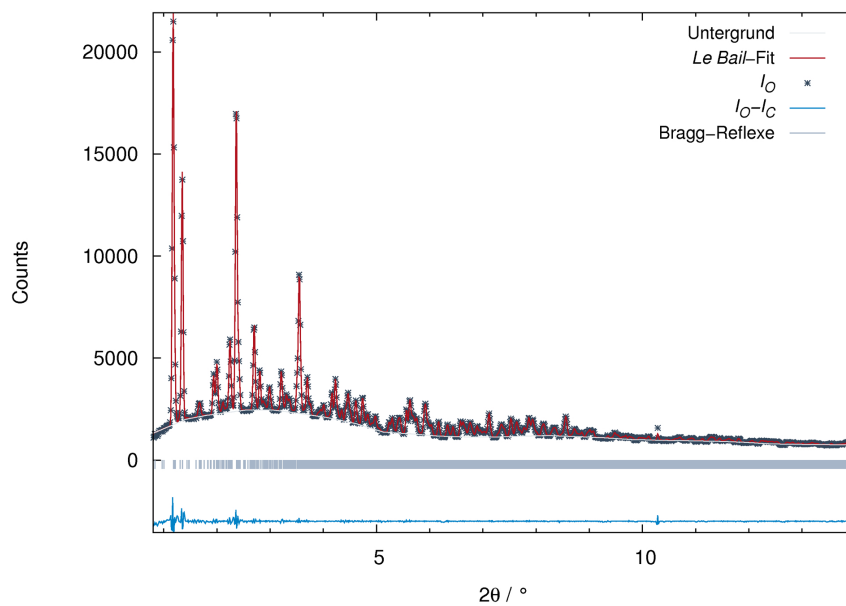


Abb. 5.36: *Le Bail*-Fit (monoklin) von AZB@MIL-53(Ga) (5) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 220 K, PETRA III, Kapillare.

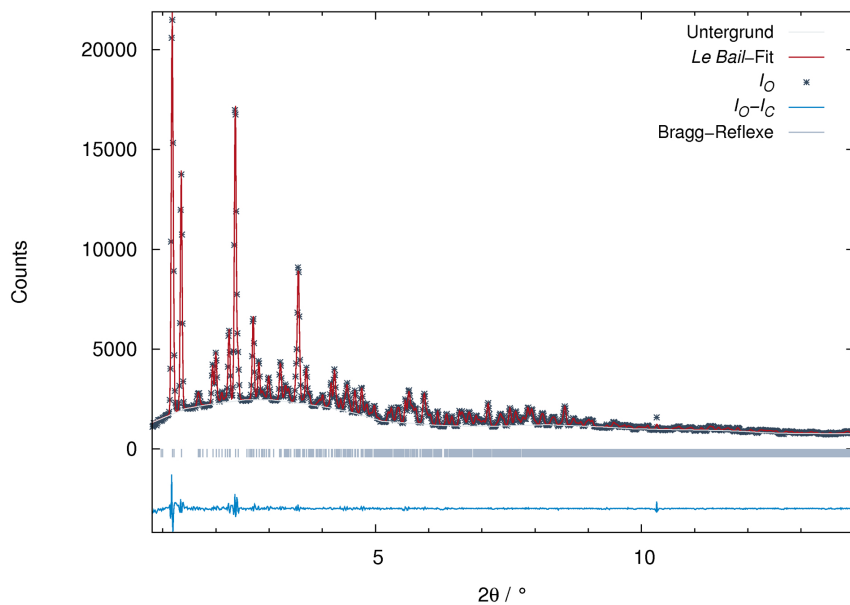


Abb. 5.37: *Le Bail*-Fit (orthorhombisch) von AZB@MIL-53(Ga) (5) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 220$ K, *PETRA III*, Kapillare.

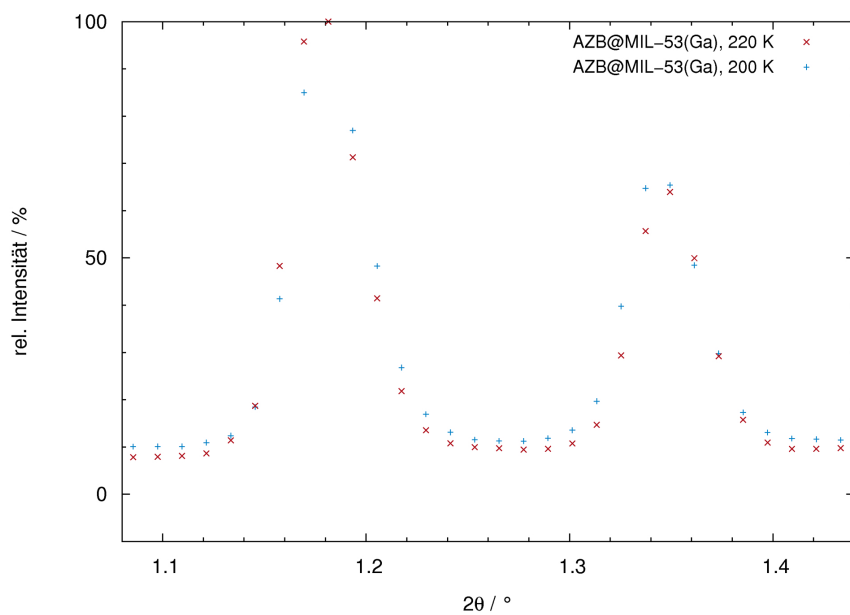


Abb. 5.38: Messpunkte der Diffraktogramme von AZB@MIL-53(Ga) (5) bei 220 (rot) und 200 K (türkis); *PETRA III*, Kapillare.

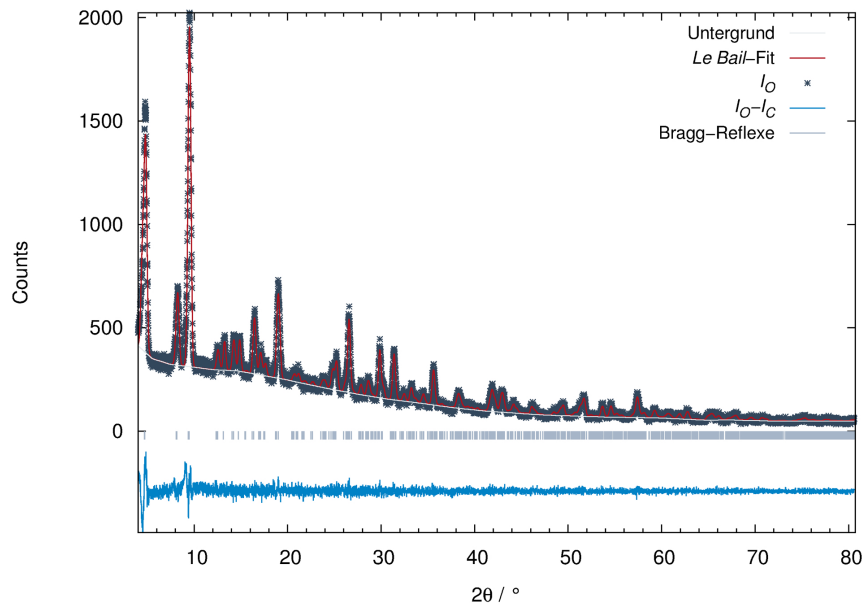
pF -AZB@MIL-68(In) (7) und pF -AZB@MIL-68(Ga) (8)

Abb. 5.39: *Le Bail*-Fit von pF -AZB@MIL-68(In) (7) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Kapillare.

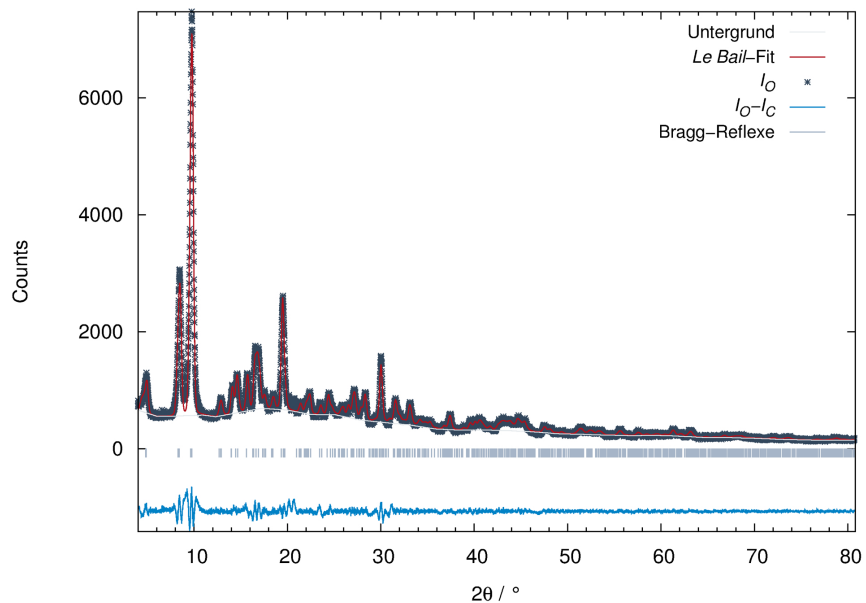


Abb. 5.40: *Le Bail*-Fit von pF -AZB@MIL-68(Ga) (8) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Kapillare.

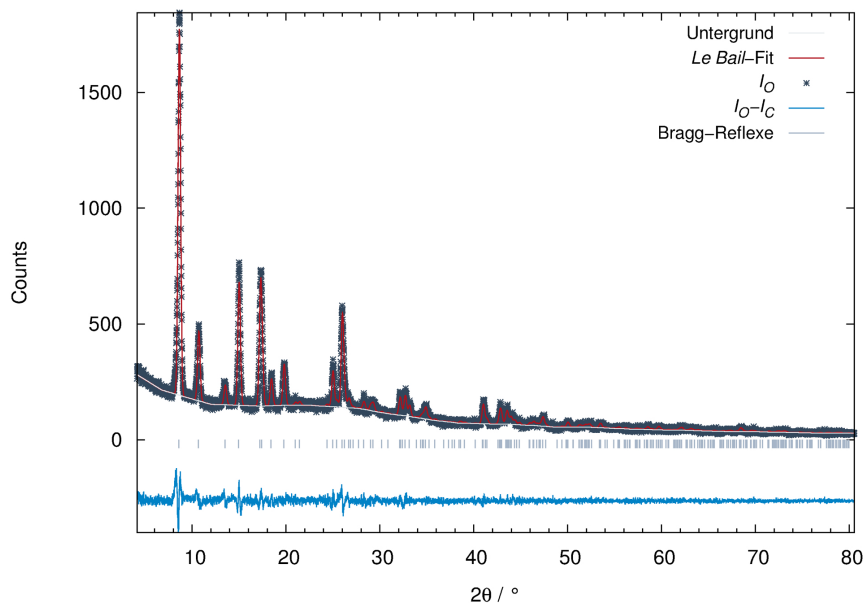
pF -AZB@MIL-53(Al) (9)

Abb. 5.41: *Le Bail*-Fit von pF -AZB@MIL-53(Al) (9) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE Stadip*, Kapillare, Nachtmessung.

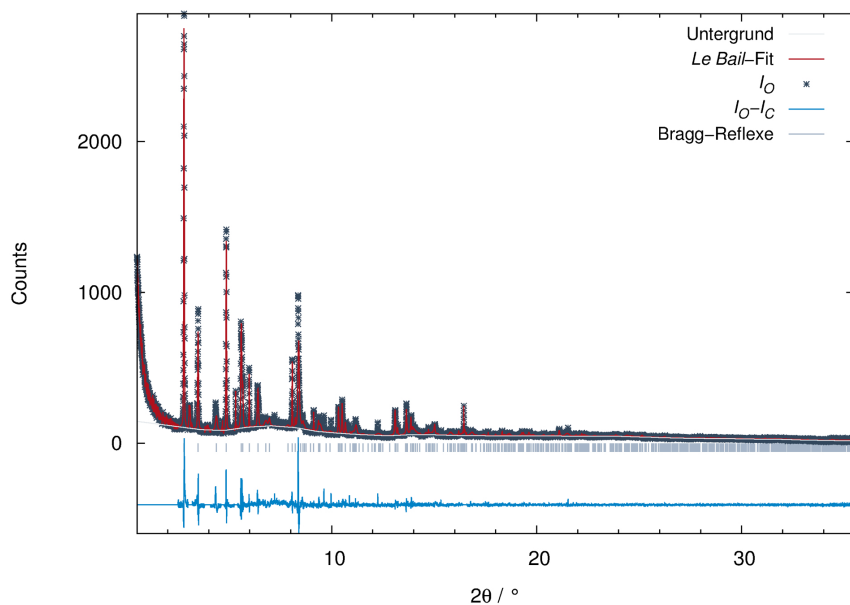


Abb. 5.42: *Le Bail*-Fit von pF -AZB@MIL-53(Al) (9) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 298\text{ K}$, *ESRF*, Kapillare.

Tab. 5.13: pF -AZB_{0,34}@MIL-53(A1) (9): Wyckoff-Lagen, Atomlagen, isotrope thermische Auslenkungsparameter und Besetzung. Atomlagen die nicht freigegeben wurden, sind mit * markiert.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Besetzung
Al1	4d	0,25	0,25	0,75	0,0090(8)	1
O1x	4e	0	0,25	0,6865(7)	0,0090(8)	1
O2x	16j	0,16837(7)	0,17093(5)	0,84165(8)	0,0090(8)	1
C1x	16j	0,18023(6)	0,03253*	0,96708*	0,0090(8)	1
C2x	8h	0	0,06510(2)	0,93410*	0,0090(8)	1
C3x	8h	0	0,13814(4)	0,86801(5)	0,0090(8)	1
H1x	16j	0,30171(9)	0,05619(3)	0,94805(6)	0,0090(8)	1
H2x	4e	0	0,25	0,6101(7)	0,0090(8)	1
N1	16j	0,1894(8)	0,6431(5)	0,6791(5)	0,034(4)	0,0852(3)
N2	16j	0,2894(2)	0,6962(5)	0,6377(5)	0,034(4)	0,0852(3)
C1	16j	-0,0213(6)	0,6546(7)	0,6761(6)	0,034(4)	0,0852(3)
C2	16j	-0,134(2)	0,5953(9)	0,7244(7)	0,034(4)	0,0852(3)
F2	16j	-0,042(3)	0,5334(8)	0,7682(6)	0,034(4)	0,0852(3)
C3	16j	-0,343(2)	0,601(1)	0,7271(9)	0,034(4)	0,0852(3)
F3	16j	-0,451(3)	0,544(2)	0,774(1)	0,034(4)	0,0852(3)
C4	16j	-0,4398(5)	0,666(2)	0,681(1)	0,034(4)	0,0852(3)
F4	16j	-0,6400(4)	0,671(2)	0,683(2)	0,034(4)	0,0852(3)
C5	16j	-0,3270(6)	0,725(1)	0,632(1)	0,034(4)	0,0852(3)
F5	16j	-0,419(2)	0,786(1)	0,588(1)	0,034(4)	0,0852(3)
C6	16j	-0,1178(5)	0,7192(9)	0,6298(7)	0,034(4)	0,0852(3)
F6	16j	-0,010(2)	0,7759(7)	0,5837(6)	0,034(4)	0,0852(3)
C7	8h	0,50002	0,6846(7)	0,6405(6)	0,034(4)	0,0852(3)
C8	16j	0,613(1)	0,744(1)	0,5918(7)	0,034(4)	0,0852(3)
F8	16j	0,521(2)	0,8056(8)	0,5478(6)	0,034(4)	0,0852(3)
C9	16j	0,822(1)	0,738(1)	0,588(1)	0,034(4)	0,0852(3)
F9	16j	0,930(2)	0,794(2)	0,542(1)	0,034(4)	0,0852(3)
C10	16j	0,9182(1)	0,673(2)	0,634(1)	0,034(4)	0,0852(3)
F10	16j	1,1183(2)	0,667(2)	0,631(2)	0,034(4)	0,0852(3)
C11	16j	0,806(1)	0,614(1)	0,683(1)	0,034(4)	0,0852(3)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tab. 5.13: pF -AZB_{0,34}@MIL-53(Al) (**9**): Wyckoff-Lagen, Atomlagen, isotrope thermische Auslenkungsparameter und Besetzung. Atomlagen die nicht freigegeben wurden, sind mit * markiert – Fortsetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Besetzung
F11	16j	0,898(2)	0,552(2)	0,726(1)	0,034(4)	0,0852(3)
C12	16j	0,597(1)	0,6200(9)	0,6866(7)	0,034(4)	0,0852(3)
F12	16j	0,489(2)	0,5635(7)	0,7335(7)	0,034(4)	0,0852(3)

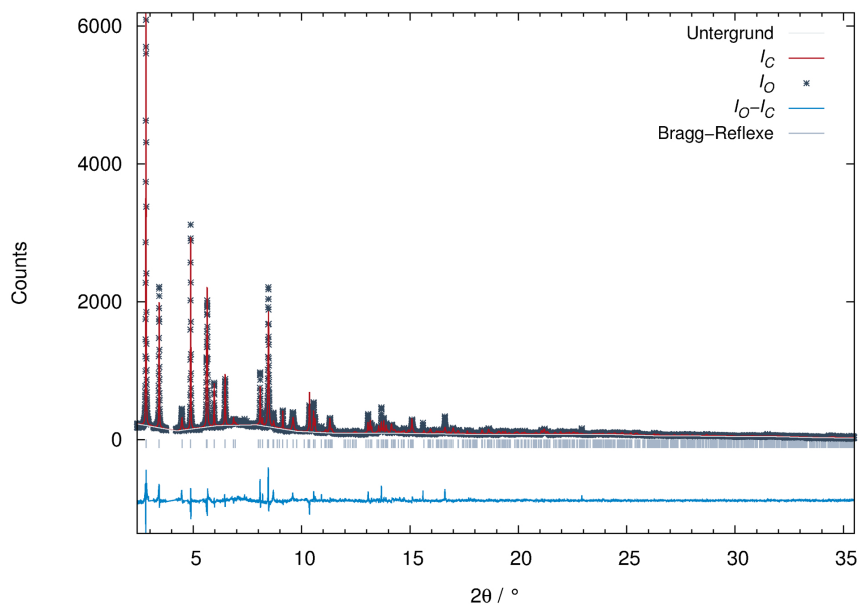


Abb. 5.43: Rietveldverfeinerung von pF -AZB@MIL-53(Al) (**9**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 120 \text{ K}$, *ESRF*, Kapillare.

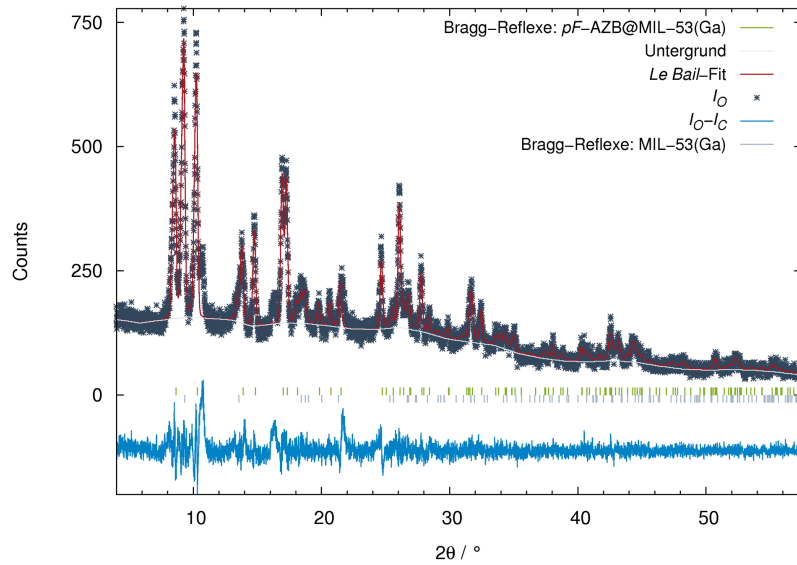
***pF*-AZB@MIL-53(Ga) (10)**

Abb. 5.44: *Le Bail*-Fit von *pF*-AZB@MIL-53(Ga) (10) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Kapillare.

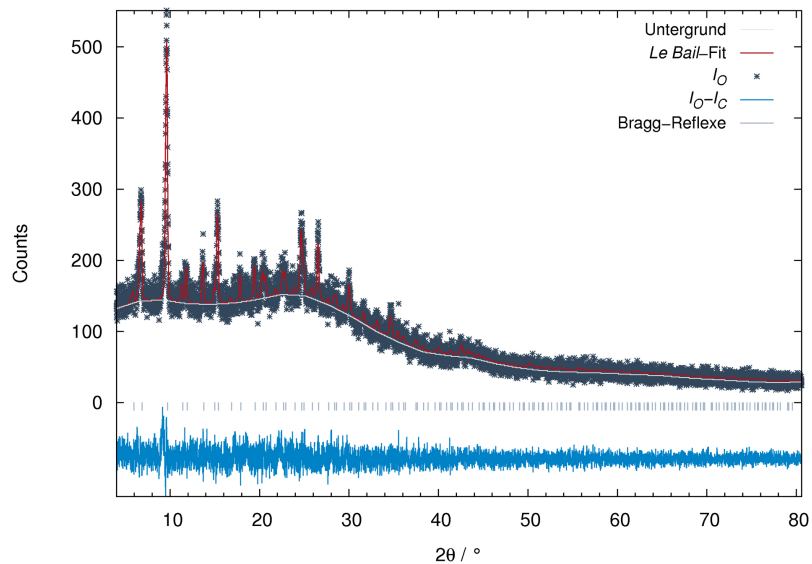
***oF*-AZB@MOF-5 (11)**

Abb. 5.45: *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MOF-5 (11) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Kapillare.

oF-AZB@MIL-68(In) (12) und *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (13)

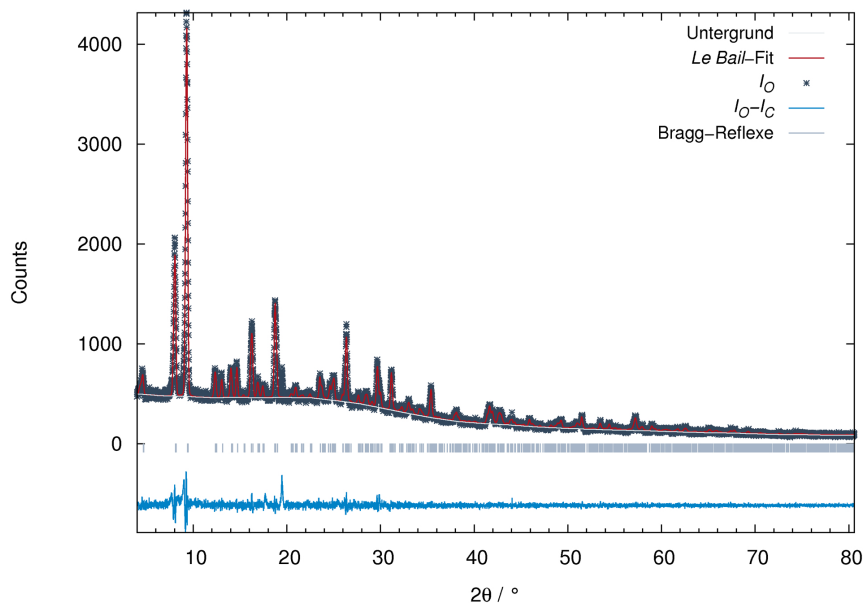


Abb. 5.46: *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MIL-68(In) (12) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE Stadip*, Kapillare, Nachtmessung.

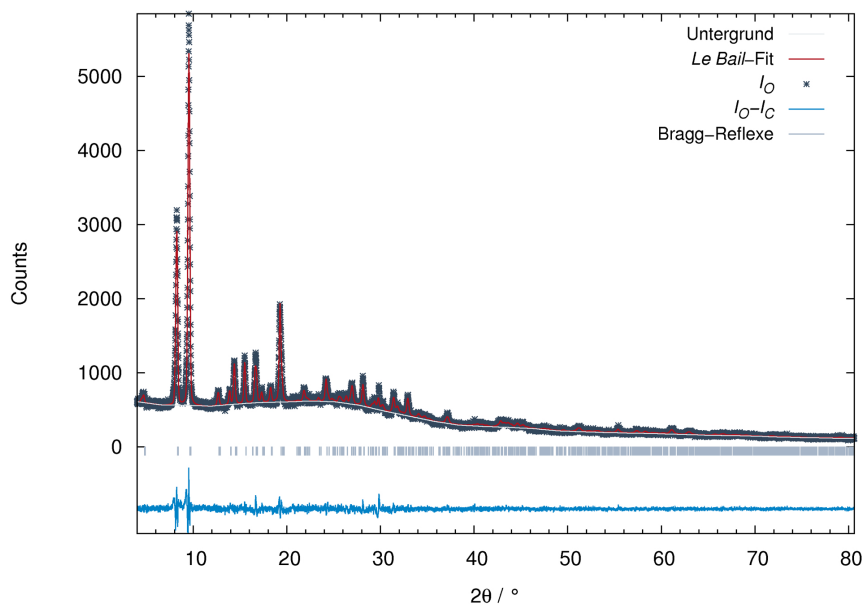


Abb. 5.47: *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MIL-68(Ga) (13) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE Stadip*, Kapillare, Nachtmessung.

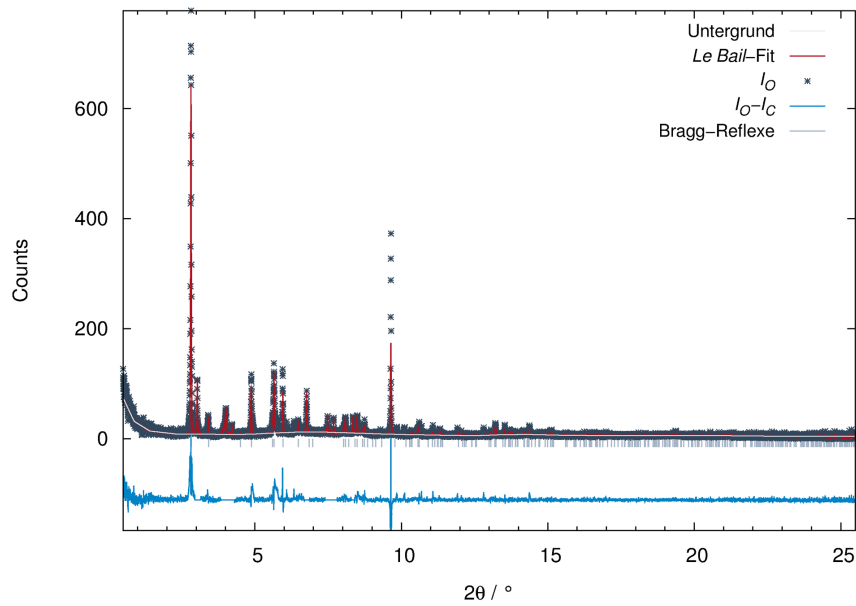
***oF*-AZB@MIL-53(Al) (14)**

Abb. 5.48: *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MIL-53(Al) (14) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 298 K, *ESRF*, Kapillare.

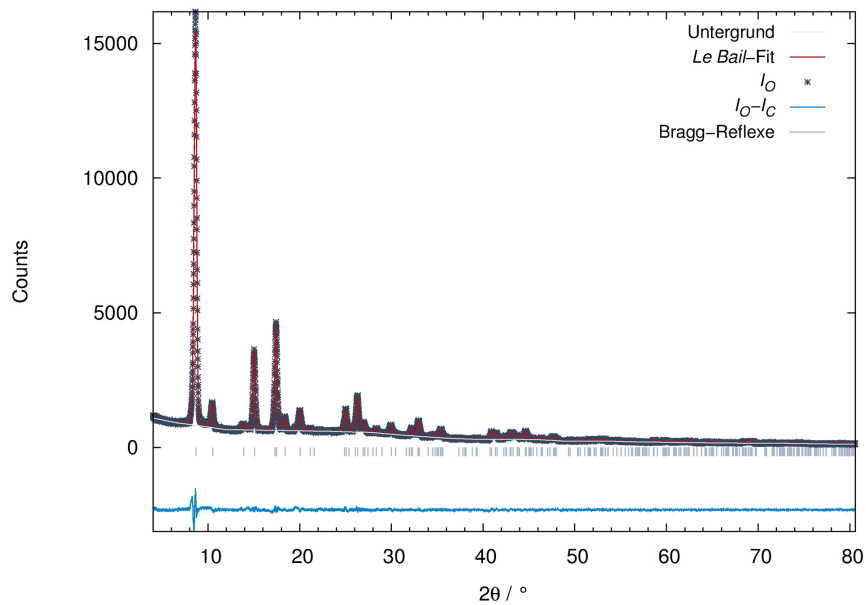


Abb. 5.49: *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MIL-53(Al) (14) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessung.

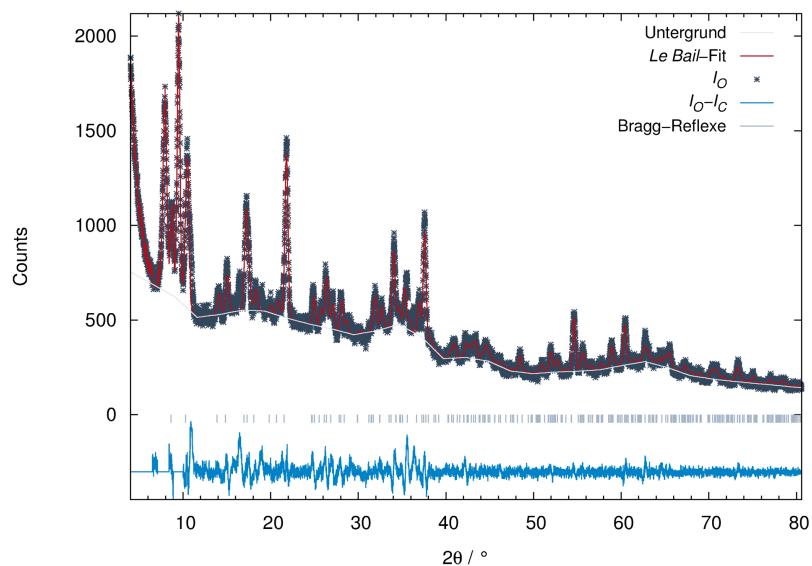
***oF*-AZB@MIL-53(Ga) (15)**

Abb. 5.50: *Le Bail*-Fit von *oF*-AZB@MIL-53(Ga) (15) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Kapillare.

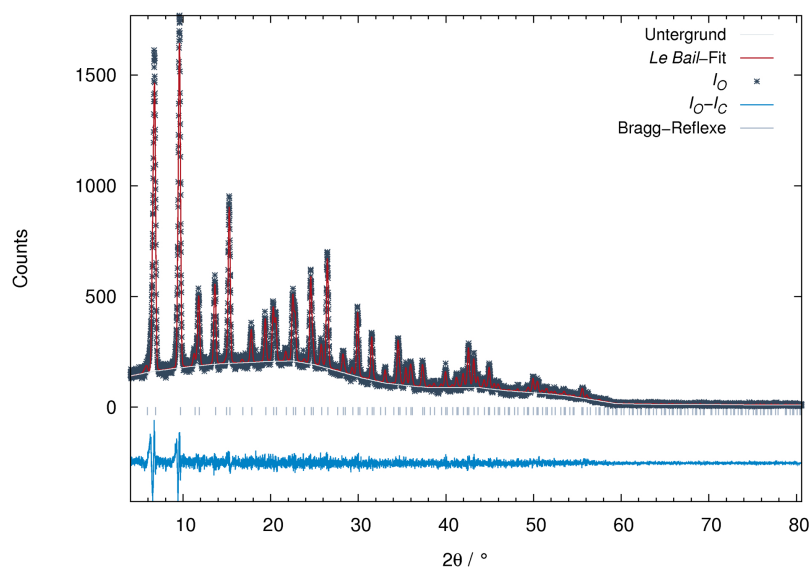
***tF*-AZB@MOF-5 (16)**

Abb. 5.51: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MOF-5 (16) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE StadiP*, Kapillare, Nachtmessung.

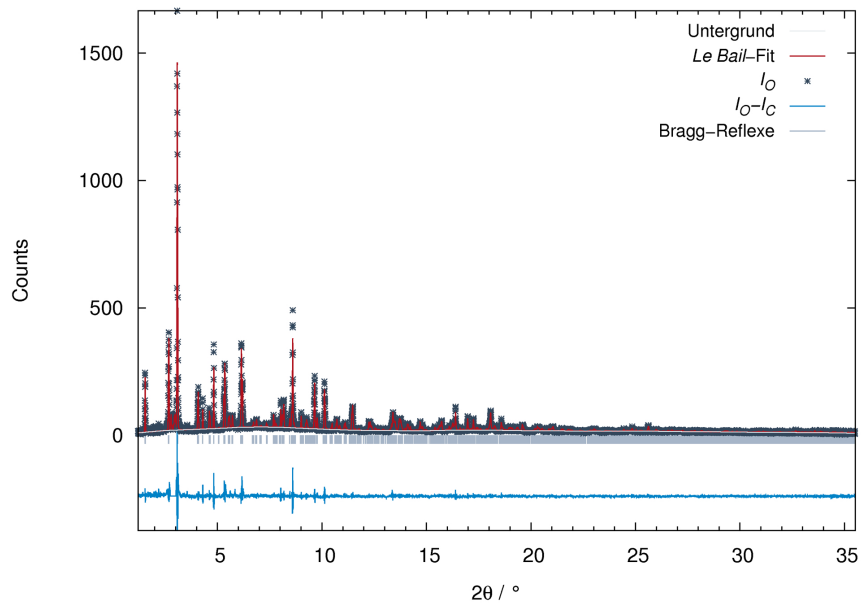
***tF*-AZB@MIL-68(In) (17)**

Abb. 5.52: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-68(In) (17) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 298 K, *ESRF*, Kapillare.

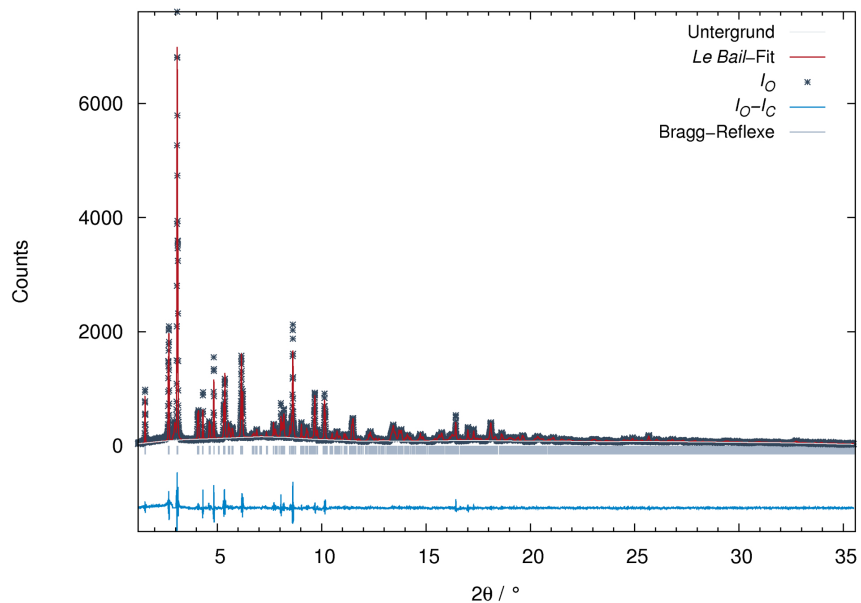


Abb. 5.53: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-68(In) (17) in *Cmc*₂₁ mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 120 K, *ESRF*, Kapillare.

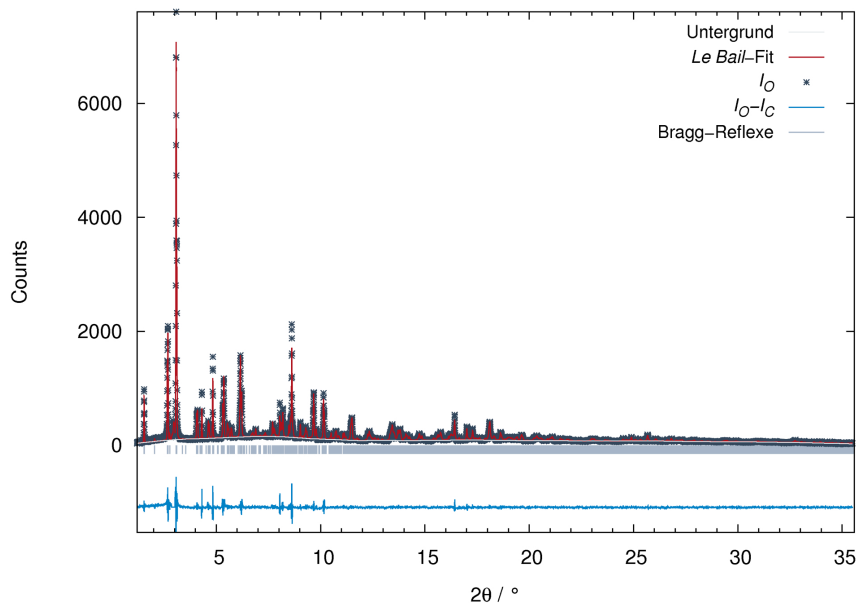


Abb. 5.54: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-68(In) (17) in *Pnma* mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 120$ K, *ESRF*, Kapillare.

tF-AZB@MIL-68(Ga) (18)

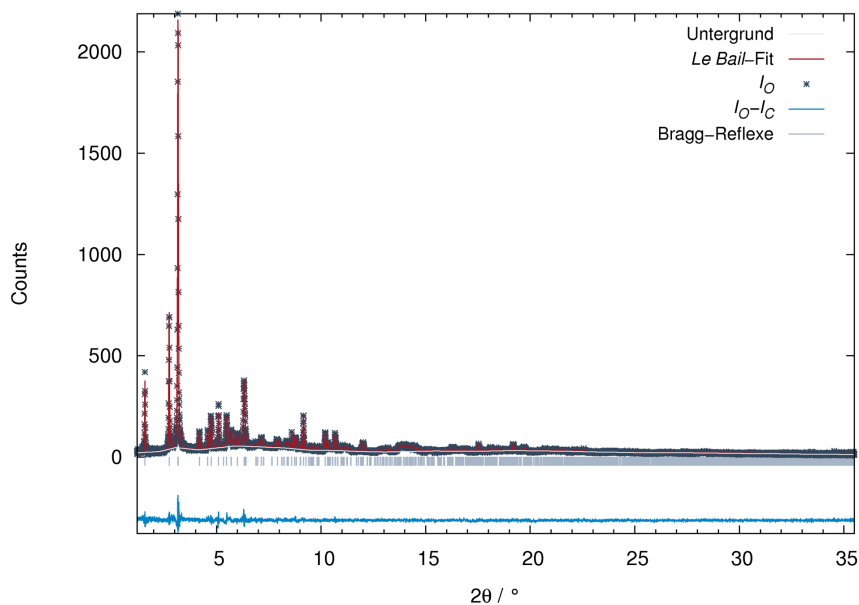


Abb. 5.55: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-68(Ga) (18) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 298$ K, *ESRF*, Kapillare.

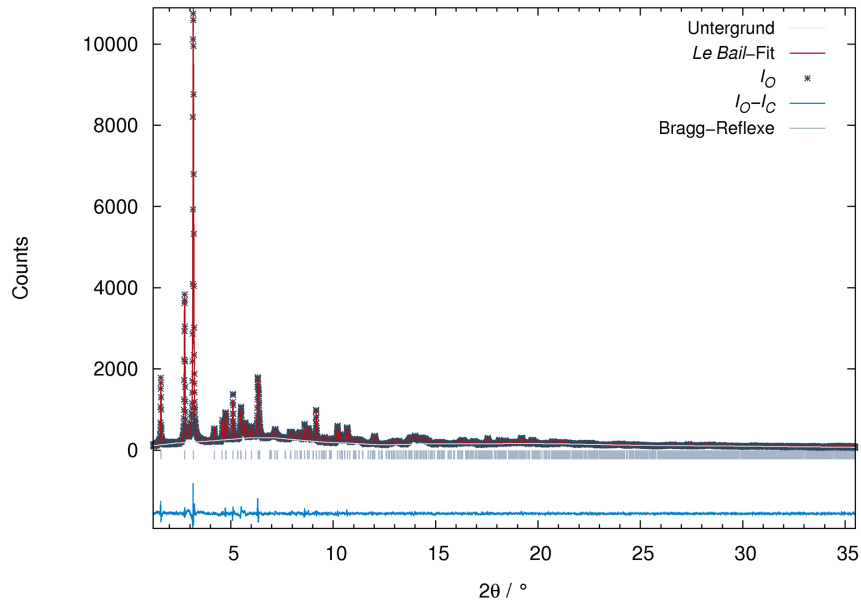


Abb. 5.56: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-68(Ga) (**18**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 120 K, *ESRF*, Kapillare.

tF-AZB@MIL-53(Al) (**19**)

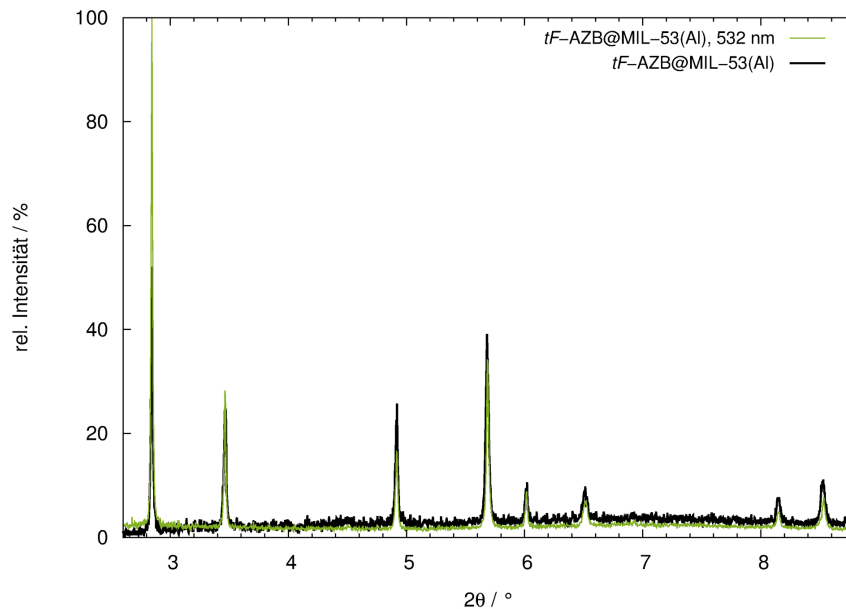


Abb. 5.57: Röntgenpulverdiffraktogramme von *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) vor (schwarz) und nach Belichtung mit $\lambda = 532$ nm (grün); T = 298 K, *ESRF*, Kapillare.

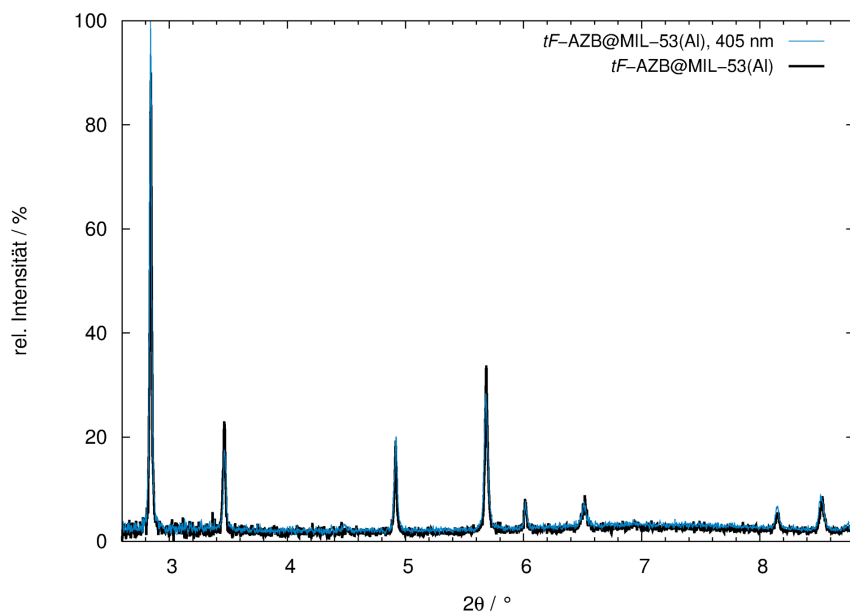


Abb. 5.58: Röntgenpulverdiffraktogramme von $tF-AZB@MIL-53(Al)$ (19) vor (schwarz) und nach Belichtung mit $\lambda = 405$ nm (türkis); $T = 298$ K, *ESRF*, Kapillare.

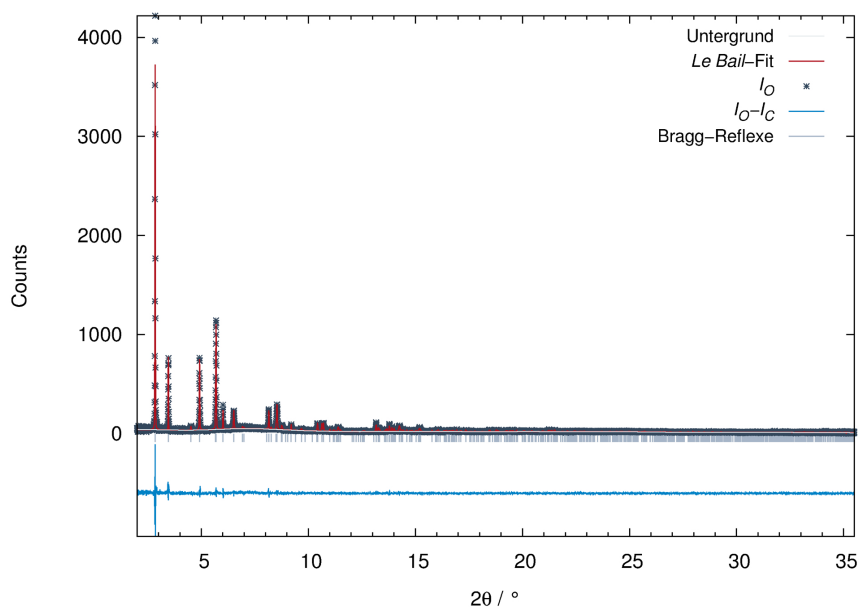


Abb. 5.59: *Le Bail*-Fit von $tF-AZB@MIL-53(Al)$ (19) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 298$ K, *ESRF*, Kapillare.

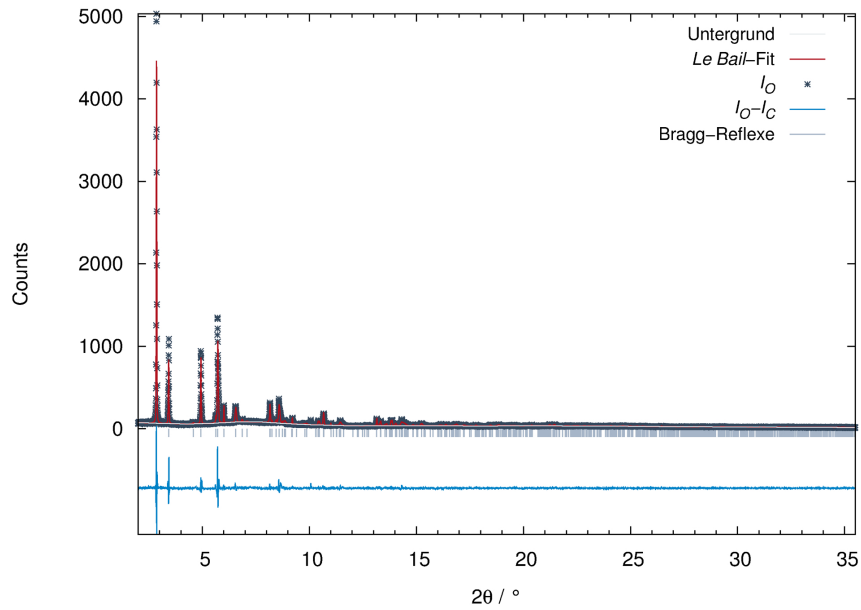


Abb. 5.60: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-53(Al) (19) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 120 K, *ESRF*, Kapillare.

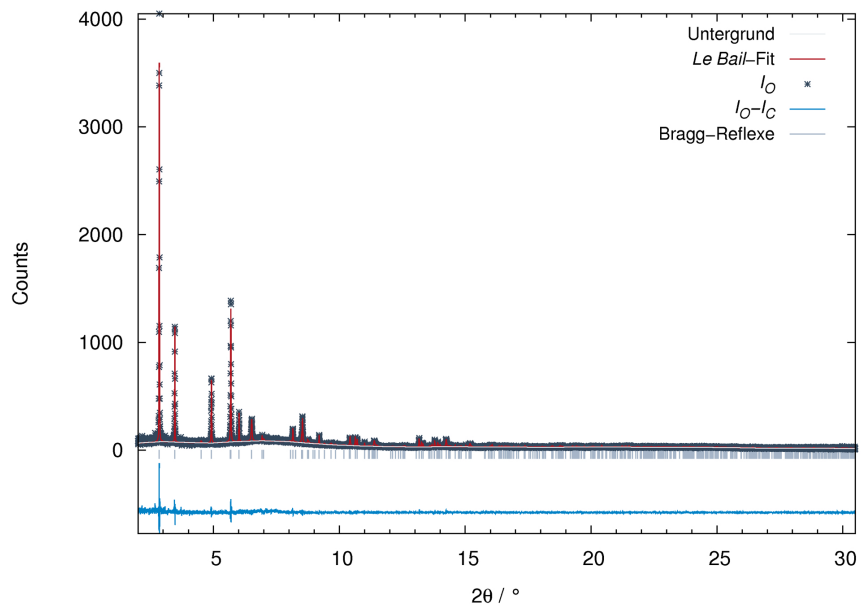


Abb. 5.61: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-53(Al) (19) nach Belichtung mit $\lambda = 532$ nm mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); T = 298 K, *ESRF*, Kapillare.

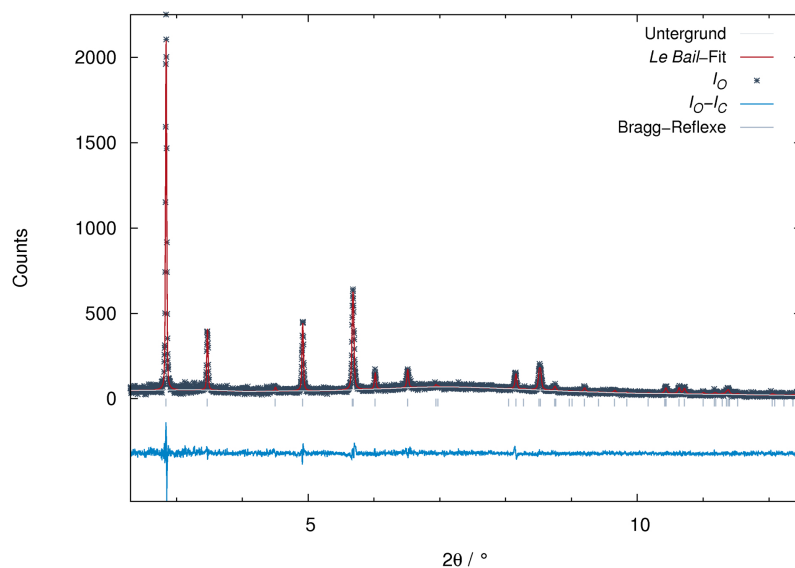


Abb. 5.62: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-53(Al) (**19**) nach Belichtung mit $\lambda = 405$ nm mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); $T = 298$ K, *ESRF*, Kapillare.

tF-AZB@MIL-53(Ga) (**20**)

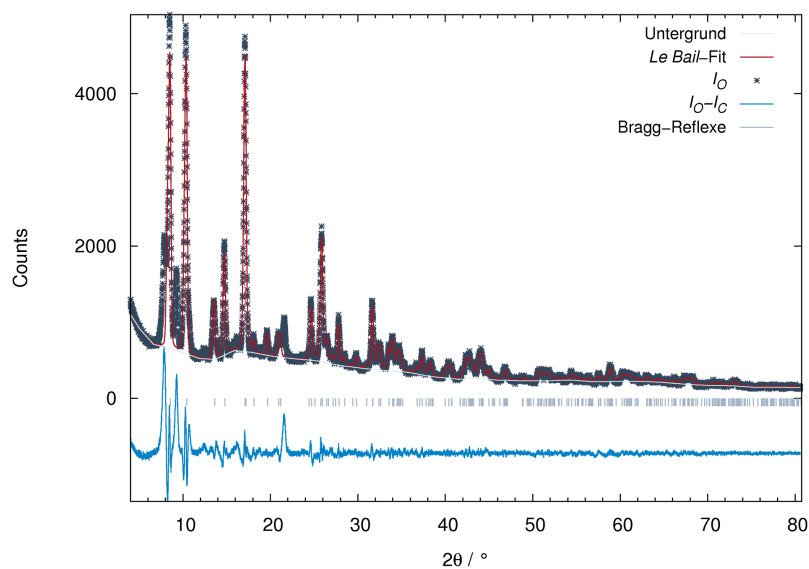


Abb. 5.63: *Le Bail*-Fit von *tF*-AZB@MIL-53(Ga) (**20**) mit gemessenen Intensitäten (grau, Kreuze), berechneten Intensitäten (rot), Differenzkurve (türkis), Bragg-Reflexlagen (hellblau) und Untergrund der Verfeinerung (weiß); *STOE Stadip*, Kapillare, Nachtmessung.

Dank

An dieser Stelle möchte ich all den Personen meinen Dank aussprechen, die durch ihre Unterstützung auf verschiedenste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein herzlicher Dank gilt *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz* für die Möglichkeit, meine Dissertation zu diesem interessanten Thema in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, seine Unterstützung und sein Vertrauen.

Weiterhin gilt mein Dank *Prof. Dr. Dominik Schaniel*, nicht nur für die Übernahme des Zweitgutachtens, sondern auch für die Möglichkeit der Durchführung von Belichtungsexperimenten in seiner Arbeitsgruppe. *Prof. Dr. Klaus Meerholz* danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und ebenfalls für die Möglichkeit zur Durchführung von Belichtungsexperimenten. Bei *Dr. Volker von der Gönna* möchte ich mich für die Schriftführung in meiner Disputation bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls all denen, die mir durch die Durchführung analytischer Messungen oder der Hilfe dabei zur Seite standen: *Dr. Ingo Pantenburg*, *Dr. Martin Prechtel*, *Peter Kliesen*, *Silke Kremer*, *Malgorzata Smolarek*, *Michael Keßler* und *Sebastian Sahler* aus dem Institut für Anorganische Chemie, *Dr. Dirk Hertel* und *Dr. Jonas Kremer* aus dem Institut für Physikalische Chemie, *Dr. Sébastien Pillet* (CRM2, Université de Lorraine), *Dr. Hermann Emerich* (SNBL/ESRF), *Dr. Christian Sternemann* (DELTA) und *Dr. Jozef Bednarcik* (PETRA III/DESY).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die finanzielle Unterstützung in Form eines Doktoranden-Stipendiums.

Besonderer Dank gilt dem *Arbeitskreis Ruschewitz* für die schöne Promotionszeit mit vielen tollen Erlebnissen, Mittagspausen und Ausflügen, die Hilfe bei unterschiedlichsten Fragen und die Instandhaltung der Diffraktometer. Auch dem *Arbeitskreis Klein* gilt mein Dank, nicht nur für das „Leihen“ von Milch.

Meinen Freunden, Familie, Kommilitonen, Kollegen, ... *Alex*, *Birte*, *Carina*, *Christina*, *Clemens*, *Hannelore*, *Justus*, *Marina*, *Nisi*, *Rainer*, *Robert*, *Silke*, *Steffi* und *Thomas* danke ich für ihre Unterstützung abseits der Chemie und ihre Freundschaft, „*Alex & Mike from USA*“ für die schöne Zeit während ihres Aufenthalts hier in Köln und die Korrektur des Abstracts. Auch den anderen lieben *Korrektur-Lesern* gilt natürlich mein großer Dank!

Besonders *meinen Eltern* danke ich für ihre stete Unterstützung zu jeder Zeit und meiner Mutter nochmal im Speziellen für das ausdauernde Lesen dieser Arbeit!

Stefan danke ich für die wundervolle gemeinsame Zeit, dafür, dass er immer für mich da ist und nicht zuletzt für seine Geduld während ich diese Arbeit verfasst habe!

DANKE!

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.

Köln, den 21. Oktober 2013, Daniela Hermann

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

D. Hermann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2068.

D. Hermann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1574.

D. Hermann, H. Emerich, R. Lepski, D. Schaniel, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2744.

Daniela Hermann

Diplom-Chemikerin

Gabelsbergerstraße 37
50674 Köln

☎ +49 (1578) 2210383

☎ +49 (221) 16871650

✉ daniela-hermann@gmx.net

geboren am 10. Februar 1986 in Recklinghausen, ledig

Akademische Ausbildung

- seit 03/2010 **Promotion** bei Prof. Dr. Uwe Ruschewitz zum Thema *Metallorganische Gerüstverbindungen als Wirtsmaterialien für Azobenzole: Strukturen und photochrome Eigenschaften* am Department für Chemie, Universität zu Köln
- 08/2009 – 02/2010 **Diplomarbeit** bei Prof. Dr. Uwe Ruschewitz zum Thema *Poröse Koordinationspolymere und ihre Nutzung als Wirte für optisch schaltbare Moleküle und Komplexe* am Department für Chemie, Universität zu Köln
- 10/2005 – 02/2010 **Studium der Chemie** an der Universität zu Köln, Vordiplom 11/2007, Diplomprüfungen 07/2009 mit dem Spezialfach Anorganische Chemie

Schulbildung

- 1996 – 2005 Städtisches Gymnasium Herten, **Abitur**, Leistungskurse Chemie und Mathematik
- 1992 – 1996 Comenius-Grundschule Herten-Scherlebeck

Fortbildungen

- 03/2011 – 01/2012 *Geprüfter Projektmanager Wirtschaftschemie GDCh* bei Prof. Dr. J. Leker in Münster

Berufliche Tätigkeiten

- 03/2013 – heute Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department für Chemie der Universität zu Köln
- 09/2012 – 02/2013 Wissenschaftliche Hilfskraft am Department für Chemie der Universität zu Köln
- 09/2010 – 08/2012 Chemiefonds-Stipendium für Doktoranden des Fonds der Chemischen Industrie (VCI)
- 03/2010 – 08/2010 Wissenschaftliche Hilfskraft am Department für Chemie der Universität zu Köln, Arbeit am Projekt *NANOMMUNE*
- 11/2008 – 02/2010 Studentische Hilfskraft am Department für Chemie der Universität zu Köln