Neue Koordinationspolymere und Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) des Urans mit Carboxylat-Linkern

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ronja Christoffels

aus Köln

Köln2024

Berichterstatter:

Vorsitzender: Schriftführer: Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz Prof. Dr. Mathias Wickleder Prof. Dr. Axel Griesbeck Dr. Volker von der Gönna 10.07.2024

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Dezember 2019 bis Dezember 2023 am Department für Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit bietet Einblicke in die systematische Untersuchung von strukturellen Variationen in Uran-basierten Koordinationspolymeren und Metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs), die durch Modifikationen der Linkermoleküle, sei es durch Substituenten oder deren Größenveränderung, hervorgerufen werden. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die strukturellen Eigenschaften, die thermische Stabilität und die Funktionalität dieser Verbindungen gelegt, insbesondere hinsichtlich ihrer Eignung für Umwelttechnik-Anwendungen wie die Entfernung von radioaktivem ¹³⁷Cs⁺ aus wässrigen Lösungen. Hierbei wurden sowohl neuartige als auch funktionalisierte bekannte Verbindungen dargestellt, um die Auswirkungen der genannten Modifizierungen zu untersuchen. Der Fokus lag auf der Rolle der Fluorierung dieser Linker, welche Änderungen in den Gitterparametern sowie Einflüsse auf die U–O-Bindungslängen und Winkel oder auch die Bildung einer anderen Struktur nach sich zogen. Diese strukturellen Variationen beeinflussten auch die thermische Stabilität, wobei fluor-substituierte Verbindungen eine geringere Stabilität aufwiesen.

Unter anderem wurden verschieden substituierte Trimesat-basierte Koordinationspolymere synthetisiert und eingehend charakterisiert. Drei isostrukturelle anionische Koordinationspolymere auf Basis von Trimesat-Linkern wiesen besondere Eigenschaften wie eine hohe Ionentauscher-Kapazität und Stabilität in Wasser auf, wobei die Substituenten an den Linkermolekülen eine entscheidende Rolle spielten. Untersuchungen ergaben, dass diese Verbindungen nicht nur in Wasser stabil sind, sondern auch eine hohe Kapazität für den Kationenaustausch von ¹³⁷Cs⁺ aus wässrigen Lösungen aufweisen. Ein NH₂-substituiertes Koordinationspolymer wies hier eine besonders hohe Cs⁺-Austauschkapazität auf mit einem Verteilungskoeffizienten (K_d) von 12328(86), der mehr als doppelt so hoch war wie der des unsubstituierten Polymers.

Zudem konnten bei Verwendung des größeren Benzol-1,3,5-tribenzoat- (BTB) Linkers Unterschiede in den erhaltenen Kristallstrukturen in Abhängigkeit von der Position des Fluorsubstituenten festgestellt werden. Ein hervorzuhebendes Highlight war hier die Synthese und Charakterisierung von UoC-3, einem MOF, das durch die Reaktion von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit dem am inneren Ring fluorierten Linker H_3 -3F(i)-BTB in DMF hergestellt wurde. Die Kristallstruktur von UoC-3 zeigte die Bildung eines dreidimensionalen anionischen Gerüsts mit großen Kanälen, was durch N₂-Gasadsorptionsmessungen bestätigt wurde, die eine innere Oberfläche von $4844 \,\mathrm{m^2\,g^{-1}}$ ergaben. Im Gegensatz dazu konnte mit den in *ortho*-Position zur Carboxylatgruppe fluorierten BTB-Linkern (H₃-3F(o)-BTB, H₃-6F(o)-BTB) Koordinationspolymere mit anionischen Schichten erhalten werden. UoC-3 weist eine hohe Kapazität für den Kationenaustausch auf, indem es etwa 96 % des radioaktiven Isotops $^{137}\mathrm{Cs^{+}}$ aus wässrigen Lösungen entfernte.

Durch diese wichtigen Erkenntnisse über die Beeinflussung der strukturellen und funktionalen Eigenschaften von Uran-MOFs und -Koordinationspolymeren durch Linkermodifizierung werden neue Perspektiven für zukünftige Forschungen zur maßgeschneiderten Entwicklung von MOFs für spezifische Anwendungen eröffnet. Die Ergebnisse unterstreichen das Potenzial modifizierter MOFs als wirksame Kationenaustauscher und bieten wertvolle Einblicke in die Synthese und Anwendung dieser Materialien zur Reinigung von kontaminierten wässrigen Lösungen.

Abstract

This work provides further insights into the systematic investigation of structural variations in uranium-based coordination polymers and metal-organic frameworks (MOFs), induced by modifications of the linker molecules, through substituents or changes in their size. Particular attention was given to the structural properties, thermal stability, and functionality of these compounds, especially regarding their suitability for environmental technology applications such as the removal of radioactive ¹³⁷Cs⁺ from aqueous solutions. Starting with the synthesis of new carboxylate linkers, the effects of these modifications were explored through the synthesis of both novel and functionalized known structures. A special focus was given to the role of fluorination of these linkers, which led to structural changes, alterations in lattice parameters, and influences on U–O bond lengths and angles. These structural modifications also affected the thermal stabilities, with fluorinated samples showing lower stabilities.

Among others, various substituted trimesate-based coordination polymers were synthesized and thoroughly characterized. Three isostructural anionic coordination polymers based on trimesate linkers exhibited fascinating properties. The linker substituents played a crucial role. Investigations revealed that these compounds are not only stable in water but also possess a high capacity for the cation exchange of $^{137}Cs^+$ from aqueous solutions. An NH₂-substituted coordination polymer in particular demonstrated an especially high Cs^+ exchange capacity, with a distribution coefficient (K_d) more than twice as high as that of the unsubstituted polymer.

Additionally, the use of larger Benzene-1,3,5-tribenzoate- (BTB) linkers showed differences in the resulting crystal structures depending on the position of the fluorine substituent. A special highlight was the synthesis and characterization of UoC-3, a MOF produced by the reaction of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ with the partly in the inner ring fluorinated linker H_3 -3F(i)-BTB in DMF. The crystal structure of UoC-3 revealed a three-dimensional anionic framework with large pores, confirmed by N₂ gas adsorption measurements, showing an internal surface area of $4844 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In contrast, using BTB linkers fluorinated at the *ortho*-position to the carboxylate group (H₃-3F(o)-BTB, H₃-6F(o)-BTB) resulted in coordination polymers with anionic layers. In addition, UoC-3 demonstrated a high capacity for cation exchange, removing approximately 96% of the radioactive isotope ¹³⁷Cs⁺ from aqueous solutions. These significant findings on the impact of linker modifications on the structural and functional properties of uranium-based MOFs and coordination polymers open new perspectives for future research into the tailored development of MOFs for specific applications. The results highlight the potential of modified MOFs as effective cation exchangers and provide valuable insights into the design and application of these materials for cleaning contaminated aqueous solutions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung		1
	1.1	Koord	inationspolymere (CPs) und Metallorganische Gerüstverbindungen	
		(MOF	ˈs)	3
		1.1.1	Struktur und Aufbau	3
		1.1.2	Funktionalisierung von MOFs	7
		1.1.3	Sorptionseigenschaften	12
		1.1.4	Potenzielle und gegenwärtige Anwendungsgebiete	14
2	Sta	nd der	Forschung	18
	2.1	Uran-	MOFs und Koordinationspolymere	18
		2.1.1	Uran-MOF mit BDC-Linker	19
		2.1.2	Uran-Koordinationspolymere mit BTC-Linkern	19
		2.1.3	Uran-MOFs und Koordinationspolymere mit BTB-Linkern	21
	2.2	Anion	ische MOFs	23
		2.2.1	U-MOFs als Kationenaustauscher	23
3	Ziel	setzung	3 S	25
4	Erge	ebnisse	und Diskussion	27
	4.1	Linker	csynthesen	27
		4.1.1	Darstellung von H ₄ -4- mF -BPTC und H ₄ -4,4'- dF -BPTC	28
		4.1.2	Darstellung von H_2 -4 <i>F</i> -BDB	28
		4.1.3	Darstellung von $[K(H_2mF-BTC)]$ und $[K(H_2dF-BTC)]$	30
		4.1.4	Darstellung von H_3 -NH ₂ -BTC	31
		4.1.5	Darstellung fluorierter H ₃ -BTB-Linker	32
			4.1.5.1 $H_3-3F(i)$ -BTB	32
			4.1.5.2 $H_3-3F(o)$ -BTB und $H_3-6F(o)$ -BTB	33
			4.1.5.3 Vergleich der thermischen Stabilität fluorierter	
			BTB-Linker	34
		4.1.6	Darstellung von H_3 -BBC und H_3 - $3F(o)$ -BBC	35
	4.2	$[(UO_2$	$_{2}(4-mF-BPTC)(DMA)_{3}$ (1) und	
		$[(UO_2$	$_{2}(4,4)^{-}dF$ -BPTC)(DMA) ₃] (2)	38

4.3	$[UO_2($	4F-BDC)(DMF) ₂ (H ₂ O)] (3)	43
4.4	$[UO_2($	4F-BDB)(DMA) ₂] (4)	47
4.5	Koord	linationspolymere auf Basis von Trimesat-Linkern	53
	4.5.1	$(CH_3)_2 NH_2[UO_2(BTC)]$ (5)	53
	4.5.2	$(CH_3)_2 NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM (7) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	62
	4.5.3	$(CH_3)_2 NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM (8) \dots \dots \dots \dots \dots$	65
	4.5.4	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM (9) \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	69
	4.5.5	Einfluss der Substituenten auf die strukturellen Merkmale in den	
		Verbindungen 7–9	73
	4.5.6	Thermische und chemische Stabilität der Verbindungen 5–9 $\ .$	75
	4.5.7	Koordinationspolymere mit Trimesat-Linkern (7–9) als Kationen-	
		tauscher	79
	4.5.8	Synthesen mit H_3 -CF ₃ -BTC	81
		4.5.8.1 $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10)	81
		4.5.8.2 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11)	86
4.6	Darste	ellung von Koordinationspolymeren und MOFs mit BTB-Linkern $% \mathcal{A}$.	94
	4.6.1	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)]$ (12) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(6F(o)-$	
		BTB)] (13)	94
	4.6.2	UoC-3: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]$ (14)	02
		4.6.2.1 Darstellung von UoC-3 in unterschiedlichen	
		Lösungsmitteln \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 1	10
		4.6.2.2 Thermische und chemische Stabilität	13
		4.6.2.3 Sorptionseigenschaften von UoC-3 1	17
		4.6.2.4 UoC-3 als Kationentauscher	21
4.7	Synthe	esen mit H_3 -BBC-Linkern	26
	4.7.1	$(CH_3)_2 NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM (15) \dots 1$	26
	4.7.2	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)] \cdot x LM (16) \dots 1$	31
	4.7.3	Vergleich der Verbindungen $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15) und	
		$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ (16) 1	34
4.8	Synthe	esen mit U(III)- bzw. U(IV)-Salzen $\dots \dots \dots$	38
	4.8.1	$"((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}]" (17) 1$	38

5 Zusammenfassung und Ausblick

6	Exp	eriment	teller Teil	152
	6.1	Datens	sicherung	152
	6.2	Charakterisierung		
		6.2.1	Einkristalldiffraktometrie (sc-XRD)	152
		6.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	153
		6.2.3	Sorptionsmessungen	154
		6.2.4	Continuous Shape Measures $(CShM)$	156
		6.2.5	Kernspin resonanzspektroskopie (NMR) $\hdotsphere \ldots$. $\hdotsphere \ldots$.	156
		6.2.6	Elementaranalyse	157
		6.2.7	$Massenspektrometrie \ \ldots \ $	157
		6.2.8	Dynamische Differenzkalorimetrie/Thermogravimetrie $(\mathrm{DSC}/\mathrm{TG})$	157
		6.2.9	$Ramanspektroskopie \ \ldots \ $	157
		6.2.10	Infrarotspektroskopie	158
		6.2.11	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	158
		6.2.12	Gammaspektrometer	158
		6.2.13	Liquid scintillation counting $(LSC) \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	160
	6.3	Verwendete Chemikalien		160
6.4 Linkersynthesen		synthesen	163	
	6.5	Synthe	ese von UCl_4	190
	6.6	Synthesen der CPs und MOFs		190
		6.6.1	Solvothermalsynthesen	190
		6.6.2	$Mechanochemische Synthese \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	194
		6.6.3	Isothermes Verdampfen	195
7	Lite	raturve	rzeichnis	197
8	Anh	ang		210

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ADP	anisotropic displacement parameter
a.u.	nicht skalierte Einheit (arbitrary unit)
ber.	berechnet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPTC^{4-}	Biphenyl-3,3',5,5'-teracarboxylat
Bsp.	Beispiel
BBC^{3-}	4,4',4"-(Benzol-1,3,5-triyl-tris(benzol-4,1-diyl))tribenzoat
BDB^{2-}	Benzol-1,5-dibenzoat
BDC^{2-}	Benzol-1,4-dicarboxylat
BTB^{3-}	Benzol-1,3,5-triyltribenzoat
BTC^{3-}	Benzol-1,3,5-tricarboxylat
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cif	Crystallographic Information File
CP	Koordinationspolymer
CShM	Continuous Shape Measures
d	dublett
DBF	N, N-Dibuthylformamid
DEF	N, N-Diethylformamid
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N, N-Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EN	Elektronegativität
et al.	et alii (und andere)
EtOH	Ethanol
eq.	equivalent (äquivalent)
exp.	experimentell bestimmt
F-MOF	Fluorous Metal-Organic Framework
GC	Gaschromatographie

Gl.	Gleichung
GooF	Goodness of Fit
h	Stunde
i-MOF	ionische Metallorganische Gerüstverbindung
IR	Infrarot
IRMOF	IsoReticular Metal-Organic Framework
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k. A.	keine Angabe
Lit.	Literatur
LSC	Liquid scintillation counting
m	Multiplett
max.	maximal
MCP	Mikroporöse Koordinationspolymere
min.	minimal
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NU	Northwestern University
Nr.	Nummer
obs. / o	observed
ppm	parts per million
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
S	spezifische Oberfläche
S.	Seite
SBU	Secondary Building Unit
t	Triplett
Т	Temperatur
Tab.	Tabelle
TEPA	Tetraethylenpentamin
TG	Thermogravimetrie
TMS	Tetramethylsilan
UiO	Universitetet i Oslo

UoC	University of Cologne
V	Volumen
VE	Vollentmineralisiert(es) (Wasser)
vgl.	vergleiche
wR_2	gewichteter Gütefaktor
XRPD	X-ray powder diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)
XPS	X-ray photon electron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
Ζ	Formeleinheiten pro Elementarzelle
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

In der heutigen Zeit, in der die Gesellschaft mit den Herausforderungen des Klimawandels, der Energiekrise und der Notwendigkeit einer nachhaltigen Entwicklung konfrontiert ist, kommt fortschrittlichen Materialien eine entscheidende Funktion zu. Die Anforderungen an solche Materialien sind hoch, da sie innovative Lösungen bieten sollen, um den ökologischen Fußabdruck zu minimieren, Energieeffizienz zu maximieren und somit einen nachhaltigen Pfad für die zukünftige Gestaltung unserer Gesellschaft und Umwelt zu ebnen.

Metallorganische Gerüstverbindungen (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs), eine Klasse hochporöser Materialien, sind in der wissenschaftlichen Forschung von großem Interesse, da sie vielversprechende potenzielle Lösungen für diese globalen Herausforderungen bieten.^[1] Mit ihrer einzigartigen Kombination aus hoher Oberfläche, struktureller Vielfalt und anpassungsfähigen chemischen Eigenschaften unterscheiden sich MOFs deutlich von traditionellen porösen Materialien wie Zeolithen, Aktivkohle oder Silicagel und bieten entscheidende Vorteile für eine Reihe von Anwendungen.^[2]

MOFs zeichnen sich durch ihre außergewöhnliche Fähigkeit aus, große Mengen an Molekülen selektiv zu adsorbieren und zu speichern, was sie zu idealen Kandidaten für die Energiespeicherung, insbesondere in Form von Wasserstoff, macht.^[3] Darüber hinaus ermöglicht ihre einzigartige poröse Struktur den Einsatz in der Gastrennung,^[4] heterogenen Katalyse,^[5] als Wirtsmaterialien für die Arzneimittelabgabe^[6] und in sensorischen Anwendungen.^[7] Durch die Kombination verschiedener organischer Linker und Metallzentren eröffnet die Flexibilität in der Synthese von MOFs nahezu unbegrenzte Möglichkeiten zur Gestaltung maßgeschneiderter Materialien für spezifische Anwendungen.^[8] Seit ihrer Entdeckung haben MOFs eine beeindruckende Entwicklung durchgemacht, die durch eine exponentielle Zunahme der veröffentlichten Strukturen hin zur anwendungsorientierten Forschung gekennzeichnet ist. Ihre Entwicklung wird durch Prinzipien der Koordinationschemie und der retikulären Chemie geleitet, die eine präzise Gestaltung auf atomarer Ebene ermöglichen.^[9,10] Trotz der vielfältigen Potenziale von MOFs stehen Forscherinnen und Forscher vor Herausforderungen hinsichtlich ihrer Hydrolyse-Empfindlichkeit und ihrer thermischen Stabilität, die eine fortlaufende Forschung und Innovation erfordern. $^{[11,12]}$

Die kontinuierliche Erforschung und Weiterentwicklung von MOFs trägt nicht nur zur Lösung drängender Umwelt- und Energieprobleme bei, sondern ebnet auch den Weg für neue Technologien, die unsere Lebensqualität verbessern und zu einer nachhaltigeren Gesellschaft beitragen. Durch ihre einzigartigen Eigenschaften und die Fähigkeit, auf spezifische Herausforderungen zugeschnitten werden zu können, repräsentieren MOFs eine vielversprechende Verbindungsklasse der Materialwissenschaft, die das Potenzial hat, die Grenzen des Möglichen zu erweitern und innovative Lösungen für Probleme unserer Zeit zu liefern.^[13]

Haben der Buchdruck und die Digitalisierung mit Speichermedien auf dem Informationssektor jeweils eine Zeitenwende bedeutet, benötigt unsere heutige Gesellschaft mit den Herausforderungen des Klimawandels, der Energiekrise und nachhaltigen Entwicklung eine vergleichbare Wende. Fortschrittliche Materialien spielen eine entscheidende Rolle bei der Gestaltung unserer Zukunft.

1.1 Koordinationspolymere (CPs) und Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)

Koordinationspolymere und MOFs repräsentieren eine Klasse an Materialien, die an der Schnittstelle von Anorganischer und Organischer Chemie angesiedelt sind. Diese Materialien zeichnen sich durch ihre einzigartige strukturelle Kombination von Eigenschaften aus, die sie für eine Vielzahl von Anwendungen prädestinieren, von der Gasspeicherung und -trennung^[14] über die Katalyse^[5] bis hin zur Freisetzung von Wirkstoffen.^[6]

Die Initialphase der Chemie Metallorganischer Gerüstverbindungen wird gegenwärtig insbesondere den Pionierarbeiten von $O.~M.~Yaghi^{[15][16]}$ und $S.~Kitagawa^{[17]}$ zugeschrieben, die in den späten 1990er Jahren veröffentlicht wurden. Innerhalb der Arbeiten von O.~M. $Yaghi^{[15][16]}$ wurde nicht allein der Begriff "metal-organic framework" etabliert, sondern darüber hinaus die außerordentliche Porosität dieser damals neu entdeckten Klasse von Verbindungen erstmalig identifiziert und dokumentiert.

Auf strukturelle Eigenschaften von Koordinationspolymeren und MOFs sowie die Funktionalisierbarkeit und potenzielle Anwendungsgebiete wird im Folgenden genauer eingegangen.

1.1.1 Struktur und Aufbau

Sowohl Koordinationspolymere als auch MOFs basieren auf der Koordination von Metallionen und organischen Linkern, wobei MOFs eine Untergruppe der Koordinationspolymere darstellen. Koordinationspolymere bestehen aus sich wiederholenden Einheiten, in denen Metallionen oder -oxocluster mit Linker-Molekülen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen müssen, verbunden werden.^[18] Vorzugsweise werden für die Synthesen rigide und planare Linker verwendet. Diese Linker koordinieren das Metallion über ihre funktionellen Gruppen, wobei es sich beispielsweise um Verbindungen mit funktionellen Grupppen wie Carboxylate,^[19] Phosphonate,^[20] Sulfonate^[21] oder Azolate^[22] handelt. Diese sind in der Lage, stabile Koordinationsbindungen mit Metallionen einzugehen. Die Struktur eines Koordinationspolymers wird durch die Geometrie und Valenz des Metallzentrums sowie durch die Art, Anzahl und räumliche Anordnung der koordinierenden Atome im Liganden bestimmt. Diese Parameter beeinflussen die Dimensionalität des resultierenden Netzwerks, das von Ketten und Bändern (1D)^[23] über Schichten (2D)^[24] bis hin zu einer Verknüpfung in alle drei Raumrichtungen (3D)^[25] reichen kann. Das resultierende Netzwerk wird zusätzlich durch Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken oder van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert.

MOFs zeichnen sich durch die Verknüpfung von Metallzentren und organischen Linkern in einer regelmäßigen Gitterstruktur mit potenziellen Hohlräumen aus.^[26] Die Struktur von MOFs kann kontrolliert werden, indem die Wahl der Metallzentren und Liganden angepasst wird, was zu einer hohen Vielfalt an porösen Strukturen führt. Die porösen Eigenschaften von MOFs machen sie zu vielversprechenden Materialien für viele potenzielle Anwendungen.

Die Porenstruktur von MOFs kann hierbei in drei Hauptkategorien unterteilt werden: mikroporöse, mesoporöse und makroporöse Strukturen.^[27] Mikroporöse MOFs haben eine Porengröße von weniger als 20 Å und eignen sich für die Aufnahme von kleinen Molekülen wie Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff.^[28] Dahingegen weisen mesoporöse MOFs eine Porengröße von 20 Å bis 500 Å auf und eignen sich für größere Moleküle wie Aromate oder Ketone.^[29] Makroporöse MOFs haben eine Porengröße von mehr als 500 Å, was die Aufnahme von Biomolekülen wie Proteine und Enzyme ermöglicht.^[30]

MOFs bieten bei der Synthese neuer Strukturen eine nahezu unbegrenzte Vielfalt. Ein Schlüsselelement in der strukturellen Diversität von MOFs sind die sogenannten *Secondary Building Units* (SBUs). Diese SBUs, ein Begriff, der ursprünglich aus der Zeolithchemie stammt und von *O. M. Yaghi* und *M. O'Keeffe* auch auf MOFs übertragen wurde, setzen sich aus den Metallknoten sowie den koordinierenden funktionellen Gruppen des Linkers zusammen. Abbildung 1.1 (links) zeigt beispielhaft die SBU von MOF-5.

MOF-5 wurde erstmals im Jahr 1999 von $Li \ et \ al.$ ^[16] publiziert. Mit einer Struktur, die aus Zn₄O-Einheiten und Terephthalat-Anionen aufgebaut ist, bildet MOF-5 oktaedrische SBUs.

Die Struktur von MOF-5 zeichnet sich durch eine hohe Porosität aus, die durch die systematische Anordnung der $\text{Zn}_4O(\text{CO}_2)_6$ -Cluster und Terephthalat-Linker entsteht (Abbildung 1.1 (rechts)). In der Struktur von MOF-5 nehmen die Hohlräume 61 % des Volumens der Elementarzelle ein. Diese Konfiguration resultiert in einer spezifischen BET-Oberfläche von 3800 m²/g, was MOF-5 zum ersten Koordinationsnetzwerk mit einer derart hohen inneren Oberfläche machte.^[31]



Abbildung 1.1: Links: SBU von MOF-5, rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von MOF-5 mit Darstellung des Hohlraums als farblose Kugel. Farbcode: hellblau: Zink, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff.^[16]

Die Synthese und die Eigenschaften von MOF-5 haben nicht nur zu einem verstärkten Interesse an Metallorganischen Gerüstverbindungen geführt, sondern auch die Grundlage für die Entwicklung weiterer MOFs mit spezifischen Funktionalitäten gelegt.

Die Synthese von MOFs ist ein komplexer Prozess, der von zahlreichen Parametern beeinflusst wird. Neben der Auswahl des Metalls^[32] oder einer Kombination von Metallen,^[33] was wiederum eine Vielfalt an Knotenpunkten ermöglichen kann, und der Wahl des organischen Linkers,^[34] spielen auch andere Faktoren eine wichtige Rolle. So sind unter anderem die Wahl des Lösungsmittels^[35] sowie die Acidität des Lösungsmittelmediums,^[36] die Verwendung von Templatmolekülen,^[37] die Präsenz von Modulatoren^[38] und die Synthesetemperatur^[39] ausschlaggebend für die Ausbildung der Verbindungen. Diese Vielfalt an synthetischen Parametern erschwert die gezielte Synthese neuer Strukturen. Das retikuläre Design und das Prinzip des IRMOF-Ansatzes (*IsoReticular Metal-Organic Framework*) stellen Konzepte für die Entwicklung von MOFs dar. Geprägt durch die Arbeiten von *O. M. Yaghi*, ermöglichen diese Ansätze eine gezielte und systematische Gestaltung von MOFs mit vorhersagbaren Strukturen und funktionalen Eigenschaften.^[34] Dieses Konzept basiert auf der Idee, dass durch die Verwendung identischer SBUs und die Variation organischer Linkermoleküle – sei es durch Anpassung ihrer Länge oder durch Funktionalisierung mit unterschiedlichen Substituenten – ein breites Spektrum an strukturell ähnlichen oder erweiterten MOF-Strukturen synthetisiert werden kann.

Das retikuläre Design bezieht sich auf den systematischen Ansatz zur Konstruktion von MOF-Strukturen, indem die Bausteine über koordinative Bindungen miteinander verknüpft werden, um eine vorherbestimmte Gitterstruktur zu erzeugen. Der Begriff, der vom lateinischen Wort für "gleich" und "Netz" abgeleitet ist, unterstreicht die Bedeutung der geometrischen Anordnung und der Verknüpfungsmuster zwischen den Metallzentren und den organischen Linkern. Durch dieses Prinzip ist es möglich, die Porengröße, -form und Funktionalität der MOFs gezielt zu steuern.^[40]

Das IRMOF-Prinzip erweitert das retikuläre Design, indem es die Bildung von Gerüsten beschreibt, die die gleichen SBUs enthalten, aber durch die Variation der organischen Linker in ihrer Struktur und Funktionalität differenziert sind. Diese Methode erlaubt somit die Schaffung einer Reihe von Materialien, die in ihrer Struktur ähnlich sind, sich jedoch in ihren spezifischen Eigenschaften unterscheiden. Diese Eigenschaftsdifferenzierung wird durch die gezielte Modifikation der Linkermoleküle erreicht, wie z.B. durch die Veränderung der Linkerlänge oder den Einsatz von Linkern mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, um die Eigenschaften der MOFs für bestimmte Anwendungen weiter zu optimieren.^[41]

Die Kristallstruktur von MOFs kann durch eine Vielzahl von Methoden charakterisiert und analysiert werden, darunter Röntgenbeugung, Infrarotspektroskopie, Thermogravimetrie und Elektronenmikroskopie. Diese Techniken ermöglichen es, die genaue chemische Zusammensetzung und Struktur der MOFs zu bestimmen und ihre spezifischen Eigenschaften zu verstehen.^[42]

Der wesentliche Unterschied zu anderen porösen Materialien liegt in der zuvor beschriebenen strukturellen Vielfalt und Anpassungsfähigkeit von MOFs. Während Zeolithe und Silicagel eine festgelegte Porengröße und -struktur aufweisen, erlaubt die Synthese von MOFs eine präzise Variation der Porengröße, -form und Funktionalität durch die Auswahl spezifischer Metallzentren und organischer Linker, die in ortho-, meta- oder para-Stellung funktionalisiert sein können.^[43]

1.1.2 Funktionalisierung von MOFs

Die Eigenschaften wie Polarität oder Säure/Base-Charakter können in MOFs durch Modifizierung der Linker, insbesondere durch Substituenten an den Linker-Molekülen, gezielt verändert werden.^[2] Struktur und Größe der Linker beeinflussen die Porengröße, Form und Konnektivität des MOF-Gerüsts. Darüber hinaus können Substituenten an den Linkern die Struktur und Eigenschaften der MOFs weiter modifizieren.^[43] Eine Möglichkeit, die Linker in MOFs zu variieren, besteht darin, die Länge und die Geometrie des Linkers zu verändern (siehe Abbildung 1.2).



Abbildung 1.2: Beispiele für Linkermoleküle, die sich in ihrer Länge und Geometrie unterscheiden. Links oben: Terephthalsäure, links unten: Biphenyl-4,4'dicarbonsäure, rechts oben: *m*-Terphenyl-4,4"-dicarbonsäure, rechts unten: 4,4',4"-Benzol-1,3,5-tribenzoesäure.

Beispielsweise können zusätzliche Phenylringe oder Heterozyklen sowohl die Konjugation als auch die Elektronendichte im Gerüst erhöhen. Dadurch können neue Eigenschaften wie eine höhere Adsorptionskapazität erzielt werden.^[44] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Linker mit funktionellen Gruppen einzusetzen, wodurch die Oberfläche bzw. die Poren des MOF-Gerüsts funktionalisiert werden (präsynthetische Funktionalisierung).^[45] Durch eine gezielte Wahl der Substituenten an den Linker-Molekülen kann die Elektronendichte oder Polarität beeinflusst und damit die Struktur und Eigenschaften des MOF-Gerüsts verändert werden.^[46] Zum Beispiel können Methoxygruppen die Elektronendichte

1 Einleitung

erhöhen und damit die Adsorptionskapazität von MOFs steigern,^[47] während Fluor-^[48] oder Nitrogruppen^[49] die Elektronendichte verringern und damit die Katalyseaktivität von MOFs für Reaktionen, die Lewis-Acidität erfordern, verbessern können.

Die Substitution von Wasserstoffatomen durch Fluor kann ebenfalls zu einer Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials führen. Die ausgeprägte Elektronegativität des Fluors und die starke C–F-Bindung können zu einer gesteigerten thermischen Stabilität sowie einer Modifizierung der elektronischen Eigenschaften von MOFs beitragen.^[50–52] Die starke C–F-Bindung und die hohe Anzahl an nicht-bindenden freien Elektronenpaaren können außerdem je nach System in einer erhöhten Resistenz gegenüber thermischer Degradation und chemischem Abbau resultieren. Zudem verändert die Einführung von Fluor die Polarität der MOF-Struktur, welche die Adsorptionseigenschaften beeinflussen kann.^[53] Fluorierte MOFs (F-MOFs) zeigen eine erhöhte Affinität zur Adsorption spezifischer Gase wie CO₂, eignen sich aber auch für die Separation von beispielsweise C_2H_2/CO_2 -Gemischen.^[54–56] Die Fluoratome an der inneren Oberfläche der Poren interagieren mit den Gasen durch Dispersionswechselwirkungen, was zu einer verbesserten Physisorption führt.

Darüber hinaus zeichnen sich F-MOFs durch ihre hydrophoben Eigenschaften aus. Diese Eigenschaft ermöglicht es F-MOFs, Gase zu adsorbieren und zu speichern, die von anderen porösen Materialien nicht adsorbiert werden können. Dies ist beispielsweise bei der Entfernung von Kohlenstoffdioxid oder schwefelhaltigen Verunreinigungen aus Rauchgasen von Kohlekraftwerken von Interesse.^[57,58]

Trotz der Vorteile von fluorierten MOFs zeigen andere Untersuchungen auch, dass die Fluorierung je nach System unterschiedliche Effekte auf die Stabilität und Adsorptionseigenschaften haben kann. So wurde beispielsweise für das fluorierte Cu-TBA-2F im Vergleich zur unfluorierten Variante eine verringerte H₂- und CO₂-Aufnahme beobachtet.^[59,60] Ähnliche divergente Ergebnisse wurden auch in nachfolgenden Studien berichtet, was die Komplexität der Wechselwirkungen innerhalb von fluorierten MOFs unterstreicht. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Geometrie der Linkermoleküle, die durch den induktiven Effekt des Fluors beeinflusst werden kann. So neigen fluorierte Derivate von ansonsten planaren Molekülen wie Trimesinsäure zu erhöhten Torsionswinkeln, die unter Umständen zur Bildung völlig unterschiedlicher Gerüste führen können.^[61,62]

1 Einleitung

Ein weiteres Beispiel für die Funktionalisierung von MOFs ist die Substitution durch Aminogruppen an den Linkern. Aminogruppen wirken als Lewis-Basen, die mit CO₂, einer Lewis-Säure, starke Wechselwirkungen eingehen. Diese Interaktion führt bei IRMOF-3 zu einer erhöhten Selektivität und Affinität für CO_2 gegenüber anderen Gasen wie N₂ oder CH₄, was insbesondere für die CO₂-Trennung aus Gasgemischen wie Rauchgas von Bedeutung ist.^[63] Denayer et al. demonstrierten diesen Effekt anhand von NH₂-MIL-53(Al) bei der Trennung von CO_2 aus verschiedenen Gasgemischen (Methan, Stickstoff, Wasserstoff).^[64] MIL-101, insbesondere die Amin-funktionalisierte Variante, zeigte ebenfalls eine erhöhte CO₂-Adsorption und -Selektivität.^[65] Speziell bei TEPA-MIL-101 (TEPA: Tetraethylenpentamin) führt die Präsenz von primären und sekundären Aminen trotz einer geringeren spezifischen Oberfläche (Verringerung von 3380 auf $1693 \,\mathrm{m^2/g}$) zu einer erhöhten Gasadsorption (Erhöhung von 2,41 auf 3,76 mmol/g). Ein weiteres Beispiel für die Anwendung NH_2 -funktionalisierter MOFs ist die Trennung von C_2H_2/CO_2 -Gemischen, welche aufgrund der ähnlichen Größe der beiden Moleküle eine besondere Herausforderung darstellt. 2021 publizierten L. Yang et al. das MOF CPL-1-NH₂,^[66] welches eine höhere Affinität für Acetylen als für CO₂ zeigt. Die Präsenz der Aminogruppen resultiert zunächst in einer selektiven Besetzung der Adsorptionsstellen, die für CO₂-Moleküle zugänglich wären. Diese Besetzung verhindert effektiv die Wechselwirkung zwischen den CO₂-Molekülen und dem Material, was dazu führt, dass weniger CO₂ adsorbiert werden kann. Zudem ermöglicht die sterische Hinderung durch die NH₂-Gruppen und die spezifische Orientierung von C₂H₂ und CO₂ innerhalb der Porenkanäle von CPL-1-NH₂ eine bevorzugte Anziehung von C₂H₂-Molekülen, wodurch eine effektive Trennung dieser Gase erreicht wird.

Des Weiteren konnten *Luo et al.* 2015 durch Funktionalisierung der ungesättigten Cr(III)-Knoten von MIL-101 mit Ethylendiamin (ED) ein robustes Adsorptionsmittel für die Entfernung von Pb(II)-Ionen aus Wasser herstellen.^[67] Die Adsorptionskapazitäten von MIL-101 (15,78 mg g⁻¹) im Vergleich zu ED-MIL-101 (81,09 mg g⁻¹) für Pb(II)-Ionen verdeutlichen den positiven Einfluss der NH₂-Funktionalisierung.

Neben der Adsorption und Trennung von Stoffen spielen NH_2 -funktionalisierte MOFs auch eine wichtige Rolle als aktive Katalysatoren in chemischen Reaktionen wie Kondensations- und Polymerisationsreaktionen. Ihre Fähigkeit, als Lewis-Basen zu wirken, bedingt eine gesteigerte katalytische Aktivität. Ein Beispiel hierfür ist die Katalyse der Knoevenagel-Kondensation. In dieser Reaktion fördern die basischen Eigenschaften der Aminogruppen die Geschwindigkeit und Selektivität des Reaktionsablaufs durch Unterstützung der Aktivierung der Carbonylkomponente.^[68,69]

Des Weiteren können die Interaktionen zwischen den Substituenten und den Metallzentren in MOFs eine entscheidende Rolle bei der Modifizierung der Struktur und der Eigenschaften dieser Materialien einnehmen.^[70] Chen et al. untersuchten die Effekte, die durch unterschiedlich substituierte Pyridinliganden auf die Struktur von MOFs ausgeübt werden. Es zeigte sich, dass diese Interaktionen zwischen Substituenten und Metallzentren die Struktur der MOFs beeinflussen können, wobei die Position und Art der Substituenten eine wichtige Rolle spielen.

Neben den organischen Linkermolekülen haben die Metallkationen einen signifikanten Einfluss auf die Struktur und Funktion des MOFs. Auch diese können die Größe und Form der Poren, die Stabilität und die Adsorptionseigenschaften beeinflussen.^[71] Die Wahl des Metallkations kann sich auch auf die Synthese und das Wachstum des MOFs auswirken. Die Eigenschaften des Metallkations wie die Polarität, die Größe und die Ladung, beeinflussen die Interaktion mit den organischen Linkern und die Bildung von koordinativen Bindungen. Einige Metallkationen können beispielsweise eine höhere Affinität zu bestimmten Linkern aufweisen und somit die Synthese des MOFs begünstigen.^[72–74] Darüber hinaus beeinflusst das Metallkation auch die Stabilität des MOFs, wodurch eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Temperatur und Feuchtigkeit erreicht werden kann.^[75] Dies ist insbesondere wichtig für Anwendungen, bei denen das MOF unter extremen Bedingungen eingesetzt wird. Das Metallkation kann auch die Adsorptionseigenschaften des MOFs beeinflussen, indem es die Affinität des MOFs zu bestimmten Molekülen oder Ionen erhöht oder verringert.^[76,77] Avci et al. konnten die Adsorptionseigenschaften von MOFs mit Zink-Knoten durch den Austausch des Zinkkations durch andere Metall-Kationen signifikant verbessern.^[78] Besonders hervorzuheben ist der Austausch von Zinkkationen durch Vanadium- und Chromkationen, der zu einer deutlichen Steigerung der CO₂-Aufnahme und Selektivität dieser MOFs führte.

Des Weiteren untersuchten *Caskey et al.* den Austausch von Metallionen in mikroporösen Koordinationspolymeren (MCPs) der M/DOBDC-Serie und den Einfluss auf die CO_2 -Adsorptionskapazität durch das Metall-Kation.^[79] Die Variation der Metall-Ionen zeigt signifikante Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften der Materialien, insbesondere auf die Adsorptionskapazitäten. Mg/DOBDC zeigt dabei nicht nur die

1 Einleitung

größte innere Oberfläche, sondern auch die höchste CO₂-Adsorptionskapazität unter den untersuchten Verbindungen. Dies wird auf die erhöhte ionische Natur der Mg–O-Bindung zurückgeführt, die zu einer stärkeren Anziehung der CO₂-Moleküle führt. Die Möglichkeit, die Adsorptionskapazität durch systematischen Austausch der Metallkomponenten zu steuern, ermöglicht die Entwicklung von gezielt synthetisierten Koordinationspolymeren und MOFs, die auf spezifische Trenn- und Speicheranwendungen hin optimiert sind.

Es ist außerdem möglich, MOFs postsynthetisch zu modifizieren.^[80] Diese Technik ermöglicht es, die Eigenschaften und Funktionalitäten der MOFs nach der Synthese anzupassen und zu verbessern. 2017 publizierten Zhang et al., dass durch kupferkatalysierte Azid-Alkin-Klickreaktion mit Phenylacetylen die funktionelle Azidgruppe in UiO-66-N₃ modifiziert werden kann.^[81] Die resultierenden Triazoleinheiten fungieren als gute Fluoreszenzsonden für Metallionen. Außerdem ermöglicht die postsynthetische Modifizierung des Stickstoffatoms von Aminogruppen, wie die Anbindung von Acetyl- oder Trifluoracetyl-Gruppen, eine Anpassung der Hydrophobizität und Wasserstabilität der MOFs ohne Beeinträchtigung der Topologie.^[82,83]

Für die postsynthetische Funktionalisierung können auch Strukturdefekte ausgenutzt werden. Die bisher am intensivsten untersuchte Funktionalisierung von Defekten konzentrierte sich auf die Verbindung UiO-66.^[84] Bedeutsam ist dabei, dass diese Defektstellen durch die Verwendung unterschiedlicher Linker gezielt eingebaut wurden. Zudem können die Metall-Knoten postsynthetisch modifiziert werden. Ein Beispiel hierfür ist der Austausch des Zirkoniums in NH₂-UiO-66(Zr) durch Titan-Kationen mittels postsynthetischer Modifikation zu NH₂-UiO-66(Zr/Ti).^[85] Der Einbau von Titan-Kationen in das Zrbasierte MOF-Gerüst führt nicht nur zu einer Änderung der elektronischen Struktur des Materials, sondern auch zu einer effizienteren Leistung sowohl bei der photokatalytischen CO_2 -Reduktion als auch bei der Wasserstoffentwicklung.

Diese Beobachtungen verdeutlichen die Notwendigkeit weiterer Forschung zu prä- und postsynthetischer Modifizierung von MOFs, um ein tieferes Verständnis der Eigenschaften von funktionalisierten MOFs zu entwickeln. Die zielgerichtete Synthese von isostrukturellen MOFs mit unterschiedlich substituerten Linker-Molekülen eröffnet dabei neue Möglichkeiten, die Effizienz und Selektivität dieser Materialien zu optimieren und ihre Anwendungsbereiche zu erweitern.

1.1.3 Sorptionseigenschaften

Die Sorptionseigenschaften von Metallorganischen Gerüstverbindungen sind durch die Kombination aus Porosität und spezifischer Oberfläche gekennzeichnet, die durch Sorptionsmessungen quantifiziert werden können. Diese Messungen erlauben es, die Adsorption, definiert als die Anreicherung des adsorbierten Gases an der inneren und äußeren Oberfläche der Substanz, und Desorption detailliert zu analysieren. Im Zuge der volumetrischen N₂-Sorptionsmessung wird das aufgenommene Gasvolumen in Abhängigkeit vom Relativdruck p/p_0 des verwendeten Gases bestimmt und als Isotherme dargestellt. Hierbei wird der Gleichgewichtsdruck p durch den Sättigungsdampfdruck p_0 des Gases dividiert. Die Vorbereitung der MOFs für die Messungen beinhaltet eine sorgfältige Aktivierung der Proben, indem physisorbierte Moleküle durch Ausheizen im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen entfernt werden, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.^[27,86]

Die Methode von *Brunauer*, *Emmett* und *Teller* (BET) von 1938 spielt eine zentrale Rolle bei der Bestimmung der Mehrschichtadsorption auf inneren und äußeren Porenoberflächen. Diese Methode beruht auf der Annahme einer geschlossenen Adsorbatmonoschicht, bevor es zur Mehrschichtadsorption kommt.^[87] Durch die Berechnung der spezifischen Oberfläche aus der Adsorptionsisotherme in einem für jede Isotherme spezifischen Relativdruckbereich kann die Oberfläche quantifiziert werden.

Die IUPAC klassifiziert Sorptionsisothermen in acht Typen (Abbildung 1.3), wobei Typ-I und Typ-IV für MOFs besonders relevant sind.^[27]

Typ-I Isothermen sind charakteristisch für mikroporöse Materialien und werden auch als Langmuir-Isothermen bezeichnet. Diese Isothermen sind konkav zur Druckachse p/p_0 und zeigen eine rasche Zunahme der adsorbierten Gasmenge bei sehr niedrigen Relativdrücken, was auf eine schnelle Füllung der Mikroporen hindeutet. Der Grenzwert der adsorbierten Menge, der bei zunehmendem Druck erreicht wird, ist vorwiegend durch das Volumen der zugänglichen Mikroporen bestimmt und nicht durch die innere Oberfläche. Typ-I Isothermen werden weiter in Typ-I(a) und Typ-I(b) untergliedert. Typ-I(a) beschreibt Materialien mit sehr kleinen Mikroporen (Durchmesser kleiner als 10 Å), während Typ-I(b) Isothermen bei Materialien mit einer breiteren Porengrößenverteilung und größeren Mikroporen sowie möglicherweise kleineren Mesoporen (kleiner als 25 Å) auftreten. Bei mikroporösen Verbindungen, die Typ-I-Adsorptionsisothermen aufweisen, gestaltet sich die Differenzierung zwischen Mikroporenfüllung, Monoschichtadsorption und Multischichtadsorption komplexer. Zudem verschiebt sich der Relativdruckbereich, der die Anforderungen der BET-Gleichung erfüllt, zu deutlich niedrigeren Drücken. Dies impliziert, dass die Anwendung der BET-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche bei Typ-I Isothermen lediglich als approximative Herangehensweise zu bewerten ist. Deshalb ist es wichtig, den gewählten Relativdruckbereich, der für die Analyse herangezogen wird, stets explizit zu spezifizieren. Bei der Bestimmung des Druckbereichs können auch Rouquerol-Plots herangezogen werden.^[27,86,88]



Abbildung 1.3: Klassifizierung der Physisorptionsisothermen nach IUPAC von Typ-I bis $${\rm Typ-VI}.^{[27]}$$

Typ-IV Isothermen treten bei mesoporösen Materialien auf und sind insbesondere für ihre Hystereseschleifen bekannt, die ein Indikator für Kapillarkondensation innerhalb der Mesoporen sind. Diese Isothermen zeigen unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionsprozesse, die aufgrund der physikalischen Gegebenheiten der Mesoporenstruktur zu unterschiedlichen Mechanismen der Gasanlagerung und -freisetzung führen. Typ-IV Isothermen sind in Typ-IV(a) und Typ-IV(b) unterteilt, wobei Typ-IV(a)-Isothermen vor allem bei Materialien mit großen inneren Oberflächen wie DUT-32^[89] oder MOF-210^[90] zu beobachten sind. Typ-IV(b) Isothermen hingegen beschreiben Materialien, bei denen weniger deutliche Hystereseerscheinungen auftreten, was auf eine weniger komplexe Porenstruktur hindeutet.

Durch die Anwendung dieser Methode können Rückschlüsse auf die Porosität der Materialien gezogen werden, was eine Einteilung in mikro-, meso- oder makroporöse Strukturen ermöglicht. Darüber hinaus erlaubt die weitere Auswertung der Isothermen die Bestimmung von Porenvolumen und Porengrößenverteilung sowie die Ermittlung der spezifischen Oberfläche.

1.1.4 Potenzielle und gegenwärtige Anwendungsgebiete

Metallorganische Gerüstverbindungen stellen aufgrund ihrer einzigartigen porösen Struktur und ihrer modularen Natur vielversprechende Materialien in der modernen Wissenschaft und Technologie dar. Die Fähigkeit, durch gezielte Auswahl von Metallzentren und organischen Linkern spezifische Eigenschaften zu erlangen, eröffnet ein breites Spektrum potenzieller Anwendungen, von der Umwelttechnik über die Energiewirtschaft bis hin zur Medizin.^[1,91]

Eines der Merkmale von MOFs ist ihre Kapazität zur Adsorption und Trennung von Gasen. Beispielsweise können MOFs effizient CO_2 ,^[92] CH_4 ^[93] oder H_2 ^[94] adsorbieren, was sie zu idealen Kandidaten für die Gasreinigung oder -trennung macht. MOF-74 etwa zeichnet sich durch eine hohe Adsorptionskapazität für Kohlenstoffdioxid aus und bietet somit Potenzial für CO₂-Abscheidung und -Speicherung in Kraftwerken und Industrieanlagen.^[95,96] Diese Eigenschaft ist besonders relevant für die Reduzierung von Treibhausgasemissionen.

Ihre Fähigkeit, Schadstoffe wie Schwermetalle^[97,98] oder organische Verbindungen^[99] zu adsorbieren, macht sie zudem nützlich für die Dekontaminierung von Luft und Wasser. Neben einer hohen Adsorptionskapazität für CO₂ sind je nach Anwendung hohe Selektivitäten bei der Adsorption aus Gasgemischen wie $CO_2/C_2H_2^{[100]}$ $CO_2/N_2^{[101]}$ oder $CH_4/N_2^{[102]}$ notwendig, wobei die Selektivität und Stabilität des Materials auch unter Einfluss von Feuchtigkeit und sauren Komponenten wie H₂S, NO_x oder SO_x erhalten bleiben muss.^[103,104] Das mit Aminomethyl funktionalisierte Mg-IRMOF-74-III-CH₂NH₂ zeigt unter diesen Bedingungen eine bemerkenswerte CO_2 -Kapazität von 3,2 mmol g⁻¹ bei Raumtemperatur und einem Druck von etwa 1 bar. Bei einem CO_2 -Volumenanteil von 16 % in N₂ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 % wurde eine Durchbruchszeit von 610 sg⁻¹ erreicht. Diese Zeit gibt an, wie lange es dauert, bis ein Gas, das durch ein MOF geleitet wird, die andere Seite des Materials erreicht oder "durchbricht", nachdem sie initial freigesetzt wurde.^[105]

Im Bereich der Energiespeicherung eröffnen MOFs neue Möglichkeiten und können als Elektrodenmaterialien in Batterien^[106] oder als Adsorptionsmaterialien in Gastanks^[107] dienen, um die Energiespeicherdichte zu erhöhen.

Ein Projekt der *BASF* in Kooperation mit *O. M. Yaghi* nutzt MOFs als Speichermaterial in Erdgasfahrzeugen, wobei nachgewiesen wurde, dass diese Materialien die Gaskapazität eines Tanks etwa verdoppeln können, während sie zyklenstabil über die Lebensdauer eines Fahrzeugs bleiben. Die breite Kommerzialisierung wird jedoch durch den vergleichsweise niedrigen Erdölpreis behindert.^[108]

Darüber hinaus können MOFs als Katalysatoren in chemischen Reaktionen dienen, indem sie durch die spezifische Auswahl von Metallzentren und Liganden die Katalyseaktivität und -selektivität beeinflussen.^[109] Ihre hohe spezifische Oberfläche bietet eine Vielzahl aktiver Stellen, was die Reaktionsgeschwindigkeit und -effizienz steigert.^[110] Ein Beispiel hierfür ist die Nutzung von MOFs in der oxidativen Kupplung von Aminen. Des Weiteren eignet sich das Zirkonium-basierte MOF UiO-66 zur Katalyse der Aldol-Kondensation^[111] oder oxidativen Desulfurierung von Kraftstoffen.^[112]

In der Medizin und Pharmazie bieten MOFs innovative Ansätze, beispielsweise als Träger für Wirkstoffe, um deren Wirksamkeit zu steigern und eine kontrollierte Freisetzung zu ermöglichen. Durch die Anpassung der Porengröße können MOFs für die gezielte Freisetzung spezifischer Medikamente optimiert werden.^[113,114] Ferner besteht das Potenzial, MOFs als Bildgebungsmittel oder als Träger für diese in der Diagnostik einzusetzen, um die Erkennung von Krankheiten zu verbessern.^[115]

Außerdem werden insbesondere Zr^{4+} - und Al^{3+} -basierte MOFs hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Gewinnung von Trinkwasser aus der Luft untersucht. Weltweit befinden sich stets $50\,000\,\mathrm{km}^3$ Wasser in der Atmosphäre, dennoch leiden 20 % der Weltbevölkerung unter signifikanter Wasserknappheit.^[116,117] In einem praxisnahen Versuch in der Mojave-Wüste konnte das auf Al^{3+} basierende MOF-303 nachts Wasser adsorbieren, das tagsüber unter Sonneneinstrahlung wieder freigesetzt wurde, wobei täglich etwa 0,71 Wasser pro Kilogramm MOF gewonnen wurden.^[118,119] Water Harvesting Inc. plant, marktreife Geräte zur Wassergewinnung aus der Umgebungsluft zu kommerzialisieren.^[120]

1 Einleitung

Die potenziellen Anwendungen von MOFs reichen weit über die grundlegenden Bereiche der Gasadsorption, Katalyse und Energiespeicherung hinaus und finden Eingang in spezialisierte und innovative Anwendungen, die maßgeblich zur Lösung spezifischer Probleme beitragen können. Hierfür werden im Folgenden einige Beispiele vorgestellt. Im Kontext der von der *Fujita*-Gruppe entwickelten *crystalline-sponge*-Methode^[121] werden Gastmoleküle in den Poren eines speziellen MOFs immobilisiert und orientiert. Es konnte gezeigt werden, dass nach der Positionierung des Analyten innerhalb des Kristalls dessen Struktur mittels herkömmlicher Röntgenkristallographie bestimmt werden konnte, ohne dass eine Kristallisation der Substanz selbst notwendig war. Diese Erkenntnis erweitert die Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenkristallographie, insbesondere bei Substanzen, die schwer zu kristallisieren sind. Nach der initialen Publikation im Jahr 2013 folgten mehrere Veröffentlichungen des Teams von *Fujita*, die verschiedene Anwendungen dieser Technologie vorstellten.^[122–125]

Ein weiterer wichtiger Aspekt der *crystalline-sponge*-Methode ist die Möglichkeit, Strukturbestimmungen mit äußerst geringen Substanzmengen durchzuführen. So gelang es dem Forschungsteam, die Struktur eines Naturstoffes mit nur 0,1 µg der Substanz zu bestimmen, was die Anwendbarkeit dieser Technik auch für Proben von geringer Verfügbarkeit demonstriert.^[121] Eine Kooperation zwischen *Rigaku* und *Merck KGaA* zielt derzeit auf die Kommerzialisierung gebrauchsfertiger *crystalline sponges* ab.^[126] Dies unterstreicht die Relevanz dieser Methodik sowohl in der wissenschaftlichen als auch in der industriellen Forschung.

Ein weiteres Beispiel für die praktische Nutzung von MOFs ist die Arbeit der Firma *Tru-Pick*, ein Startup der *Queen's University Belfast*.^[127] Seit 2014 vertreibt das Unternehmen ein MOF, das 1-Methylcyclopropen (1-MCP) zunächst aufnimmt und anschließend kontrolliert wieder freisetzt. Diese besondere Eigenschaft wird beim Transport von Früchten genutzt, um die Alterung zu verlangsamen. 1-MCP wirkt als Inhibitor für die Produktion von Ethylen, das den Reifeprozess von Früchten sonst beschleunigt. Durch die langsame Freisetzung von 1-MCP können Früchte länger frisch gehalten und die Qualität während des Transports sowie der Lagerung erheblich verbessert werden.

Darüber hinaus bietet *MOFapps* Lösungen für die Adsorption toxischer Gase an. Ein Beispiel hierfür ist UiO-66-COOH, das herkömmliche Gasmaskenfiltermaterialien in Bezug auf die Ammoniak-Adsorptionskapazität übertrifft.^[128]

1 Einleitung

Auf einen weiteren Bereich hat sich *MOFgen* spezialisiert, die an der Entwicklung von MOF-Beschichtungen für medizinische Anwendungen arbeiten.^[129] Hierbei löst die Exposition mit Wasser die Freisetzung medizinisch wirksamer Substanzen aus dem MOF aus. Eine initiale Freisetzung von Stickstoffmonoxid (NO) könnte zur Bekämpfung einer bestehenden Infektion genutzt werden, gefolgt von einer kontrollierten Freisetzung weiterer Wirkstoffe zur Prävention einer Reinfektion.

Ein weiteres Beispiel für die spezialisierte Anwendung von MOFs findet sich in der Halbleiterindustrie, wo die Speicherung von toxischen Gasen wie Arsin (AsH₃), Phosphin (PH₃) oder Bortrifluorid (BF₃) eine herausfordernde Aufgabe darstellt. Diese Gase finden unter anderem Verwendung zur Dotierung von Siliziumchips. Im Jahr 2016 präsentierte *NuMat Technologies* mit *ION-X* einen Gaszylinder, der ein MOF enthält, welches in der Lage ist, diese Gase zu speichern.^[130,131] Das innovative Design von *ION-X* trägt zur Erhöhung der Sicherheit bei, indem es ermöglicht, Gase, die üblicherweise in mit Inertgas verdünnten Druckgasflaschen gelagert werden, durch das Anlegen eines Vakuums sicher aus dem Zylinder zu entnehmen. In solchen spezialisierten Anwendungen sind die teilweise hohen Herstellungskosten oder der zeitliche Aufwand für die Synthese der MOFs von untergeordneter Bedeutung, da der Sicherheitsaspekt überwiegt. Die Verwendung von MOFs kann die Drücke in den Gasflaschen reduzieren und das Risiko von Gefährdungen, beispielsweise bei Lecks, minimieren.

Diese Beispiele zeigen, wie MOFs innovative Lösungen in Nischenmärkten ermöglichen und dabei signifikante Vorteile gegenüber traditionellen Methoden bieten. MOFs haben das Potenzial, in vielen Industriezweigen einen signifikanten Einfluss zu haben und tragen damit zu einer nachhaltigeren Zukunft bei. Die kontinuierliche Forschung und Entwicklung in diesem Bereich verspricht weitere spannende Durchbrüche und Anwendungen, die das Potenzial dieser vielseitigen Materialklasse weiter ausschöpfen werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Uran-MOFs und Koordinationspolymere

In der chemischen Forschung und Entwicklung von Metallorganischen Gerüstverbindungen nimmt die Verwendung von Übergangsmetallen der d- und 4f-Elemente eine zentrale Rolle ein. Die Einbindung von Metallen wie die 5f-Elemente eröffnet aufgrund ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften neue Perspektiven und sind deshalb für die Verwendung als Metallknoten in MOFs besonders interessant. Ein herausragendes Merkmal dieser Elemente ist ihre Fähigkeit zur Ausbildung diverser Oxidationszustände.^[132,133]

Ein Vertreter der 5f-Elemente ist Uran, welches zur Gruppe der Actinoide gehört und zu den schwersten natürlichen Elementen auf der Erde zählt mit einer Atommasse von 238,03 g/mol.^[134] Die Entdeckung des Urans erfolgte im Jahr 1789 durch M. H. *Klaproth*, der es aus dem Mineral Pechblende in Form von Urandioxid isolieren konnte. Im Verlauf des 20. Jahrhunderts wurde Uran sowohl für produktive Anwendungen wie in der Kernkraft als auch für militärische Zwecke im Rahmen des Manhattan-Projekts umfassend erforscht.^[135]

Uran ist in den Oxidationsstufen +I,^[136] +II,^[137] +III,^[138] +IV,^[139] +V^[140] und +VI^[141] bekannt und bietet somit ein breites Spektrum für die Modifizierung von Metallorganischen Gerüstverbindungen. Die stabilste Oxidationsstufe von Uran ist +VI. In dieser Oxidationsstufe bildet das entsprechende Uranylkation UO_2^{2+} den am häufigsten verwendeten Uranbaustein in Festkörperverbindungen.^[142] Das UO_2^{2+} -Ion nimmt eine annähernd lineare Geometrie an und wird in MOFs typischerweise von drei, vier, fünf oder sechs Liganden in der Äquatorialebene koordiniert. Aufgrund dieser strukturellen Eigenschaften führen die meisten Metallorganischen Uran(VI)-Gerüste zu zweidimensionalen Strukturen, was die Synthese dreidimensionaler Uran(VI)-MOFs zu einer anspruchsvollen Aufgabe macht.^[143,144]

2.1.1 Uran-MOF mit BDC-Linker

2016 publizierten Zhang et al. das MOF $[(UO_2)(BDC)(DMF)]$.^[145] Die Verbindung wurde durch Reaktion von Uranylnitrat-Hexahydrat, Terephthalsäure und konzentriertem Triethylamin in einer Mischung aus DMF und Wasser bei 140 °C erhalten. Diese in drei Dimensionen verknüpfte Struktur kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Uranatom wird von zwei axial positionierten Sauerstoffatomen der Uranyl-Gruppe und in der Äquatorialebene durch vier Carboxylat-Sauerstoffatome von vier unterschiedlichen Terephthalat-Liganden sowie von einem Sauerstoffatom des DMF-Moleküls koordiniert. Die pentagonal-bipyramidalen Uran-Polyeder werden von den Terephthalat-Linkern zu einem dreidimensionalen Gerüst mit großen Kanälen verknüpft (siehe Abbildung 2.1). Die DMF-Moleküle richten sich dabei in die Zentren der Kanäle aus.



Abbildung 2.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [(UO₂)(BDC)(DMF)] entlang der kristallographischen b-Achse mit koordinierenden DMF-Molekülen (links) und ohne (rechts); Farbcode: Uran (hellgrau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (dunkelgrau), Stickstoff (blau), Wasserstoff (grau).

2.1.2 Uran-Koordinationspolymere mit BTC-Linkern

2004 publizierten *Borkowski et al.* die Synthese und Struktur eines neuartigen uranylhaltigen Koordinationspolymers $[UO_2(C_9H_4O_6)(H_2O)] \cdot H_2O$, das durch die Reaktion von Uranylnitrat-Hexahydrat mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (H₃-BTC) synthetisiert wurde.^[146] Die Struktur dieses Materials wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht und zeichnet sich durch zweidimensionale Schichten aus, die durch die spezifische Verknüpfung der Uranylzentren und Trimesatliganden entstehen (siehe Abbildung 2.2). Das Uran(VI)-Kation in der beschriebenen Verbindung ist von sieben Sauerstoffatomen umgeben und weist eine pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf.



Abbildung 2.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [UO₂(HBTC)(H₂O)]; Farbcode: Uran (hellgrau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (dunkelgrau), Wasserstoff (grau).

Zwei dieser Sauerstoffatome sind die Uranyl-Sauerstoffatome, vier stammen von den Carboxylatgruppen dreier unterschiedlicher Trimesate, und das siebte Sauerstoffatom ist Teil eines koordinierten Wassermoleküls. Diese Anordnung ermöglicht die Ausbildung von Ketten entlang der kristallographischen *c*-Achse durch die Verbindung der Uranylzentren über die Carboxylatgruppen.

Im Jahr 2020 wurde von *Dai et al.* die Synthese eines neuartigen Koordinationspolymers publiziert, welches durch die Reaktion von Trimesinsäure, Uranylnitrat-Hexahydrat und 4,4'-Bipyridin erhalten wurde.



Abbildung 2.3: Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von $[(UO_2)(BTC)](H_2BPY)_{0.5} \cdot 4H_2O$ mit Kationen zwischen den Schichten (links) und ohne (rechts) entlang der kristallographischen b-Achse; Farbcode: Uran (hellgrau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (dunkelgrau), Stickstoff (blau), Wasserstoff (grau).

Die Struktur kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit der Zusammensetzung $[(UO_2)(BTC)](H_2BPY)_{0.5} \cdot 4H_2O.^{[143]}$ Diese Verbindung zeichnet sich durch anionische Schichten aus, wobei protonierte 4,4'-Bipyridin-Kationen zwischen den Schichten für den Ladungsausgleich sorgen (siehe Abbildung 2.3). Die Schichten haben einen Abstand von etwa 5 Å.

2.1.3 Uran-MOFs und Koordinationspolymere mit BTB-Linkern

2015 gelang es Wang et al.,^[147] die Verbindung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)]\cdot DMF\cdot 6,5H_2O$ durch die Reaktion von Uranylnitrat-Hexahydrat mit Benzoltribenzoesäure (H₃-BTB) zu synthetisieren. Diese Substanz kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_121$. Innerhalb dieser Struktur wird jede Uranyleinheit durch zusätzliche sechs Sauerstoffatome koordiniert, die von drei Carboxylatgruppen stammen. Diese Koordinationseinheiten bilden die Secondary Building Units (SBUs), welche durch BTB³⁻-Linker zu einer zweidimensionalen Netzwerkstruktur verknüpft werden (siehe Abbildung 2.4).



Abbildung 2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)]\cdot DMF\cdot 6,5H_2O$, entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die nicht koordinierenden Kationen werden nicht gezeigt. Farbcode: Uran (hellgrau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (dunkelgrau), Wasserstoff (grau).

Die resultierende Struktur zeichnet sich durch sechsgliedrige Ringfenster aus, deren Dimensionen unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien 15 Å × 15 Å betragen. Hier führen π - π -Wechselwirkungen zwischen den Netzwerkschichten zu einer versetzten Anordnung, die die Ausbildung von durchgängigen Kanälen verhindert.

Des Weiteren publizierten Farha et al. 2017 das MOF NU-1301, welches aus Uranylnitrat-Hexahydrat und der am inneren Ring methylierten Benzoltribenzoesäure (H₃-BTB) synthetisiert wurde.^[148] Die Struktur kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Die Elementarzelle dieser Verbindung hat eine Kantenlänge von 173,3 Å und enthält 816 Uran-Knoten sowie 816 Me-BTB³⁻-Linker und hat ein Volumen von 5 201 096 Å³. Dies stellt die bisher größte Elementarzelle für nichtbiologische Verbindungen dar. Ein entscheidender Faktor für die Ausbildung dieser Struktur ist die Methylierung des Linkers, wodurch sich die Benzoatgruppen des Linkers orthogonal zum inneren Ring anordnen. Die Hohlräume in NU-1301 weisen einen Durchmesser von jeweils 50 Å und 62 Å auf, was zu einem MOF mit der bisher niedrigsten Dichte führt.

2.2 Anionische MOFs

Im Bereich der porösen Materialien hat sich die Klasse der ionischen Metallorganischen Gerüstverbindungen (iMOFs) als bedeutend für die Entfernung von Schwermetallen,^[149] Oxoanionen^[150] oder von Radionukliden^[151] herausgestellt. Innerhalb dieser Klasse haben insbesondere die anionischen MOFs aufgrund ihrer strukturellen Besonderheiten und Funktionalitäten erhebliche Aufmerksamkeit erlangt. Diese anionischen Gerüste enthalten unkoordinierte Gegenkationen, die für den Ladungsausgleich sorgen, aber auch entscheidende Wechselwirkungen mit eintretenden Gastmolekülen ermöglichen.

Die Synthese von anionischen MOFs erfordert präzise und kontrollierte Bedingungen, insbesondere bei der Hydrolyse spezifischer organischer Lösungsmittel unter solvothermalen Bedingungen, die zur Bildung der gewünschten anionischen Strukturen beitragen können. Die Verwendung von Lösungsmitteln wie N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMA) und N,N-Diethylformamid (DEF) kann unter sauren Bedingungen zur Bildung von (CH₃)₂NH₂⁺- oder (C₂H₅)₂NH₂⁺-Kationen führen, die als Gegenionen innerhalb der Struktur dienen.^[152] Darüber hinaus haben Studien gezeigt, dass die Einführung von SBUs mit spezifischen Ladungseigenschaften wie Uranyleinheiten,^[153,154] die Darstellung von MOFs mit anionischen Gerüsten begünstigt. Diese SBUs können gezielt eingeführt werden, um die Ladungscharakteristika des gesamten Gerüsts zu steuern.^[155]

2.2.1 U-MOFs als Kationenaustauscher

Die Fähigkeit von MOFs als Kationentauscher hängt von mehreren Faktoren ab, darunter die der Porenstruktur, der Struktur der Liganden, der Ladung und Größe der Kationen sowie der Lösungsbedingungen wie pH-Wert und Ionenstärke.^[156,157] Die Porengröße beeinflusst die Zugänglichkeit der aktiven Stellen im MOF-Gerüst für die Ionen in der Lösung.^[153]

Obwohl MOFs vielversprechende Kationentauscher^[157] sind, gibt es noch einige Herausforderungen zu bewältigen. Die Stabilität von MOFs in wässrigen Umgebungen und ihre Skalierbarkeit für technische Anwendungen sind wichtige Aspekte, die weiter untersucht werden müssen.

 $^{137}\mathrm{Cs}$ als radioaktives Spaltprodukt der Kernspaltung von $^{235}\mathrm{U}$ in Kernreaktoren und - waffen, stellt aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und seiner kurzen bis mittleren
Halbwertszeit ($t_{1/2} = 30,17$ Jahre) eines der problematischsten Radionuklide in der Natur dar. Die Entfernung von ¹³⁷Cs aus wässrigen Lösungen, wie beispielsweise Meerwasser, stellt eine große Herausforderung dar.^[158–160]

Wang et al. veröffentlichten 2015 zwei Verbindungen, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Kationentauscher untersucht wurden.^[147] Es wurde eine hohe Kapazität für den Ionenaustausch der Dimethylammonium-Kationen durch Cs^+ demonstriert. Bei der Untersuchung mit einer Cs^+ -Konzentration von 500 ppm konnten fast 100 % der ursprünglich im Gerüst vorhandenen $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen schnell durch Cs^+ -Ionen ersetzt werden. Die Fähigkeit des Gerüsts, Cäsium selektiv aus Lösungen zu entfernen, wurde weiterhin durch Tests bestätigt, bei denen die Cs^+ -Aufnahme auch in Gegenwart konkurrierender Ionen wie Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ hoch blieb.

Des Weiteren publizierten *Jing Ai et al.* 2018 poröse anionische Uranyl-MOFs, die für die effiziente Adsorption von Cs⁺-Ionen aus wässrigen Lösungen konzipiert wurden.^[161] Diese Verbindungen, die durch die Kombination eines vierwertigen Carboxylatliganden mit einem Uranyl-Präkursor synthetisiert wurden, zeigen eine bemerkenswerte Strukturvielfalt und Leistungsfähigkeit in der Entfernung von radioaktivem Cäsium aus Abfallprodukten der Kernenergiegewinnung.

3 Zielsetzung

Die vorliegende Forschungsarbeit widmet sich der bisher vergleichsweise wenig erforschten Thematik von Uran als Metall-Kation in Koordinationspolymeren und Metallorganischen Gerüstverbindungen. Dabei zeigen Uranyl-MOFs interessante Eigenschaften wie die Bildung anionischer Gerüste.^[133,153,161] Im Zentrum dieser Arbeit steht die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen unter Verwendung von sowohl neuartigen als auch bereits etablierten Linker-Molekülen aus dem Arbeitskreis *Ruschewitz*. Durch die Modifizierung dieser Linker durch Substituenten wie Fluor oder -NH₂ wird angestrebt, die Auswirkungen des -I-Effekts und des +M-Effekts auf die physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften der Koordinationspolymere und MOFs zu erforschen. Ferner wird der IRMOF-Ansatz^[41] angewandt, um strukturell ähnliche, jedoch funktional unterschiedliche Verbindungen darzustellen. Dabei werden die bekannten Tricarboxylat-Linker in Abbildung 3.1 sowie neue substituerte Analoga genutzt, um isostrukturelle MOFs darzustellen. Einen weiteren Schwerpunkt bilden Synthesen mit fluorierten Diund Tetracarboxylat-Linkern.



Abbildung 3.1: Beispiele für Linkermoleküle, die sich in ihrer Länge unterscheiden. Von links nach rechts: H₃-BTC, H₃-BTB und H₃-BBC.

Einer Optimierung verschiedener Synthesewege wie Solvothermal- und Evaporations-Methoden unter Variation der Reaktionsparameter kommt dabei eine zentrale Rolle bei der Züchtung von Einkristallen zu. Die umfassende Untersuchung der so erhaltenen Strukturen erfolgt mittels Einkristallstrukturanalyse, um tiefere Einblicke in den strukturellen Aufbau zu erhalten. Insbesondere der Einfluss der Substituenten auf M–O-Abstände und Torsionswinkel steht im Fokus. Zusätzlich gilt es, einen Vergleich zwischen den Verbindungen und deren modifizierten Derivaten durchzuführen. Aus diesen neuen Systemen sollen Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschaft-Beziehung erfolgen. Ein besonderes Augenmerk liegt auch auf dem Einfluss der Substituenten auf die thermische Stabilität und die Sorptionseigenschaften, da bisherige Studien hierzu teils widersprüchliche Ergebnisse liefern.^[56,61,162,163] Vor diesem Hintergrund wird die Notwendigkeit deutlich, mehr isostrukturelle MOFs zu synthetisieren, um diese genauer zu charakterisieren und zu verstehen.

Darüber hinaus sollen die synthetisierten Verbindungen hinsichtlich ihrer Ionenaustauscherfähigkeiten untersucht werden, insbesondere für die Entfernung von radioaktivem $^{137}Cs^+$ aus wässriger Lösung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Linkersynthesen

In diesem Kapitel werden die Synthesen der Linker näher erläutert, welche anschließend für die Darstellung von Koordinationspolymeren und MOFs eingesetzt wurden. In Abbildung 4.1 sind alle in dieser Arbeit synthetisierten Linkermoleküle dargestellt.



Abbildung 4.1: Übersicht der Linkermoleküle, die für die Synthese von MOFs und Koordinationspolymeren in dieser Arbeit verwendet wurden. Farbcode: literaturbekannt (schwarz), Synthese wurde optimiert (blau), in dieser Arbeit erstmalig synthetisiert (rot).

4.1.1 Darstellung von H₄-4-*mF*-BPTC und H₄-4,4'-*dF*-BPTC

Im Rahmen der Doktorarbeit von *C. Stastny*^[162] konnten die mono- und difluorierten Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarbonsäuren (H₄-4-mF-BPTC und H₄-4,4'-dF-BPTC) erfolgreich dargestellt werden. Die Synthesen erfolgen im ersten Schritt über eine Suzuki-Kupplungsreaktion, gefolgt von einer Oxidation zur Carbonsäure (Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Reaktionsschema der Synthesen von H_4 -4-mF-BPTC und H_4 -4,4'-dF-BPTC.

Die Charakterisierung der Produkte aus den Synthesen erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Die Analyse der Spektren ergab, dass beide Linker erfolgreich phasenrein synthetisiert werden konnten (vgl. ab S. 167).

4.1.2 Darstellung von H₂-4F-BDB

Zu der Verbindung 1,3,4,5-Tetrafluor-2,6-di(4-carboxyphenyl)benzol (H₂-4F-BDB) wurden in der Literatur keine Einträge gefunden. Die Synthese erfolgte in drei Schritten. Im ersten Schritt wurde die Iodierung von 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol zur Gewinnung der Verbindung 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol durchgeführt (Abbildung 4.3). Die Synthese der Verbindung ist in der Literatur bekannt.^[164] Jedoch wurde sich dafür entschieden, die in der Arbeitsgruppe *Ruschewitz* bereits etablierte Iodierung für 1,3,5-Trifluoro-2,4,6triiodobenzol^[165] auch für die Synthese von 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol durchzuführen (Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3: Reaktionsschema der Synthese von 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol.

Nachdem das Produkt säulenchromatographisch über Cyclohexan aufgereinigt wurde, zeigte die anschließende NMR-Analyse keine detektierbaren Nebenprodukte. Die Verbindung konnte somit auch erfolgreich über eine andere Syntheseroute mit einer Ausbeute von 88 % hergestellt werden (vgl. S. 187).

Darauf folgte eine palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplungsreaktion (Abbildung 4.4) mit 4-Formylphenylboronsäure.



Abbildung 4.4: Reaktionsschema der Synthese von H_2 -4*F*-BDB.

Durch anschließende Oxidation mit KMnO_4 (Abbildung 4.4) konnte der Linker H₂-4*F*-BDB mit einer Ausbeute von 44 % über alle drei Schritte dargestellt werden. In den NMR-Spektren des Produkts konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden (siehe S. 188 ff.).

Um die Temperaturbeständigkeit des neuen Linkers zu analysieren, wurde eine DSC/TG-Messung durchgeführt (Abbildung 4.5). In der TG-Kurve ist ein Massenverlust von 84% ab 250 °C festzustellen, begleitet von einem endothermen Signal in der DSC-Kurve. Daraus lässt sich schließen, dass H₂-4F-BDB unter Schutzgasatmosphäre bis zu einer Temperatur von 250 °C stabil ist.



Abbildung 4.5: DSC/TG-Analyse der Verbindung H_2 -4*F*-BDB.

4.1.3 Darstellung von [K(H₂mF-BTC)] und [K(H₂dF-BTC)]

 $[K(H_2mF-BTC)]$ und $[K(H_2dF-BTC)]$ wurden analog zur literaturbekannten Synthese hergestellt.^[166,167] Abbildung 4.6 zeigt den Syntheseweg von *R. Lamann* und *J. Krautwurst* der beiden Kaliumsalze.



Abbildung 4.6: Reaktionsschema der Synthese von $[K(H_2mF-BTC)]$ und $[K(H_2dF-BTC)]$.

Dabei konnten $[K(H_2mF-BTC)]$ sowie $[K(H_2dF-BTC)]$ aus den kommerziell erhältlichen Verbindungen 2-Fluormesitylen bzw. 2,4-Difluormesitylen hergestellt werden. Die NMR-Spektren und Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte bestätigen, dass diese phasenrein hergestellt werden konnten (siehe S. 163 f.).

4.1.4 Darstellung von H₃-NH₂-BTC

Die Synthese von H₃-NH₂-BTC wurde gemäß den in der Literatur von *Rubin et al.* beschriebenen Vorgaben durchgeführt.^[168] Die Synthese erfolgte in zwei Schritten (Abbildung 4.7). Zunächst erfolgte die Schützung der Aminogruppe, gefolgt von der Oxidation der Methylgruppen mittels Kaliumpermanganat.



Abbildung 4.7: Reaktionsschema der Synthese von H₃-NH₂-BTC.

Die Charakterisierung des Produkts wurde mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt, wobei keine Verunreinigungen oder Nebenprodukte festgestellt werden konnten (siehe S. 166 f.).

4.1.5 Darstellung fluorierter H₃-BTB-Linker

4.1.5.1 H₃-3F(i)-BTB

Die Verbindung 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol (H_3 -3F(i)-BTB) wurde im Rahmen der Doktorarbeit von *C. Stastny* synthetisiert.^[162] Die Darstellung erfolgte analog zu ihrer Synthesevorschrift, welche in Abbildung 4.8 dargestellt ist.



Abbildung 4.8: Reaktionsschema der Synthese von H_3 -3F(i)-BTB.

In der Arbeit von *C. Stastny* wurde das als Zwischenprodukt erhaltene Aldehyd säulenchromatographisch aufgereinigt. In dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass das gewünschte Zwischenprodukt nach der Reaktion durch die Zugabe von Wasser ausfällt. Waschen des Zwischenprodukts mit einer kalten Lösung aus Dioxan/H₂O (5:1) entfernte alle Nebenprodukte, was mittels NMR-Spektroskopie bestätigt wurde (siehe Anhang, S. 216 ff.). Dies verkürzt die Aufarbeitung der Reaktion. Zusätzlich konnte so auch die Ausbeute von $80 \%^{[162]}$ auf 96 % erhöht werden. Durch die Optimierung dieses Schritts wurde eine Ausbeute über alle drei Synthesestufen von 83 % erreicht (siehe S. 171 ff.).

4.1.5.2 H₃-3F(o)-BTB und H₃-6F(o)-BTB

Die beiden Verbindungen 1,3,5-Tris(3-fluoro-4-benzoyl) benzol und 1,3,5-Tris(3,5-difluoro-4-benzoyl) benzol wurden bereits von Zhang et al. 2015 publiziert.^[169] Die Synthese der beiden Linker wurde hier über die Herstellung des Esters als Zwischenprodukt verfolgt, wobei eine Ausbeute über alle Syntheseschritte von 44 % bzw. 55 % erreicht werden konnte. Smaldone et al. veröffentlichten 2017 ein Verfahren für die Synthese des 3F(o)-BTB-Aldehyds mit einer Ausbeute von 54 %.^[170] Da H₃-3F(i)-BTB erfolgreich über die Oxidation des Aldehyds synthetisiert werden konnte und in der Publikation eine analoge Synthese für das 3F(o)-BTB-Aldehyd gezeigt wird, wurde diese Syntheseroute verfolgt. In H₃-3F(o)-BTB und H₃-6F(o)-BTB befinden sich die Fluorsubstituenten im Vergleich zu H₃-3F(i)-BTB an der 4-Formylboronsäure. Deshalb wurde für die Kreuzkupplungsreaktion entschieden, die Polarität der Suzuki-Kupplung entsprechend zu ändern (Abbildung 4.9). Durch diese Anpassung der Reaktion konnte eine Ausbeute von 99 % für das 3F(o)-BTBund 94 % für das 6F(o)-BTB-Aldehyd erzielt werden.



Abbildung 4.9: Reaktionsschema der Synthese von H_3 -3F(o)-BTB und H_3 -6F(o)-BTB.

Die anschließende Oxidation wurde über denselben Weg wie für die Synthese von H₃-3F(i)-BTB verfolgt. Die Produkte aus den Synthesen wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Analyse der Spektren ergab, dass beide Linker phasenrein synthetisiert werden konnten (siehe S. 174 ff.). Zudem wurde eine Ausbeute über alle drei Schritte von 76 % für H₃-3F(o)-BTB ermittelt, welche deutlich über dem in der Literatur gefunden Wert (Lit: 44 %)^[169] liegt. Die Ausbeute für H₃-6F(o)-BTB beträgt 59 % (Lit: 54 %),^[169] was in etwa dem Literaturwert entspricht.

4.1.5.3 Vergleich der thermischen Stabilität fluorierter BTB-Linker

Um weitere Einblicke in die Stabilität fluorierter H₃-BTB-Linker zu gewinnen, wurden DSC/TG-Messungen der Produkte durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt die TG-Kurven

der beiden Verbindungen H₃-3F(o)-BTB und H₃-6F(o)-BTB. Die thermische Stabilität von H₃-3F(i)-BTB wurde bereits in der Masterarbeit^[171] von S. S. Sebastian analysiert.



Abbildung 4.10: TG-Analyse der Verbindungen H_3 -3F(o)-BTB und H_3 -6F(o)-BTB.

In der TG-Kurve von H_3 -6F(o)-BTB ist ab 250 °C ein Massenverlust von 72 % zu erkennen, wohingegen H_3 -3F(o)-BTB erst ab einer Temperatur von 285 °C einen Massenverlust zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass die höhere Fluorierung einen negativen Einfluss auf die thermische Stabilität unter inerten Bedingungen hervorruft. Durch den negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) der Fluor-Substituenten wird die C-C-Bindung zwischen den Carboxylatgruppen und dem Phenylring geschwächt, wodurch die Decarboxylierung der Verbindung schon bei niedrigerer Temperatur einsetzen kann.

4.1.6 Darstellung von H₃-BBC und H₃-3F(o)-BBC

Die Synthese der Verbindung 4,4',4"-(Benzol-1,3,5-triyl-tris(benzol-4,1-diyl))tribenzoesäure (H₃-BBC) ist in der Literatur bereits beschrieben, jedoch wird hier ebenfalls die Esterroute verfolgt.^[172] Für H₃-3F(o)-BBC wurden keine Einträge in der Literatur gefunden. Die Synthese wurde wie zuvor für die BTB-Linker modifiziert und die Aldehyde ausgehend von 4-Formylphenylboronsäure bzw. 3-Fluor-4-formylphenylboronsäure hergestellt, welche anschließend zur Carbonsäure oxidiert wurden (Abbildung 4.11).



Abbildung 4.11: Reaktionsschema der Synthese von H₃-BBC und H₃-3F(o)-BBC.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, wobei alle Signale den jeweiligen Verbindungen zugeordnet werden konnten. H₃-BBC konnte mit einer Ausbeute von 22 % über alle Syntheseschritte erhalten werden. Für H₃-3F(o)-BBC beträgt die Ausbeute 16 % (S. 179 f.). Es konnte somit H₃-3F(o)-BBC erstmalig dargestellt werden.

Da in der Literatur für H₃-BBC Ausbeuten von über 75 % beschrieben wurden, sollte diese Synthese analog zu der von *Rajwar et al.* publizierten Syntheseroute^[173] in Zukunft für beide Verbindungen wiederholt werden.

Die beiden Verbindungen H₃-BBC und H₃-3F(o)-BBC wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität analysiert. Die TG-Kurven sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Hier

ist zu erkennen, dass H₃-BBC einen Massenverlust von 19 % bei einer Temperatur von $250 \,^{\circ}$ C zeigt. Darauf folgt ein weiterer Massenverlust von $26 \,\%$ bei $470 \,^{\circ}$ C.

Für H₃-3F(o)-BTB ist in der TG-Kurve ein Massenverlust von 18 % ab 215 °C gefolgt von einem weiteren mit 29 % ab 420 °C zu erkennen.

Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität der Verbindungen H₃-BBC und H₃-3F(o)-BBC konnte somit beobachtet werden, dass die unfluorierte Verbindung thermisch stabiler ist als die fluorierte.



Abbildung 4.12: TG-Analyse der Verbindungen H_3 -BBC (blau) und H_3 -3F-BBC (rot).

In den folgenden Kapiteln werden die Umsetzungen der hier dargestellten Linker mit Uransalzen in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Variation der Synthesebedingungen beschrieben.

4.2 [(UO₂)₂(4-*mF*-BPTC)(DMA)₃] (1) und [(UO₂)₂(4,4'-*dF*-BPTC)(DMA)₃] (2)

Im Zuge der im Vorfeld dieser Dissertation durchgeführten Masterarbeit^[174] gelang die Synthese von Einkristallen der Verbindung [(UO₂)₂(4-*mF*-BPTC)(DMA)₃] (**1**). In der asymmetrischen Einheit (*asymmetric Unit*, ASU) sind zwei kristallographisch unterschiedliche UO_2^{2+} -Einheiten, ein Linker-Anion und drei koordinierende DMA-Mole-külen vorhanden (siehe Abbildung 4.13).



Abbildung 4.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [(UO₂)₂(4-mF-BPTC)(DMA)₃]
(1). Die Koordinationsumgebungen von U1 und U2 sind als hellblaue Polyeder dargestellt. Die Fluoratome sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Im Verlauf dieser Doktorarbeit wurden weitere Synthesen mit dem H₂-4,4'-dF-BPTC-Linker durchgeführt, um auch die difluorierte Verbindung phasenrein herzustellen. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde nachgewiesen, dass auch die difluorierte Verbindung $[(UO_2)_2(4,4'-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2) als Pulver phasenrein erhalten werden konnte (siehe Abbildung 4.14).



Abbildung 4.14: Röntgenpulverdiffraktogramme von $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) und $[(UO_2)_2(4,4'-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2) (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) dargestellt.

Des Weiteren wurden DSC/TG-Messungen durchgeführt, um die thermischen Eigenschaften der Verbindungen zu untersuchen. Die Ergebnisse der TG-Messungen sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Beide Verbindungen sind bis $250 \,^{\circ}$ C in einer inerten Atmosphäre stabil. Ein geringer Massenverlust von 1-2% bis $250 \,^{\circ}$ C ist auf die Freisetzung von an der Oberfläche adsorbierten Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen. Oberhalb von $300 \,^{\circ}$ C ist für beide Verbindungen ein zunehmender Massenverlust festzustellen, der von sehr breiten endothermen Signalen in den jeweiligen DSC-Kurven begleitet wird (siehe Anhang, Abb. 8.39, S. 230). Der Massenverlust verlangsamt sich bei ca. 400 $^{\circ}$ C. Für die Freisetzung von drei DMA-Molekülen wird ein Massenverlust von 22,8% für 1 und 22,5% für 2 berechnet. Diese Werte werden unterhalb von $400 \,^{\circ}$ C erreicht, was darauf hindeutet, dass sich die Freisetzung von DMA mit einer beginnenden Zersetzung der Verbindung überschneidet. Um zu überprüfen, ob die Zersetzung der Verbindungen bei 1000 °C vollständig ist, wurde der nach der Messung erhaltene Rückstand mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die resultierenden Diffraktogramme zeigen breite Reflexe, sodass sich eine eindeutige Zuordnung zu einer der vielen möglichen Uranoxidphasen als schwierig erwies. Die beste Übereinstimmung wurde für UO₂ und U₄O₉ gefunden (siehe Anhang, Abb. 8.41, S. 231). Für die Bildung von UO₂ wird eine Restmasse von 47,1 % (für 1; 47,8 % für U₄O₉) und 46,4 % (für 2; 47,1 % für U₄O₉) berechnet, was deutlich unter den nach Heizen auf 1000 °C erhaltenen Werten liegt. Offensichtlich ist also bei 1000 °C noch ein amorpher Anteil an Zersetzungsprodukten vorhanden.



Abbildung 4.15: DSC/TG-Analyse der Verbindungen $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) und $[(UO_2)_2(4,4'-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2).

Wie in Abbildung 4.15 zu sehen ist, setzt die difluorierte Verbindung 2 bei niedrigeren Temperaturen etwas schneller DMA frei als die monofluorierte. Außerdem deutet die bei 1000 °C erhaltene geringere Restmasse der difluorierten Verbindung auf eine geringere thermische Stabilität hin. Letzteres ist gut nachvollziehbar, da die elektronenziehenden Fluorsubstituenten die C(Carboxylat)–C(Phenyl)-Bindung schwächen und die Decarboxylierung erleichtert wird. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen aus der Arbeitsgruppe *Ruschewitz.*^[62] Im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen steht jedoch die frühere Freisetzung von DMA bei niedrigeren Temperaturen für Verbindung 2, da Fluorsubstituenten in der Regel die Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit dem Gerüst verstärken.^[62,167]

Versuche, $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) und $[(UO_2)_2(4,4'-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2) zu aktivieren, um eine N₂-Sorptionsisotherme aufzuzeichnen, führten nur zu nicht signifikanten spezifischen Oberflächen. Die Schichten der beiden Verbindungen stapeln sehr dicht, weshalb eine Aktivierung nur durch Entfernen der koordinierenden DMA-Moleküle möglich wäre. Aus der DSC/TG-Analyse ging jedoch hervor, dass sich die Freisetzung von DMA und die beginnende Zersetzung des Materials überschneiden.

Die beiden verschiedenen Koordinationssphären um die $\mathrm{UO_2}^{2^+}$ -Einheiten (CN = 7 und 8) wurden mittels Raman- und Infrarot (IR)-Spektroskopie weiter untersucht. In Raman-Spektren dominiert in der Regel die symmetrische O \equiv U \equiv O-Streckschwingung, die bei 810–880 cm⁻¹ zu finden ist, während in IR-Spektren die asymmetrische O \equiv U \equiv O-Streckschwingung im Bereich von 915–960 cm⁻¹ mit Carboxylat-Liganden beobachtet wird. In Abbildung 4.16 sind die IR- und Raman-Spektren der beiden Verbindungen dargestellt. Die Frequenzen der asymmetrischen O \equiv U \equiv O-Streckschwingungen sind in den IR-Spektren deutlich sichtbar (Abbildung 4.16 (links)), werden aber offensichtlich nicht durch die Anzahl der Fluorsubstituenten des Linkers beeinflusst. Es werden jedoch zwei Signale bei 911/912 bzw. 929/928 cm⁻¹ gefunden. Dies spiegelt die beiden völlig unterschiedlichen UO₂-Koordinationssphären in beiden Verbindungen (vgl. Abbildung 4.13) und die zweizähnige Chelatkoordination der Carboxylatgruppen wider.



Abbildung 4.16: IR- (links) und Raman-Spektren (rechts) der Verbindungen 1 und 2.

Wie erwartet, wird das Raman-Spektrum von der symmetrischen $O\equiv U\equiv O$ -Streckschwingung dominiert, deren Frequenz auch fast unabhängig von der Fluorierung des Linkers ist. Bemerkenswert ist, dass in beiden Spektren nur eine einzige Bande zu finden ist. In der Literatur wurde gezeigt, dass diese Bande dekonvolviert werden kann, um Informationen über UO_2^{2+} -Gruppen mit unterschiedlichen Koordinationen zu gewinnen.^[175,176] Eine Dekonvolution der symmetrischen $O\equiv U\equiv O$ -Streckschwingung von $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ führt zu zwei Signalen bei 848 und 853 cm⁻¹. Sie liegen in dem Bereich, der für $[UO_2(CH_3COO)_3]$ -haltige Verbindungen gefunden wurde, die der Koordinationssphäre von U1 sehr ähnlich sind (vgl. Abbildung 4.16 (rechts)). Die unterschiedliche Koordinationssphäre von U2 führt jedoch zu einer sehr ähnlichen Frequenz, die nur um 5 cm⁻¹ verschoben ist. Eine eindeutige Zuordnung ist daher nicht möglich. Für $[(UO_2)_2(4-dF-BPTC)(DMA)_3]$ wurde eine sehr scharfe Bande bei 852 cm⁻¹ beobachtet, die nicht entfaltet werden konnte. Offensichtlich führen die unterschiedlichen Koordinationssphären um U1 und U2 also nicht zu signifikanten Verschiebungen ihrer symmetrischen $O\equiv U\equiv O$ -Streckschwingungen in den Raman-Spektren.

4.3 $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3)

In Kapitel 2.1.1 wurde die von Zhang et al. publizierte Synthese der Verbindung $[(UO_2)(BDC)(DMF)]^{[145]}$ beschrieben. Diese erfolgte ausgehend von Uranylnitrat-Hexahydrat, Terephthalsäure und konzentriertem Triethylamin in einem DMF/Wasser-Gemisch. Eine analoge Synthese unter Verwendung von H₂-4*F*-BDC bei einer Temperatur von 140 °C führte indes zu keinem Produkt. Auch die Durchführung der Reaktion bei niedrigeren Temperaturen resultierte nicht in der Bildung eines Produkts, die Edukte verblieben in Lösung. Infolgedessen wurde auf die Zugabe von Triethylamin verzichtet. Durch Anwendung einer isothermen Verdampfungsmethode konnten nach vier Tagen gelbe Kristalle gewonnen werden, die hinsichtlich Qualität und Größe für eine Untersuchung mittels Einkristalldiffraktometrie geeignet waren. Die Auswertung der Einkristallstrukturanalyse ergab die Zusammensetzung $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3). Diese Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z = 2. Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie Gütefaktoren ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Verbindung		$[\mathrm{UO}_2(4F\text{-}\mathrm{BDC})(\mathrm{DMF})_2(\mathrm{H}_2\mathrm{O})]$
Summenformel		$\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{16}\mathrm{F}_{4}\mathrm{N}_{2}\mathrm{O}_{9}\mathrm{U}$
Raumgruppe (Nr.), Z		$P\bar{1}$ (2), 2
Gitterparameter:	a (Å)	9,2591(4)
	b (Å)	10,9830(5)
	c (Å)	11,2111(7)
	α (°)	63,978(5)
	β (°)	67,288(5)
	γ (°)	77,281(4)
Zellvolumen (Å ³)		943,29(1)
Gütefaktoren		
	R_{int}	0,0611
	$R_1 (I_o > 2\sigma(I)/ \text{ alle Daten})$	0,0809/ $0,0923$
	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I)/ \text{ alle Daten})$	0,2093/ $0,2150$
	GooF	0,1044

Tabelle 4.1: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3).

Detaillierte Informationen wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter sind im Anhang, ab Seite 232, aufgeführt.

In Abbildung 4.17 wird die asymmetrische Einheit der untersuchten Verbindung dargestellt, bei der das Urankation (U1) von einer Koordinationssphäre aus sieben Sauerstoffatomen umgeben ist. Alle Atome der ASU besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 2i.

Die lineare Anordnung der Uranyl-Gruppe $(\mathrm{UO_2}^{2+})$ ist durch die axialen Sauerstoffatome O1 und O2 gekennzeichnet, die eine typische U–O-Bindungslänge von etwa 1,76 Å aufweisen. In der äquatorialen Ebene wird das Uranatom von einem Wassermolekül (O7) sowie von zwei Sauerstoffatomen (O3, O6) der Carboxylatgruppen des fluor-substituierten BDC-Linkers und zwei weiteren Sauerstoffatomen (O8 und O9) der zwei DMF-Moleküle umgeben.



Abbildung 4.17: Darstellung der Kristallstruktur von [UO₂(4F-BDC)(DMF)₂(H₂O)] (3) mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Die Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome der Carboxylatfunktionen liegen bei 2,389(12) Å für U1–O3 und 2,408(12) Å für U1–O6. Des Weiteren wird die Koordinationssphäre durch Sauerstoffatome aus den DMF-Molekülen ergänzt mit Bindungslängen zum Uranatom von 2,394(14) Å (U1–O9) und 2,366(13) Å (U1–O8). Das koordinierende Wassermolekül hat eine U1–O7-Bindungslänge von 2,461(13) Å. Diese Bindungslängen sind charakteristisch für koordinative Interaktionen mit Sauerstoffatomen von Carboxylatfunktionen und liegen innerhalb der erwarteten Spanne. Für das Uranatom ergibt sich somit eine verzerrte pentagonal-bipyramidale Koordinationsumgebung, was durch Berechnungen mit *Shape*^[177] (CShM: 1,792) bestätigt wurde.

In der Verbindung $[(UO_2)(BDC)(DMF)]^{[145]}$ weisen die Carboxylatgruppen des BDC^{2-} -Linkers Torsionswinkel von 12,196(4)° und 1,43(4)° auf. Die Fluorierung des Linkers in Verbindung **3** resultiert in einer vergrößerten Torsion der Carboxylatfunktionen, wobei sie sich stärker aus der planaren Ebene herausdrehen. Dementsprechend werden für den fluor-substituierten Linker in der Verbindung $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ deutlich größere Torsionswinkel von 41,397(2)° für O3–C7–O4 und 47,297(2)° für O5–C8–O6 verzeichnet.

Die beiden Carboxylatgruppen des 4F-BDC²⁻-Linkers koordinieren monodentat an das Uranatom U1. Diese Koordination ist analog zu der von Zhang et al. publizierten Verbindung [(UO₂)(BDC)(DMF)].^[145] Jedoch bilden sich in [UO₂(4F-BDC)(DMF)₂(H₂O)] (**3**) eindimensionale Ketten aus und kein dreidimensionales Gerüst. Diese eindimensionale Verknüpfung in der Kristallstruktur wird in Abbildung 4.18 veranschaulicht.



Abbildung 4.18: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [UO₂(4F-BDC)(DMF)₂(H₂O)] (**3**). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Die Kettenstruktur ist auf die Koordination von zwei DMF-Molekülen und einem Wassermolekül zurückzuführen, was eine Verknüpfung über den 4F-BDC-Linker lediglich in

einer räumlichen Richtung zulässt. Im Unterschied hierzu koordiniert in der Verbindung $[(UO_2)(BDC)(DMF)]$ nur ein einzelnes DMF-Molekül am Uranatom.

In Abbildung 4.19 dienen die gelben gestrichelten Linien dazu, spezifische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen verschiedenen Atomen in der Struktur zu kennzeichnen. Die Linien stellen die Wechselwirkungen dar, die zwischen den Wasserstoffatomen der DMF-Moleküle und den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen des Linkers sowie den Fluoratomen bestehen. Die Abstände liegen hier zwischen 2,739(6) Å und 3,398(11) Å.



Abbildung 4.19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [UO₂(4F-BDC)(DMF)₂(H₂O)] (**3**). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Die Kettenstruktur wird so gepackt, dass eine kompakte Struktur ohne potentielle Hohlräume entsteht, was die Verbindung in die Kategorie der Koordinationspolymere einordnet.

Verbindung **3** konnte nicht phasenrein isoliert werden (siehe Anhang, Abb. 8.42, S. 238). Infolgedessen war die Durchführung weiterführender analytischer Untersuchungen bezüglich der Stabilität oder anderer Eigenschaften nicht möglich.

4.4 $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4)

Bisher wurde der Einsatz des Linker 4F-BDB²⁻ in der Synthese von Koordinationspolymeren oder MOFs in der Literatur nicht beschrieben. Untersuchungen zur thermischen Stabilität des Linkers ergaben, dass eine Zersetzung unter inerten Bedingungen ab einer Temperatur von 250 °C einsetzt (siehe Kapitel 4.1.2). Es ist anzumerken, dass die Stabilität des Linkers in Lösungsmitteln häufig geringer ausfällt. Aufgrund dessen wurde für die Synthese eine maximale Temperatur von 100 °C gewählt. Die Reaktion von Uranylnitrat-Hexahydrat mit H₂-4F-BDB in einem Lösungsmittelgemisch aus DMA/EtOH/HCl führte nach zwei Tagen zur Bildung von gelben Kristallen. Diese konnten mittels Einkristalldiffraktometrie analysiert werden, woraus sich die Zusammensetzung [UO₂(4F-BDB)(DMA)₂] (4) ergab.

Verbindung 4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine tabellarische Übersicht der kristallographischen Daten und der Gütefaktoren der Einkristallanalyse ist in Tabelle 4.2 dargelegt. Weiterführende Details zu den Messparametern, Atomlagen, Abständen, Winkeln und Auslenkungsparametern sind im Anhang, ab Seite 239, aufgeführt.

Verbindung		$[\mathrm{UO}_2(4F\text{-}\mathrm{BDB})(\mathrm{DMA})_2]$
Summenformel		$\mathrm{C}_{28}\mathrm{H}_{26}\mathrm{F}_4\mathrm{O}_8\mathrm{N}_2\mathrm{U}$
Raumgruppe (Nr.), Z		$P2_1/c$ (14), 4
Gitterparameter:	a (Å)	13,0732(1)
	b (Å)	8,2401(1)
	c (Å)	27,4567(3)
	β (°)	95,52(1)
Zellvolumen (Å ³)		2944,04(5)
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0339
	$R_1 (I_o > 2\sigma(I)/ \text{ alle Daten})$	0,0611/ $0,0799$
	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I)/ \text{ alle Daten})$	$0,\!1721/\ 0,\!1879$
	GooF	0,1226

Tabelle 4.2: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4).

In Abbildung 4.20 wird die asymmetrische Einheit der Verbindung dargestellt, welche aus einem Linker, einer Uranyl-Einheit und zwei DMA-Molekülen besteht. Das Urankation (U1) wird von einer Koordinationssphäre aus sieben Sauerstoffatomen umgeben. Alle Atome befinden sich auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage *4e*.



Abbildung 4.20: Darstellung der Kristallstruktur von $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4) mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt.

Die lineare Anordnung der Uranyl-Gruppe $(UO_2^{2^+})$ ist durch die axialen Sauerstoffatome O1 und O2 gekennzeichnet, die eine typische U–O-Bindungslänge von 1,772(3) Å (U1–O1) und 1,782(3) Å (U1–O2) aufweisen. In der äquatorialen Ebene wird das Uranatom von drei Sauerstoffatomen (O3, O5, O6) der zwei Carboxylatgruppen des fluorsubstituierten BDB-Linkers und zwei weiteren Sauerstoffatomen (O7 und O8) von zwei koordinierenden DMA-Molekülen umgeben. Die Carboxylatgruppe des Linkers O5–C20–O6 koordiniert bidentat-chelatisierend an U1 mit Bindungslängen von 2,447(3) Å (O5–U1) und 2,522(3) Å (O6–U1). Die weitere Carboxylatgruppe koordiniert U1 monodentat mit einer Bindungslänge von 2,341(3) Å zwischen O3 und U1. Die beiden Sauerstoffatome O7 und O8

der koordinierenden DMA-Moleküle haben jeweils einen Abstand von 2,342(3) Å bzw. 2,323(3) Å zu U1.

In Abbildung 4.21 ist die Koordinationsumgebung des Uranatoms U1 dargestellt. Die Berechnung des Koordinationspolyeders ergab mit $Shape^{[177]}$ einen $CShM_{JPBPY-7}$ -Wert von 1,872, wodurch das Polyeder als verzerrte pentagonale Bipyramide nach Johnson beschrieben werden kann.



Abbildung 4.21: Darstellung der Koordinationsumgebung von U1 der Verbindung [UO₂(4F-BDB)(DMA)₂] (4), einschließlich der Atombezeichnungen und Bindungslängen (links) und der Darstellung des Koordinationspolyeders (rechts). Farbcode: U (hellgrau), O (rot).

Die Bindung von U1 zu den Uranyl-Sauerstoffatomen und die Koordination von U1 zu den beiden DMA-Molekülen ermöglicht nur die Koordination der 4F-BDB²⁻-Linker in zwei entgegengesetzten Richtungen. Die daraus resultierende eindimensionale Struktur ist in Abbildung 4.22 dargestellt.



Abbildung 4.22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [UO₂(4F-BDB)(DMA)₂] (4) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a- (links) und c-Achse (rechts). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Die Ketten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der DMA-Moleküle und Fluoratomen des 4F-BDB-Linker stabilisiert. Die H…F Abstände liegen zwischen 2,854(3) Å und 3,268(2) Å.

Anhand des in Abbildung 4.23 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramms ist zu erkennen, dass die Reflexlagen und -intensitäten der synthetisierten Verbindung $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ mit den berechneten Daten aus der Einkristallmessung übereinstimmen. Ferner wurden weitere Synthesebedingungen untersucht, um zu überprüfen, ob die Verbindung auch in anderen Lösungsmittelgemischen wie DMA/H₂O oder bei niedrigerer Reaktionstemperatur entsteht. Abbildung 4.24 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Synthesen. Hier ist zu erkennen, dass die Verbindung auch bei einer Temperatur von 85 °C entsteht, jedoch mit deutlich geringerer Kristallinität als bei 100 °C. Dies zeigt sich in den breiteren und weniger intensiven Reflexen. Weiterhin stimmen die Reflexlagen und -intensitäten der Diffraktogramme nach der Synthese in DMA bzw. DMA/H₂O nicht mit den berechneten Werten aus den Einkristalldaten überein. Der hohe Untergrund und das niedrige Reflex-zu-Rausch-Verhältnis lassen auf eine geringe Kristallinität der Produkte schließen.



Abbildung 4.23: Röntgenpulverdiffraktogramm von [UO₂(4F-BDB)(DMA)₂] (gemessen mit Mo-Kα₁-Strahlung, Stoe Stadi P). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von [UO₂-4F-BDB)(DMA)₂] (4) dargestellt.



Abbildung 4.24: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Umsetzungen von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit H_2 -4*F*-BDB in unterschiedlichen Lösungsmitteln (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $[UO_2-4F$ -BDB)(DMA)_2] (4) dargestellt.

Keine der anderen untersuchten Reaktionsbedingungen führte zur Bildung von Einkristallen, welche für eine weitergehende strukturelle Analyse erforderlich wären. Bei höheren Temperaturen wurde eine dunkelbraune Lösung erhalten, was ein Anzeichen für die Zersetzung des Linkers ist.

Des Weiteren wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) von Verbindung 4 aus der Synthese bei 100 °C durchgeführt. Abbildung 4.25 zeigt die DSC/TG-Kurven der Verbindung. In der TG-Kurve ist ein Massenverlust von 22 % ab 100 °C zu erkennen. Für die zwei koordinierenden DMA-Moleküle wird ein berechneter Massenverlust von 17 % erwartet. Mit der SQUEEZE-Funktion^[178] in PLATON^[179] wurde in der Kristallstruktur keine Restelektronendichte möglicher nicht koordinierender Lösungsmittel-Moleküle gefunden. Eventuell kann der höhere Massenverlust der ersten Stufe durch adhäsives Lösungsmittel, wie beispielsweise Wassermoleküle, an der Substanzoberfläche erklärt werden. Von 350 °C bis 400 °C erreicht die TG-Kurve ein Plateau. Nach diesem Plateau ist ein weiterer Massenverlust von 27 % zu beobachten. Dies deutet auf eine thermische Zersetzung der untersuchten Verbindung hin.



Abbildung 4.25: DSC/TG-Diagram von $[UO_2-4F(BDB)(DMA)_2]$ (4).

Die Analyse der DSC-Kurve gestaltet sich aufgrund des hohen Rauschens der Kurve als schwierig. Es ist nicht möglich, eindeutige endotherme oder exotherme Signale zu identifizieren. Um hierzu eine Aussage treffen zu können, müsste die Messung mit mehr Probenmaterial wiederholt werden.

4.5 Koordinationspolymere auf Basis von Trimesat-Linkern

In der Forschung zu Koordinationspolymeren und MOFs wurden bereits mehrere Verbindungen mit Uran-Knoten und Trimesat-Linkern untersucht, die sich durch ihre interessanten Eigenschaften auszeichnen, wie etwa die Bildung anionischer Gerüste.^[132,143,146] Trotz der vielfältigen Strukturvarianten und der sich daraus ergebenden Eigenschaften, bleibt die Wirkung von substituierten Linker-Molekülen auf die Eigenschaften dieser Verbindungen weitestgehend unerforscht. Vor diesem Hintergrund ist es von besonderem Interesse, den Einfluss solcher Substituenten auf die Struktur und Funktionalität zu untersuchen. Im Arbeitskreis *Ruschewitz* sind einige Trimesat-Linker mit unterschiedlichen Substituenten etabliert, darunter [K(H₂mF-BTC)], [K(H₂dF-BTC)], H₃-CF₃-BTC und H₃-NH₂-BTC. Diese Linker sowie auch die unmodifizierte Trimesinsäure wurden innerhalb dieser Arbeit mit UO₂(NO₃)₂ · 6 H₂O umgesetzt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, isostrukturelle Verbindungen zu erhalten sowie diese hinsichtlich ihrer strukturellen Merkmale und thermischen Stabilität zu vergleichen, um tiefergehende Einblicke in den Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaften dieser Verbindungen zu gewinnen.

4.5.1 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5)

Durch die Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit H_3 -BTC in DMF/H₂O/HCl (6:2:1) bei 100 °C bildeten sich nach 24 h Kristalle. Die Struktur konnte mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie analysiert werden, woraus sich die Zusammensetzung (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (5) ergab. Verbindung 5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen a = 9,984(2) Å, b = 17,003(4) Å, c = 8,777(2) Å und $\beta = 115,702(8)^{\circ}$ mit einem Zellvolumen von 1342,6(6) Å³. Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie der Gütefaktoren ist in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter sind im Anhang ab Seite 247 aufgeführt. Die 2020 von *Dai et al.* publizierte Verbindung $[UO_2(BTC)](H_2BPY)_{0,5}^{[143]}$ (siehe Kapitel 2.1.2) kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Gitterparameter a und b sind mit 9,9850(6) Å und 17,0876(7) Å denen von Verbindung **5** sehr ähnlich. Die c-Achse ist mit 20,3900(12) Å jedoch mehr als doppelt so lang wie in Verbindung **5**. Es konnten aber keine Hinweise auf eine Überstruktur in den Beugungsbildern von Verbindung **5** gefunden werden.

Verbindung		$(CH_3)_2 NH_2[UO_2(BTC)]$ (5)
Summenformel		$C_{11}H_{11}O_8NU$
Raumgruppe (Nr.), Z		C2/c (15), 4
Gitterparameter:	a (Å)	9,984(2)
	b (Å)	17,003(4)
	c (Å)	8,777(2)
	β (°)	115,702(8)
Zellvolumen (Å ³)		1342,6(6)
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,2005
	$R_1 (I_o > 2\sigma(I) / \text{ alle Daten})$	0,0785/ $0,1087$
	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I)/ \text{ alle Daten})$	0,1519/ $0,1622$
	GooF	0,1201

Tabelle 4.3: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5).

Abbildung 4.26 zeigt die asymmetrische Einheit von Verbindung 5. Diese besteht aus einem UO_2^{2+} -Kation, einem BTC^{3-} -Anion und einem $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kation. Durch den Linker verläuft eine Spiegelebene, weshalb dieser in der asymmetrischen Einheit fragmentiert ist. Die Atome C3, H3, C5, C6, N1 und U1 liegen auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage *4e.* Alle anderen Atome besetzen die spezielle Lage *8f.* Das Sauerstoffatom O3 konnte nur isotrop verfeinert werden. Zudem sind die Schwingungsellipsoide von O2, C1 und C2 sehr abgeflacht. Die Protonen H3 und H4 des BTC^{3-} -Linkers wurden durch den AFIX Befehl 43 angerechnet und mit den idealen Abständen und Winkeln positioniert. Das UO_2^{2+} -Kation wird von den drei negativ geladenen Carboxylatgruppen der Linker koordiniert, was zu einer negativen Ladung der SBU führt. Zur Kompensation dieser Ladung tragen $(CH_3)_2 NH_2^+$ -Kationen bei, die sich unter sauren Bedingungen durch Hydrolyse von DMF während der Synthese bilden.^[180]

Alle Carboxylatfunktionen des Linkers koordinieren bidentat-chelatisierend an U1. Das U^{6+} -Kation U1 wird insgesamt von acht Sauerstoffatomen umgeben, wobei zwei von den Uranylsauerstoffatomen (O1) und weitere sechs (O2, O3 und O4) von drei Carboxylat-funktionen des BTC³⁻-Linkers stammen.



Abbildung 4.26: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5) mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), N (blau), H (grau).

Die resultierende geometrische Anordnung ist in Abbildung 4.27 dargestellt und kann als eine stark verzerrte hexagonale Bipyramide beschrieben werden. Diese Verzerrung wurde mithilfe des Software-Tools $Shape^{[177]}$ quantitativ erfasst. Der berechnete CShM-Wert beträgt $CShM_{HBPY-8} = 3,619$. Die beiden symmetrieäquivalenten Sauerstoffatome der Uranyleinheit, U1–O1 mit einer Bindungslänge von 1,759(6) Å und einem O–U–O-Winkel von 179,6(5)°, bilden die beiden Spitzen der Bipyramide, während die Basis von sechs Sauerstoffatomen der Carboxylat-Linker gebildet wird. Diese bilden ein Sechseck mit U1–O-Abständen von 2,469(7) Å für U1–O2, 2,463(7) Å für U1–O3 und 2,452(7) Å für U1–O4 und O–U1–O-Winkeln im Bereich von 51,5(3)° bis 68,9(3)°. Die mit Shape^[177] berechnete Verzerrung ist somit hauptsächlich auf die relativ langen U–O-Bindungslängen der Carboxylatgruppen im Vergleich zu den kürzeren U–O-Bindungen der Uranylsauerstoffatome zurückzuführen. Die hexagonalen Bipyramiden, die durch die Linkermoleküle verknüpft sind, erweitern sich zu einer anionischen zweidimensionalen Schicht, die sich entlang der *ab*-Ebene ausdehnt.



Abbildung 4.27: Darstellung der Koordinationsumgebung von U1 der Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (5), einschließlich der Atombezeichnungen und Bindungslängen (links) und der Darstellung des Koordinationspolyeders (rechts). Farbcode: U (hellgrau), O (rot).

Abbildung 4.28 zeigt eine Schicht mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Torsionswinkel der Carboxylatfunktionen zum Phenylring des Linkers liegen für O3–C1–O2 bei 3,182(8)° und für O4–C6–O4 bei 1,299(5)°.

Die nahezu planare Beschaffenheit der Schichten wurde auch in der von *Dai et al.* publizierten Verbindung beobachtet.^[143] Das $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kation konnte in Verbindung **5** jedoch nicht zwischen den Schichten, wie H₂BPY²⁺ in $[UO_2(BTC)](H_2BPY)_{0,5}$,^[143] lokalisiert werden, sondern in der Schichtebene in den sich bildenden Hohlräumen. Diese haben einen Durchmesser von etwa 5 Å unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien.



Abbildung 4.28: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (5) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Die Koordinationsumgebung um U1 ist als hellblaues Polyeder dargestellt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), N (blau), H (grau).

In Abbildung 4.29 wird der größte Unterschied zur Verbindung $[UO_2(BTC)](H_2BPY)_{0,5}^{[143]}$ (Kapitel 2.1.2) deutlich. In der Struktur von $[UO_2(BTC)](H_2BPY)_{0,5}$ liegen zwei Schichten sehr dicht beieinander, während die nachfolgenden Schichten einen Abstand von etwa 6,95 Å aufweisen, wie in Abbildung 2.3 (Kapitel 2.1.2) dargestellt. Im Gegensatz dazu weist die Schichtanordnung in Verbindung 5 eine regelmäßige Stapelung auf. Von Linker zu Linker ergibt sich unter Einbezug der *van-der-Waals*-Radien ein Abstand zwischen den Schichten von etwa 2 Å. Die Schichten stapeln versetzt zueinander, sodass die Sauerstoffatome der Uranyleinheit in die Zwischenräume der nächsten Schichten hineinragen (siehe Anhang, Abb. 8.43, S. 251). Das Sauerstoffatom O1 hat zur nächsten Schicht nur einen Abstand von 0,231(13) Å unter Einbezug der *van-der-Waals*-Radien. Diese kompakte Anordnung der Schichten und der sehr geringe Abstand zwischen den Linkern und den Sauerstoffatomen der Uranyl-Einheiten könnten eine Erklärung für die beobachteten ungewöhnlich kleinen Schwingungsellipsoide bieten.

Mit der SQUEEZE-Funktion^[178] im Programm PLATON^[179] konnten keine lösungsmittelzugänglichen Hohlräume gefunden werden, was durch den geringen Schichtabstand zu er-



Abbildung 4.29: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5) entlang der kristallographischen b-Achse (links) und in einer Darstellung mit van der Waals-Radien (rechts). Das $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

warten war. Eine Analyse mit ToposPro^[181] des anionischen Gerüsts ergab die *hcb*-Topologie wie auch für die in der Literatur bekannten Verbindungen $[UO_2(BTC)](H_2BPY)_{0,5}^{[143]}$ oder $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(BTB)] \cdot DMF \cdot 6,5 H_2O.^{[147]}$

Es wurde ebenfalls untersucht, ob es möglich ist, die Verbindung in mono- oder difluorierter sowie NH₂-substituierter Form zu synthetisieren. Aus diesen Syntheseversuchen konnten keine Einkristalle isoliert werden, weshalb die Produkte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht wurden. Die Produkte aus den Synthesen mit [K(H₂*dF*-BTC)] bzw. NH₂-BTC zeigten alle ein anderes Reflexmuster als Verbindung **5** (siehe Anhang, S.252). Abbildung 4.30 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (**5**) und des Produkts aus der Synthese von [K(H₂*mF*-BTC)] mit UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten basierend auf den Einkristalldaten von Verbindung **5** mit dargestellt. Hier kann gezeigt werden, dass (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (**5**) phasenrein gebildet wurde. Zudem ist zu erkennen, dass die monofluorierte Verbindung isostrukturell zu Verbindung **5** ist. Es konnte damit erfolgreich die Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(*mF*-BTC)] (**6**) dargestellt werden. Weitere Analytik der Verbindungen **5** und **6** findet sich in Kapitel 4.5.6.



Abbildung 4.30: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5) und des Produkts aus der Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit $[K(H_2mF-BTC)]$ (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ dargestellt.

Ein wesentlicher Faktor bei der Synthese der Verbindungen **5** und **6** ist der pH-Wert der Reaktionslösung. In diesem Zusammenhang wurde untersucht, inwieweit die Reproduzierbarkeit der Kristalle mit einer reduzierten Menge an Salzsäure oder sogar ohne Säurezugabe möglich ist. Die Ergebnisse zeigten, dass mit einer Zunahme der Säuremenge auch eine Zunahme der Kristallgröße verbunden ist. Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese, dass der Säuregehalt direkt die Kristallisationsdynamik beeinflusst.^[36,182] Die Produkte aus den Synthesen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Die daraus resultierenden Diffraktogramme werden hier exemplarisch für die Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (**5**) in Abbildung 4.31 gezeigt.


Abbildung 4.31: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und H_3 -BTC in DMF/H₂O und unterschiedlichen Mengen an HCl (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*).

Aus den Diffraktogrammen geht hervor, dass die Kristallinität mit steigender Säurekonzentration im Lösungsmittelgemisch zunimmt. Obwohl Verbindung **5** auch ohne den Zusatz von HCl entsteht, lässt das niedrige Reflex-zu-Rausch-Verhältnis keine eindeutige Aussage zu, ob das Produkt phasenrein ist. Bei einem niedrigeren pH-Wert werden mehr $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen gebildet, da diese durch Hydrolyse des Lösungsmittels unter sauren Bedingungen entstehen.^[180] Die Bildung dieser Kationen ist für die Synthese von Verbindung **5** essentiell. Darüber hinaus bewirkt der niedrige pH-Wert eine Verlangsamung des Kristallisationsprozesses, was tendenziell zur Bildung größerer Kristalle führt.

Des Weiteren wurde überprüft, ob es möglich ist, Verbindung **5** auch mechanochemisch herzustellen. Hierfür wurden $UO_2(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, H_3 -BTC und $(CH_3)_2NH_2Cl$ verwendet. Es wurde versucht, durch Zerreiben im Mörser, das Acetat als Essigsäure auszutreiben. Die mechanochemische Synthese bietet den entscheidenden Vorteil, dass diese ohne Lösungsmittel durchgeführt werden kann.

In Abbildung 4.32 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der mechanochemischen Synthese dargestellt.



Abbildung 4.32: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der mechanochemischen Umsetzung von UO₂(Ac)₂·2H₂O, H₃-BTC und (CH₃)₂NH₂Cl (*Rigaku MiniFlex500-C*, Cu-Kα-Strahlung). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (5) dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Reflexlagen im Vergleich zu den berechneten Werten aus den Einkristalldaten leicht zu kleineren 2θ -Werten verschoben sind. Da die Messung des Einkristalls bei 100 K durchgeführt wurde, sind die Gitterkonstanten etwas kleiner als bei Raumtemperatur, was zu einer Verschiebung der Reflexlagen zu höheren 2θ -Werten führt. Insgesamt besteht also eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus den Einkristalldaten von Verbindung **5** berechneten Reflexlagen. Die Reflexintensitäten sind teilweise leicht verändert, wie beispielsweise an den Reflexen bei 11° und 12,3° im Vergleich zu dem Reflex bei 22,2° zu erkennen ist. Da Verbindung **5** aus Schichten aufgebaut ist, könnte eine Vorzugsorientierung der Kristalle vorliegen, die solche Unterschiede bei der verwendeten Messgeometrie (Bragg-Brentano) in den Reflexintensitäten erklären würde.

Diese Beobachtungen bestätigen, dass es möglich ist, Verbindung **5** auch über eine mechanochemische Syntheseroute in phasenreiner Form herzustellen.

4.5.2 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7)

Des Weiteren konnten durch Evaporation einer Lösung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und H_3 -BTC in einem DMF/H₂O/HCl-Gemisch Einkristalle isoliert und vermessen werden. Aus der Strukturanalyse ergab sich die Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7). Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Zelle beträgt 1136,19(13) Å³ mit den Zellparametern a = 9,8833(4) Å und c = 13,4312(11) Å.

Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie der Gütefaktoren ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter sind im Anhang ab Seite 253 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7) vor und nach Anwendung der SQUEEZE^[178]-Funktion im Programm PLATON.^[179]

Verbindung		$(CH_3)_2NH_2[U$	$UO_2(BTC)] \cdot x LM (7)$
Summenformel			$C_{11}H_{11}O_8NU (+ LM)$
Raumgruppe (Nr.), Z			$P6_3/mmc$ (194), 2
Gitterparameter:	a (Å)		9,8833(4)
	c (Å)		13,4312(11)
Zellvolumen (Å ³)			1136, 19(13)
Gütefaktoren			
	R_{int}		0,0611
	R_1	(nach / vor SQUEEZE)	0,0369/ $0,0412$
	wR_2	(nach / vor SQUEEZE)	0,1016/ $0,1234$
	GooF	(nach / vor SQUEEZE)	1,363/ $1,370$

Verbindung 7 zeigt in ihrer chemischen Zusammensetzung keine Unterschiede zur Verbindung 5, jedoch kristallisiert sie in einem anderen Kristallsystem.

In Abbildung 4.33 ist die asymmetrische Einheit der Verbindung 7 dargestellt. Durch den Linker verläuft eine sechzählige Schraubenachse, weshalb dieser in der asymmestrischen Einheit fragmentiert ist. Das Uranatom U1 befindet sich auf der speziellen Wyckoff-Position 2d, während das Sauerstoffatom O1 auf der Position 4f, O2 auf der Position 12j

und die Kohlenstoffatome C1, C2, C3 sowie das Wasserstoffatom H3 auf der Position 6h lokalisiert sind. Das Proton H3 des BTC^{3–}-Linkers wurde durch den AFIX Befehl 43 angerechnet und mit den idealen Abständen und Winkeln positioniert.

Das $\mathrm{UO_2}^{2^+}$ -Kation wird insgesamt von den drei negativ geladenen Carboxylatgruppen der Linker koordiniert, was eine negative Ladung der SBU zur Folge hat. Es konnten hier jedoch keine möglichen Kationen für den Ladungsausgleich verfeinert werden. Es ist aber davon auszugehen, dass sich wie auch in Verbindung 5 (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen durch Hydrolyse unter sauren Bedingungen des Lösungsmittels DMF gebildet haben.



Abbildung 4.33: Darstellung der Kristallstruktur von (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] · x LM (7) mit Atombeschriftungen in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

Auch in Verbindung 7 koordinieren alle Carboxylatfunktionen des Linkers bidentat-chelatisierend an U1. Insgesamt ergibt sich für das Uranatom U1 eine Koordinationsumgebung von acht Sauerstoffatomen. Die symmetrieäquivalenten axialen Sauerstoffatome (O1) weisen einen Abstand von 1,741(13) Å zum Uranzentrum und einen O–U–O-Winkel von 180° auf. U1 wird zusätzlich von sechs Sauerstoffatomen (O2) aus drei verschiedenen Carboxylatfunktionen des Linkers koordiniert, mit U1–O2 Bindungslängen von 2,457(4) Å sowie O–U1–O-Winkeln im Bereich von 52,275(22)° bis 67,725(2)°. Die daraus resultierende geometrische Anordnung lässt sich als eine stark verzerrte hexagonale Bipyramide beschreiben. Die Verzerrung wurde mit dem Software-Tool $Shape^{[177]}$ erfasst, wobei ein CShM-Wert von $CShM_{HBPY-8} = 1,491$ bestimmt wurde. Die mit $Shape^{[177]}$ berechnete Verzerrung ist auf die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den längeren U–O-Bindungen zu den Carboxylatgruppen und den kürzeren U–O-Bindungen der Uranylsauerstoffatome zurückzuführen. Die schon sehr geringen Torsionswinkel der Carboxylatgruppen in Verbindung **5** sind in Verbindung **7** mit Phe:O2–C1–O2 0,000(21)° noch geringer, d.h. in Verbindung **7** liegt keine Torsion vor.

Die Elementarzelle von Verbindung 7 enthält zwei UO^{2+} -Kationen, die durch zwei BTC^{3-} -Anionen verbrückt werden. Dies führt zur Ausbildung planarer, anionischer Schichten in der *ab*-Ebene. Abbildung 4.34 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von Verbindung 7 entlang der kristallographischen *c*- und *b*-Achse.



Abbildung 4.34: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (links) und entlang der kristallographischen *b*-Achse (rechts) in einer Darstellung mit *van-der-Waals*-Radien. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

Bei der Betrachtung entlang der kristallographischen *c*-Achse zeigt sich, dass eine einzelne Schicht der Verbindung 7 identisch mit jenen in Verbindung 5 ist. Ebenso ist die Anordnung der Schichten zueinander gleich (Abbildung 4.34 (rechts)), da auch in Verbindung 7 die Schichten versetzt zueinander gestapelt sind (Stapelfolge ABAB). Unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien beträgt der Abstand zwischen den Schichten von Linker zu Linker 4Å.

Der Unterschied in den Verbindungen 5 und 7 liegt folglich im Schichtabstand, welcher für Verbindungen 5 nur 2 Å betrug. Das in die Zwischenräume der Schichten hineinragende Sauerstoffatom O1 weist unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien einen Abstand von etwa 3,3 Å zur nächsten Schicht auf.

Durch die Anwendung der SQUEEZE-Funktion^[178] im Programm PLATON^[179] konnten 222 Elektronen pro Elementarzelle gefunden werden. Nach Abzug der zwei $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen (2 × 27 Elektronen) pro Elementarzelle verbleiben 168 Elektronen, welche von weiteren H₂O und DMF-Molekülen stammen können. Eine Analyse mit ToposPro^[181] des anionischen Gerüsts ergab für diese Verbindung ebenfalls die *hcb*-Topologie.

4.5.3 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8)

Durch Evaporation einer Lösung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und $[K(H_2mF-BTC)]$ in einem Lösungsmittelgemisch aus DMF/H₂O/HCl konnten Einkristalle isoliert und analysiert werden. Die Auswertung der Einkristallstrukturanalyse ergab die Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8). Diese Verbindung kristallisiert ebenfalls in der hexagonale Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Zelle beträgt 1146,06(10) Å³ mit den Zellparametern a = 9,9212(3) Å und c = 13,4446(8) Å. Somit ist $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8) isostrukturell zu Verbindung 7.

Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter und der Gütefaktoren ist in Tabelle 4.5 dargestellt. Detailliertere Informationen wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter sind im Anhang ab Seite 258 aufgeführt.

Tabelle 4.5:	Ausgewählte	Parameter	und	Gütefaktoren	der	Einkrista	llstrukturlös	sung
	von $(CH_3)_2N$	$H_2[UO_2(mF)]$	-BT($\mathbf{C})] \cdot \mathbf{x} \ \mathbf{LM} \ (8)$	vor	und nach	Anwendung	g der
	SQUEEZE ^[17]	^{8]} -Funktion	im Pi	rogramm PLA	TON	[179]		

Verbindung		$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-B)]$	$[TC)] \cdot x LM (8)$
Summenformel		$C_{11}H_{10}$	O_8 FNU (+ LM)
Raumgruppe (Nr.), Z		P6	$\tilde{b}_3/mmc~(194),~2$
Gitterparameter:	a (Å)		9,9212(3)
	c (Å)		13,4446(8)
Zellvolumen (Å ³)			1146,06(10)
Gütefaktoren			
	R_{int}		0,0930
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0430/ $0,0597$
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0992/ $0,1522$
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	1,126/ 1,196

Die erweiterte asymmetrische Einheit von Verbindung 8 ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Diese enthält ein UO_2^{2+} -Kation sowie ein mF-BTC³⁻-Anion. Die Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und das Fluoratom F1 sind auf der speziellen *Wyckoff*-Lage *6h* lokalisiert, das Uranatom U1 besetzt die spezielle Lage *2d*, das Sauerstoffatom O1 die spezielle *Wyckoff*-Lage *4f* und O2 die spezielle Lage *12j*. Das Fluoratom F1 ist über drei Positionen fehlgeordnet.

Die drei Carboxylatfunktionen des mF-BTC³⁻-Linkers koordinieren bidentat-chelatisierend an U1. Insgesamt wird U1 von acht Sauerstoffatomen umgeben. Berechnungen mit $Shape^{[177]}$ ergeben für das Polyeder eine verzerrte hexagonale Bipyramide mit einem CShM-Wert von $CShM_{HBPY-8} = 1,517$. Die beiden symmetrieäquivalenten Sauerstoffatome der Uranyl-Einheit, U1–O1 mit einer Bindungslänge von 1,659(16) Å, bilden die beiden Spitzen der Bipyramide mit einem Winkel für O1–U1–O1 von 179,991(1)°. Die Basis der hexagonalen Bipyramide wird von sechs Sauerstoffatomen der Carboxylat-Linker gebildet. Diese haben Bindungslängen von U1–O2 = 2,464(6) Å und O–U1–O Winkel von 52,269(14)° bzw. 67,75(18)°.



Abbildung 4.35: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8) mit Atombeschriftungen in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), F (grün), H (grau).

Die Carboxylatfunktionen sind auch in Verbindung 8 nicht verdreht ($\angle_{Tors.}$ (Phe:O2–C1–O2) = 0,000(12)Å). Dieses Ergebnis ist besonders bemerkenswert, da in Verbindung 8 der Linker Fluorsubstituenten in ortho-Position zur Carboxylatgruppe aufweist. Durch die bisherigen Untersuchungen des Arbeitskreises *Ruschewitz*^[62,167] war zu erwarten, dass aufgrund der sterischen Hinderung und der Abstoßung zwischen den Sauerstoffund Fluoratomen eine Torsion stattfindet, um die räumliche Spannung zu minimieren. Für monofluorierte Trimesate kann dieser Effekt geringer ausfallen, wenn die andere ortho-Position zur Carboxylatfunktion durch ein Wasserstoffatom besetzt ist. *J. Krautwurst* konnte feststellen, dass fehlgeordnete Fluorsubstituenten in ortho-Position zur Carboxylatgruppe jedoch häufig zu einer Verdrehung führen, die nicht nur durch die Reduzierung der Rotationsbarriere zwischen C(Phenyl)–C(Carboxylat) bedingt ist, sondern auch durch sterische Repulsion intensiviert wird. Diese Situation zwingt die Carboxylatfunktion dazu, sich stärker aus der Ebene des Phenylrings herauszudrehen.^[62,167] Trotz dieser Erwartungen zeigen die Ergebnisse in Verbindung 8, dass für diesen Strukturtyp durch die Fehlordnung des Fluoratoms die Planarität des Linkers bevorzugt bleibt. Es konnte eine Position des für den Ladungsausgleich erforderlichen $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kations gefunden werden, wobei dieses nur isotrop verfeinert werden konnte. Das Kation liegt über mehrere Positionen fehlgeordnet vor, jedoch konnten alle weiteren Positionen nicht verfeinert werden. In Abbildung 4.36 ist ein erweiterter Ausschnitt der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *c*-Achse mit der ermittelten Position der $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen dargestellt. Die UO_2^{2+} -Einheiten werden durch die BTC^{3-} -Anionen verbrückt. Dies führt zu einem zweidimensionalen anionischen Gerüst mit planaren Schichten, was mit fluorierten aromatischen Carboxylat-Verbindungen so noch nicht beobachtet wurde. Die Analyse des anionischen Gerüsts mit ToposPro^[181] ergab erneut die *hcb*-Topologie.



Abbildung 4.36: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8) mit potenziellen Positionen der $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen entlang der kristallographischen *c*-Achse. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), F (grün), N (blau), H (grau).

In Abbildung 4.37 sind die Schichten entlang der kristallographischen *b*-Achse gezeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Kationen in Verbindung **8** zwischen den Schichten liegen. Durch den deutlich größeren Schichtabstand gegenüber Verbindung **5** ist eine genaue Lokalisierung aller Positionen jedoch nicht möglich. Aufgrund dessen wurde die SQUEEZE-Funktion^[178] in PLATON^[179] verwendet und eine Elektronendichte von 249 pro Elementarzelle gefunden. Abzüglich der zwei zum Ladungsausgleich benötigten Kationen, verbleibt eine Restelektronendichte von 195, welche von ungeordneten Lösungsmittel-Molekülen stammt.



Abbildung 4.37: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8) mit potenziellen Positionen der $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen entlang der kristallographischen *b*-Achse. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), F (grün), N (blau), H (grau).

4.5.4 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM$ (9)

Ebenfalls konnten durch die Evaporation einer Lösung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und H_3 -NH₂-BTC in DMF/H₂O/HCl Einkristalle isoliert und anschließend analysiert werden. Aus der Einkristallstrukturanalyse ergab sich, dass die synthetisierte Verbindung isostrukturell zu den Verbindungen 7 und 8 mit der Zusammensetzung (CH₃)₂NH₂[UO₂(NH₂-BTC)] · x LM (9) ist. Verbindung 9 kristallisiert in der hexagonale Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen a = 9,9146(2) Å sowie c = 13,5422(5) Å bei einem Volumen der Zelle von 1152,84(6) Å³.

Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter und der Gütefaktoren wird in Tabelle 4.6 aufgeführt. Detailliertere Informationen zu Messparametern, Atomlagen, Abständen, Winkeln und Auslenkungsparametern sind den Tabellen im Anhang ab Seite 262 zu entnehmen.

Tabelle 4.6:	Ausgewählte I	Parameter u	nd Güte	taktoren d	ler Einkrist	allstrukturlö	ösung
	von $(CH_3)_2NH$	$I_2[\mathrm{UO}_2(\mathrm{NH}_2-\mathrm{I})]$	$BTC)] \cdot x$	x LM (9) v	vor und nac	h Anwendun	ng der
	SQUEEZE ^[178]	-Funktion im	n Progran	nm PLAT	$ON.^{[179]}$		

Verbindung		$(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-B')]$	$[TC)] \cdot x LM (9)$
Summenformel		$C_{11}H_{12}$	$_{2}O_{8}N_{2}U$ (+ LM)
Raumgruppe (Nr.), Z		P6	$5_3/mmc$ (194), 2
Gitterparameter:			
	a (Å)		9,9146(2)
	c (Å)		13,5422(5)
	Zellvolumen (Å ³)		1152,84(6)
Gütefaktoren:			
	$R_{\rm int}$		0,0575
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0199/ $0,0408$
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0490/ $0,1224$
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	1,153/ $1,381$

Die erweiterte asymmetrische Einheit von Verbindung **9** ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Diese enthält ein UO_2^{2+} -Kation sowie ein NH_2 -BTC³⁻-Anion. Die Kohlenstoffatome C1, C2, C3 sowie das Stickstoffatom N1 befinden sich auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 6h, das Sauerstoffatom O1 liegt auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 4f und O2 auf der speziellen Lage 12j. Das Schwingungsellipsoid von N1 ist entlang der kristallographischen c-Achse vergrößert. SHELXL^[183] schlägt vor, das Stickstoffatom N1 über Splitlagen zu verfeinern. Jedoch konnte hiermit kein chemisch sinnvolles Ergebnis erhalten werden. Es war aufgrund des vergrößerten Schwingungsellipsoids nicht möglich, die Protonen an N1 anzurechnen.

U1 wird insgesamt von acht Sauerstoffatomen umgeben, wobei zwei Sauerstoffatome (O1) von der Uranyl-Einheit stammen und weitere sechs von drei Carboxylatfunktionen des Linkers (O2). Diese Carboxylatfunktionen (O2–C1–O2) koordinieren in einer bidentatchelatisierenden Weise an das UO_2^{2+} -Kation, was zu einer negativen Ladung der SBU führt. Es konnten jedoch keine möglichen Kationenpositionen verfeinert werden. Es ist davon auszugehen, dass hier wie auch in Verbindung 8 (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen für den Ladungsausgleich sorgen.



Abbildung 4.38: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM$ (9) mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

Die symmetrieäquivalenten axialen Sauerstoffatome (O1) haben einen Abstand von 1,763(15) Å zum Uranzentrum und einen O–U–O-Winkel von 180°. Die in der äquatorialen Ebene koordinierenden sechs Sauerstoffatome (O2) der Carboxylatfunktionen von drei unterschiedlichen Linkern zeigen eine Bindungslänge zum Uranatom U1 von 2,458(9) Å (U1–O2) sowie O–U1–O-Winkel von 52,094(23)° und 67,906(25)°. Die daraus resultierende geometrische Anordnung lässt sich als eine verzerrte hexagonale Bipyramide beschreiben. Diese Verzerrung wurde mit dem Software-Tool Shape^[177] quantifiziert, wobei ein CShM-Wert von CShM_{HBPY-8} = 1,406 bestimmt wurde. Die berechnete Verzerrung ist auf die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den längeren U–O-Abständen der Carboxylatgruppen und den kürzeren U–O-Bindungen der Uranylsauerstoffatome zurückzuführen. Auch in dieser Struktur drehen sich die Carboxylatfunktionen trotz der NH₂-Substituenten nicht aus der Ebene des Phenylrings heraus ($\leq_{Tors.}$ (Phe:O2–C1–O2) = 0,000(21)°).

Abbildung 4.39 zeigt einen erweiterten Ausschnitt der Kristallstruktur von Verbindung 9 entlang der kristallographischen c- und b-Achse. Die Uranyl-Kationen werden über die

 $\rm NH_2$ -BTC³⁻-Anionen zu planaren anionischen Schichten verknüpft. Die Analyse des anionischen Gerüsts mit ToposPro^[181] ergab die *hcb*-Topologie.



Abbildung 4.39: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM$ (9) entlang der kristallographischen *c*- (links) und *b*-Achse (rechts) in einer Darstellung mit *van-der-Waals*-Radien.

Die Anwendung der SQUEEZE-Funktion^[178] in PLATON^[179] ergab, ähnlich wie für die Verbindungen 7 und 8, eine Elektronendichte von 203 Elektronen pro Elementarzelle. Nach Abzug der zwei für den Ladungsausgleich notwendigen Kationen verbleibt eine Restelektronendichte von 149, die von ungeordneten Lösungsmittelmolekülen stammt, deren genaue Positionen sich jedoch nicht verfeinern ließen.

Da die Verbindungen 7, 8 und 9 isostrukturell zueinander sind, werden im Folgenden strukturelle Merkmale wie Zellparameter und Bindungslänge verglichen.

4.5.5 Einfluss der Substituenten auf die strukturellen Merkmale in den Verbindungen 7–9

In Tabelle 4.7 werden die Gitterkonstanten und das Zellvolumen der drei Verbindungen gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Substituenten an den Linker-Molekülen eine Verlängerung sowohl der *a*- als auch der *c*-Achse bewirken. Dadurch vergrößert sich auch das Zellvollumen für die Verbindungen **8** und **9**, wobei das größte Volumen für (CH₃)₂NH₂[UO₂(NH₂-BTC)] · x LM (**9**) mit 1152,84(6) Å³ beobachtet wurde. Diese Volumenzunahme ist auch in den Schichtabständen erkennbar, insbesondere in Verbindung **9**, wo der größte Schichtabstand zwischen den Kohlenstoffatomen C2 und C3' mit 6,7711(3) Å gemessen wurde. Dieser Trend zur Vergrößerung kann auf die Einführung der NH₂-Gruppen zurückgeführt werden, die durch ihre Größe und ihre elektronischen Eigenschaften die Packungsdichte sowie die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur beeinflussen.

Tabelle 4	1.7: Vergleich der Zel	lparameter von Verl	bindung $7, 8$ und 9	
	7	8	9	
a (Å)	9,8833(4)	9,9212(3)	9,9146(2)	
c (Å)	13,4312(11)	13,4446(8)	13,5422(5)	
$V(Å^3)$	1136, 19(13)	1146,06(10)	1152,84(6)	

Die Substitution am Linker führt folglich zu einer minimalen Ausdehnung des Kristallgitters. Abbildung 4.40 zeigt die Koordinationsumgebung von U1 in den Verbindungen 7, 8 und 9. Hier ist ersichtlich, dass die Bindungslänge U1–O2, welche die Koordination zwischen dem Uran-Kation und den Sauerstoffatomen der Carboxylatfunktionen der BTC^{3–}-Linker darstellt, in Verbindung 8 minimal länger ist als in Verbindung 7 und 9. Dies kann durch den starken –I-Effekt des Fluoratoms erklärt werden, wodurch Elektronendichte aus der Carboxylatfunktion gezogen wird. Dies führt wiederum zu einer leichten Schwächung der U1–O2-Bindung, was die marginal größere Bindungslänge in Verbindung 8 erklären würde. Die U1–O1 Bindungslänge des Uranyl-Kations ist dafür im Vergleich zu den beiden anderen Verbindungen verkürzt. Die U1–O2-Bindungslängen in den Verbindungen 7 und 9 hingegen zeigen innerhalb der Fehlergrenzen keine signifikanten Unterschiede.



Abbildung 4.40: Darstellung der Koordinationsumgebung von U1 in den Verbindungen 7, 8 und 9 (von links nach rechts). Farbcode: U (hellgrau), O (rot).

Im Anschluss an die Einkristallstrukturanalyse wurde die Phasenreinheit der Verbindungen 7, 8 und 9 mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme der synthetisierten Produkte sind in Abbildung 4.41 dargestellt.

Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus den Einkristalldaten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7) berechneten Reflexen. Bei genauerer Betrachtung der Reflexlagen ist von Verbindung 7 zu 9 eine Verschiebung zu kleineren 2θ -Werten zu erkennen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse, in der für Verbindung 9 die größten Gitterparameter und somit die größte Zelle gefunden wurden.

Daraus lässt sich schließen, dass die Verbindungen 7, 8 und 9 phasenrein hergestellt werden konnten.



Abbildung 4.41: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen **7**, **8** und **9** (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (**7**) dargestellt.

4.5.6 Thermische und chemische Stabilität der Verbindungen 5–9

Des Weiteren wurde die thermische Stabilität der Verbindungen 5, 6, 7, 8 und 9 mittels DSC/TG untersucht. Aus den TG-Kurven können über den Massenverlust weitere Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindungen gezogen werden.

Abbildung 4.42 zeigt die TG-Kurven der Verbindungen **5** und **6**. Es ist zu erkennen, dass $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (**5**) bis zu einer Temperatur von 370 °C stabil bleibt. Der anschließende Massenverlust von 10,2 % entspricht in etwa der Zersetzung eines $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kations unter Freisetzung von Dimethylamin (berechnet: 10,3 %). Der weitere Massenverlust, der ab einer Temperatur von 420 °C einsetzt, deutet auf die beginnende Zersetzung des anionischen Gerüsts hin.

Im Gegensatz dazu zeigt die Verbindung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)]$ (6) lediglich eine Stufe in der TG-Kurve. Der Massenverlust setzt ab einer Temperatur von 420 °C ein und wird von einem exothermen Signal in der DSC-Kurve begleitet (siehe Anhang, S. 253, Abb.8.46). Die Zersetzung des Kations und des anionischen Gerüsts geht folglich in Verbindung 6 simultan einher, was auf stärkere intermolekulare Wechselwirkungen, wie Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kation und dem fluorierten Linker, zurückzuführen sein könnte. Der Massenverlust von 1 % bis zu einer Temperatur von 420 °C ist auf oberflächlich anhaftende Lösungsmittelmoleküle wie Wasser zurückzuführen.



Abbildung 4.42: TG-Analyse der Verbindungen $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)]$ (6).

Die dichte Packung und starke Interaktion zwischen den Schichten in Verbindung 5 und 6 tragen zur Stabilität der Gesamtstruktur bei und erhöhen die Temperaturresistenz dieser Verbindungen.

In Abbildung 4.43 ist die TG-Analyse der isostrukturellen Verbindungen 7, 8 und 9 dargestellt. In der TG-Kurve von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7) ist ab einer Temperatur von 55 °C ein erster Massenverlust von 11,7 % zu erkennen. Dieser Wert stimmt annähernd mit dem theoretischen Massenverlust überein, der durch die Freisetzung von vier H₂O-Molekülen (12,15 %) zu erwarten wäre. Ab einer Temperatur von 180 °C sinkt die Kurve anschließend weiter mit einem Massenverlust von 13,3 % . Der zweite Massenverlust von 13,3 % liegt etwas über dem berechneten Wert für die Freisetzung eines DMF-Moleküls (12,4 %). Unter Berücksichtigung der mit der SQUEEZE^[178]-Funktion berechneten Restelektronendichte kann für Verbindung 7 die Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot 4 H_2O \cdot DMF$ formuliert werden.

Ab einer Temperatur von 400 °C kann ein weiterer Massenverlust von 16,2 % beobachtet werden. Für die Zersetzung des $(C_2H_5)_2NH_2^+$ -Kations, unter Freisetzung von Dimethylamin, wird jedoch ein Massenverlust von 8,0 % erwartet. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Zersetzung des Kations und die des Gerüsts der Verbindung überlagern.

In der TG-Kurve von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8) ist ein erster Massenverlust schon ab einer Temperatur von 45 °C mit 12,1 % zu sehen. Dieser würde der Freisetzung von vier H₂O-Molekülen entsprechen (berechnet: 11,3 %). Ab 185 °C beginnt der zweite Massenverlust mit 10,7 %, welcher auf die Freisetzung von einem DMF-Molekül zurückzuführen ist (berechnet: 11,1 %). Die mit der SQUEEZE^[178]-Funktion berechnete Elektronendichte stimmt gut mit den aus der TG-Messung ermittelten Daten überein, weshalb für Verbindung 8 eine Zusammensetzung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot 4 H_2O \cdot DMF$ formuliert werden kann. Oberhalb von 325 °C deutet ein weiterer Massenverlust mit 16,6 % darauf hin, dass auch in Verbindung 8 die Zersetzung des Kations und des Gerüsts ineinander übergeht.



Abbildung 4.43: TG-Analyse der Verbindungen 7, 8 und 9.

Für $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM$ (9) ist ähnliches zu beobachten. Ein erster Massenverlust bei einer Temperatur von 49 °C mit 9,5 % deutet auf die Freisetzung von vier H₂O-Molekülen hin, für die ein Massenverlust von 8,4 % bestimmt wurde. Darauf folgt ab einer Temperatur von 150 °C ein zweiter Massenverlust mit 14,7 %, welcher direkt in den nächsten Massenverlust mit 16,0 % übergeht. Dies erschwert eine Abschätzung der Zusammensetzung der Verbindung. Unter Berücksichtigung der mit der SQUEEZE^[178]-Funktion berechneten Restelektronendichte ist anzunehmen, dass zwei DMF-Moleküle pro Elementarzelle in der Verbindung enthalten sind. Damit würde sich für Verbindung **9** die Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot 3 H_2O \cdot DMF$ ergeben. Um die Zusammensetzungen der Verbindungen **7–9** zu bestätigen, könnte zusätzlich eine DTA/TGA/MS-Analyse durchgeführt werden.

Es kann außerdem festgehalten werden, dass die Freisetzung der Lösungsmittel-Moleküle für die beiden substituierten Verbindungen 8 und 9 früher eintritt als für Verbindung 7. Zudem erweist sich Verbindung 7 als die thermisch stabilste der drei Verbindungen, da die Zersetzung erst bei einer Temperatur von 400 °C einsetzt.

Von Verbindung 7 wurde die Stabilität in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Hierfür wurde die Verbindung für jeweils 1 h beim jeweiligen pH-Wert gerührt. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde anschließend untersucht, ob die Struktur erhalten blieb. Abbildung 4.44 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme, nachdem die Proben abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden.



Abbildung 4.44: Röntgenpulverdiffraktogramm von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7) nach Rühren für 1h bei unterschiedlichen pH-Werten (*Rigaku MiniFlex500-C*, Cu-K α -Strahlung).

Es wird deutlich, dass Verbindung 7 bei einem pH-Wert von 7 stabil zu sein scheint. Im Sauren bei pH = 6 ist die Verbindung anschließend ebenfalls noch kristallin und die Reflexlagen sowie -intensitäten stimmen gut mit den aus den Einkristalldaten berechneten überein. Es ist jedoch schon eine leichte Verbreiterung der Reflexe zu erkennen. Diese verstärkt sich im Diffraktogramm der Probe, die bei einem pH-Wert von 5 gerührt wurde. Bei den Proben, welche bei niedrigeren pH-Werten gerührt wurden, fangen die Intensitäten und Reflexlagen zusätzlich an, sich zu verschieben. Außerdem nimmt der amorphe Anteil in den Proben deutlich zu, was für eine Zersetzung der Proben spricht.

Im Basischen zeigt die Verbindung bei einem pH-Wert von 8 noch das identische Reflexmuster von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7). Jedoch nimmt die Intensität der Reflexe ab. Ab einem pH-Wert von 9 stimmen die Reflexlagen und -intensitäten nicht mehr mit denen der Verbindung 7 überein, was darauf hindeutet, dass die Probe sich zersetzt hat. Somit konnte gezeigt werden, dass die Struktur von Verbindung 7 im pH-Bereich von 5–8 erhalten bleibt.

4.5.7 Koordinationspolymere mit Trimesat-Linkern (7–9) als Kationentauscher

In Koorperation mit dem Institut für Nuklear-Chemie der Universität zu Köln wurde die Kapazität der Verbindungen 5–9 für den Austausch von ¹³⁷Cs⁺ mittels γ -Spektrometrie bzw. Liquid scintillation counting (LSC) analysiert. Untersuchungen mit einer ¹³⁷CsCl-Lösung zeigten einen erfolgreichen Austausch der (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen durch ¹³⁷Cs⁺ für die Verbindungen 7, 8 und 9, was die Eignung der Verbindungen für eine effiziente Entfernung von radioaktivem Cs⁺ aus wässrigen Lösungen belegt. Für die Verbindungen 5 und 6 konnte kein Austausch der Kationen detektiert werden. Der Schichtabstand wird in diesen Strukturen zu gering sein, sodass die (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen bzw. Cs⁺-Kationen nicht zwischen den Schichten hindurchdiffundieren können.

Tabelle 4.8 zeigt die aus den Aktivitäten bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d der Verbindungen 7, 8 und 9 sowie die Adsorptionsraten von ¹³⁷Cs⁺.

	K_d	Adsorption $(\%)$
$(CH_3)_2 NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM (7)$	5995(71)	96
$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM (8)$	3911(45)	95
$(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM $ (9)	12328(86)	98

Tabelle 4.8: Vergleich der Verteilungskoeffizienten K_d der Verbindungen 7, 8 und 9.

Es zeigt sich, dass die fluorierte Verbindung den niedrigsten K_d -Wert aufweist, während die höchste Adsorption von etwa 98 % des ¹³⁷Cs⁺ mit einem K_d -Wert von 12328(86) für Verbindung 9 bestimmt werden konnte. Diese Beobachtungen könnten auf den –I-Effekt des Fluorsubstituenten zurückzuführen sein. Dieser Effekt führt durch seine elektronenziehende Wirkung zu einer Schwächung der Wechselwirkungen zwischen den Cs⁺-Ionen und den Carboxylatgruppen. Im Gegensatz dazu scheint die NH₂-Gruppe die Wechselwirkung zwischen den Cs⁺-Ionen und den Carboxylatgruppen der Linker durch den +M-Effekt zu stärken.

Da mit Verbindung **9** die höchsten Werte erzielt werden konnten, wurden weitere Untersuchungen an der Verbindung durchgeführt. Es wurde eine Adsorptionsisotherme bestimmt (siehe Anhang S. 266, Abb. 8.48). Hierfür wurde nicht-radioaktives Cs⁺ als Träger verwendet. Aus der Isotherme wurde ein Cs/U-Verhältnis von 1:2 bestimmt. Es wurde außerdem untersucht, ob es möglich ist, die Verbindungen anschließend wieder zu regenerieren. Verbindung **9** wurde zunächst für 1 h in einer gesättigten $(CH_3)_2NH_2Cl-$ Lösung gerührt, jedoch konnte anschließend kaum ein Unterschied in der adsorbierten Menge an ¹³⁷Cs⁺-Kationen festgestellt werden. Auch nach einem Regenerationsversuch über 24 h konnten nur etwa 30 % der ¹³⁷Cs⁺-Kationen wieder durch $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen ausgetauscht werden. Die Regeneration wurde deshalb mit einer gesättigten KCl-Lösung getestet. Nach 24 h konnte hier ein eindeutiger Effekt beobachtet werden. Mittels LSC konnten noch etwa 10 % der ¹³⁷Cs⁺-Kationen in Verbindung **9** nachgewiesen werden. Der Rest wurde durch K⁺-Ionen ausgetauscht.

Es sollte in Zukunft sowohl überprüft werden, ob Verbindung **9** nach der Regeneration wieder ¹³⁷Cs⁺-Kationen adsorbieren kann als auch die Regenerierbarkeit der Verbindungen **7** und **8**. Die genauere Analyse der Regenerationszyklen für die Verbindungen **7–9** können weitere Einblicke in den Einfluss der Substituenten geben.

Außerdem können Untersuchungen wie die Selektivität gegenüber Cs^+ -Kationen in Anwesenheit von Na⁺/K⁺-Ionen weitere Aufschlüsse über die Austauschereigenschaften dieser Verbindungen bieten.

4.5.8 Synthesen mit H₃-CF₃-BTC

Mit dem CF_3 -substituierten BTC-Linker sind noch keine MOFs oder Koordinationspolymere in der Literatur bekannt. Allerdings konnten in der Arbeitsgruppe *Ruschewitz* von *D. Smets* bereits erfolgreiche Synthesen unter Verwendung dieses Linkers durchgeführt werden.^[62]

Um zu überprüfen, ob mit diesem Linker auch isotype Strukturen zu 5 oder 7 gebildet werden, wurde der Linker mit $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ in verschiedenen Lösungsmittelgemischen umgesetzt.

4.5.8.1 $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10)

Durch Solvothermalsynthese von H₃-CF₃-BTC und UO₂(NO₃)₂·6H₂O in EtOH/H₂O bei 100 °C für 48 h konnten Kristalle isoliert werden, die mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie untersucht wurden. Die Strukturanalyse ergab die Zusamensetzung $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnnm* mit Z = 4 und einem Zellvolumen von 1570,03(18) Å³. Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie der Gütefaktoren ist in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Detaillierte Informationen zu Atomlagen, -abständen, Auslenkungsparametern, Winkeln und weiteren Messparametern sind im Anhang, ab Seite 266, verfügbar.

 ($UO_2(H_2O)_n$)1/2[$UO_2(CF_3-BTC)$] (10).

 Verbindung
 $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10)

 Summenformel
 $C_{10}H_2F_3O_{10}U_2 + n H_2O$

 Raumgruppe (Nr.), Z
 Pnnm (58), 4

 Gitterparameter:
 a (Å)
 16,2808(10)

9,5780(6)

10,0683(7)

b (Å)

c (Å)

Tabelle 4.9: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10).

Zellvolumen (Å ³)		1570,03(18)
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0545
	$R_1 (I_o > 2\sigma(I) / \text{ alle Daten})$	0,0463/ 0,0538
	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I)/ \text{ alle Daten})$	0,1205/0,1240
	GooF	1,179

Abbildung 4.45 zeigt die erweiterte asymmetrische Einheit der Verbindung. Diese besteht aus einem Teil des CF₃-BTC-Linkers, der $(UO_2)^{2+}$ -Einheit und einem halben $(UO_2(H_2O)_n)^{2+}$ -Kation. Die Fehlordnung der an U2 koordinierenden Wasser-Moleküle wurden mit dem PART-Befehl verfeinert, jedoch sind in der Differenz-Fourier-Karte noch weitere Positionen fehlgeordneter Sauerstoffatome von Wasser-Molekülen zu erkennen. Aufgrund dessen wird das Kation als $(UO_2(H_2O)_n)^{2+}$ beschrieben, wobei in der Literatur n= 5 am häufigsten zu finden ist.^[184–186]



Abbildung 4.45: Darstellung der Kristallstruktur von $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10) mit Atombeschriftungen in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

Die Atome C1, C2, C5, O3, O4, O5, O7, O8 sowie F2 besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage 8h, während U1, C3, C4, C6, C7, O1, O2, O6 und F1 auf der speziellen Wyckoff-Lage 4g liegen und U2 auf der speziellen Lage 2b.

Abbildung 4.46 veranschaulicht die Koordinationsumgebung des Uranatoms U1. Die Koordinationsgeometrie von U1 ähnelt der in den Verbindungen **5–9** beobachteten. Die Sauerstoffatome O1 und O2 der Uranyl-Einheit haben einen Abstand von 1,766(10) Å bzw. 1,754(9) Å zu U1. Das U1-Atom wird von weiteren sechs Sauerstoffatomen der drei Carboxylatfunktionen (O3, O4 und O5) des Linkers bidentat-chelatisierend koordiniert. Die Bindungabstände betragen 2,534(6) Å (U1–O3), 2,456(6) Å (U1–O4) und 2,471(6) Å (U1–O5).



Abbildung 4.46: Darstellung der Koordinationsumgebung von U1 der Verbindung $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10), einschließlich der Atombezeichnungen und Bindungslängen (links) und der Darstellung des Koordinationspolyeders (rechts). Farbcode: U (hellgrau), O (rot).

Für das Uranatom U1 ergibt sich somit eine verzerrt hexagonal-bipyramidale Koordinationsumgebung, welche mit $Shape^{[177]}$ ($CShM_{HBPY-8} = 2,424$) bestätigt werden konnte. Diese Polyeder werden entlang der kristallographischen b-Achse zu anionischen Schichten verknüpft (siehe Abbildung 4.47).



Abbildung 4.47: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse. Die $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ -Kationen sind hier nicht dargestellt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Der Ladungsausgleich ist hier durch $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ -Kationen gegeben. Diese Kationen befinden sich zwischen den Schichten. In Abbildung 4.48 wird ersichtlich, dass die anionischen Schichten versetzt gestapelt sind und der verfügbare Platz zwischen ihnen von den $UO_2(H_2O)_4^{2+}$ -Kationen besetzt wird. Mit der SQUEEZE-Funktion^[178] des Programms PLATON^[179] konnte in den Daten der Einkristallstrukturlösung eine Restelektronendichte von nur 5 Elektronen pro Elementarzelle berechnet werden. Diese können nicht von noch vorhandenen, nicht verfeinerten Lösungsmittel-Molekülen, stammen, da die Zahl hierfür zu gering ist. Dies ist auch bei genauerer Betrachtung der Struktur zu erkennen, da zwischen den Schichten durch die sperrigen $UO_2(H_2O)_n^{2+}$ -Kationen kein Platz für weitere Lösungsmittel-Moleküle vorhanden ist (siehe Abbildung 4.48). Deshalb ist die Verbindung den Koordinationspolymeren zuzuordnen, da sich keine potentiellen Hohlräume bilden.

Anders als bei den in Kapitel 4.5.1, 4.5.3 und 4.5.4 vorgestellten Strukturen, die planare Schichten aufweisen wie $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5), zeigt diese Verbindung ein zickzackförmiges Muster, welches durch die Drehung der Carboxylatgruppen O3–C1–O4 mit einem Torsionswinkel von 45,345(7)° verursacht wird. Aufgrund der Abstoßung zwischen



Abbildung 4.48: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **10** entlang der kristallographischen b- (links) und c-Achse (rechts). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Carboxylat- und CF₃-Gruppen drehen sich diese Gruppen aus der Ebene des Rings heraus. Die Carboxylatfunktion O5–C6–O5 ist hiervon nicht betroffen, da in α -Position zu dieser Gruppe die beiden Protonen des Rings stehen. In den anderen Kristallstrukturen mit substituierten BTC-Linkern (Verbindungen **8** und **9**) wurden solche Torsionen nicht beobachtet, da die Substituenten über alle drei möglichen Positionen am Linker fehlgeordnet sind.

Um weitere Einblicke in die Struktur der Verbindungen $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ zu erhalten, wurde diese mit *ToposPro*^[181] analysiert. Diese Analyse des anionischen Gerüsts zeigt die *hcb*-Topologie, wie sie auch schon für die Verbindungen in Kapitel 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 und 4.5.4 sowie für die beiden literaturbekannten Koordinationspolymere von *Wang et al.*^[147] und *Dai et al.*^[143] gefunden werden konnten.

Abbildung 4.49 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der Reaktion von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und H_3 -CF₃-BTC. Die Diskrepanzen in den Reflexlagen und -intensitäten weisen darauf hin, dass die Verbindung nicht phasenrein dargestellt werden konnte. Das Diffraktogramm zeigt zudem einen hohen Untergrund und niedriges Signal-Rausch-Verhältnis, was auf eine schlechte Kristallinität der Probe hindeutet. Dies legt nahe, dass unter den gewählten Synthesebedingungen die Verbindung nicht als Hauptphase bzw. in phasenreiner Form erhalten werden konnte.



Abbildung 4.49: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und H_3 -CF₃-BTC in EtOH/H₂O (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10) dargestellt.

Trotz weiterer Variation der Synthesebedingungen wie z. B. der Temperatur, der Reaktionszeit oder des Lösungsmittel-Mediums konnte eine phasenreine Darstellung der Verbindung $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10) nicht erreicht werden. Hier würde eine feinere Abstimmung der Reaktionsbedingungen, inklusive Druck, Temperatur und Ausgangskonzentrationen helfen, die Bildung der gewünschten Phase besser nachzuvollziehen und kontrollieren zu können. Außerdem können in-situ-Beobachtungen der Kristallisation sowie in-situ-Röntgenbeugung Aufschluss über die Bildung der Phasen während der Reaktion geben und zur Optimierung der Syntheseparameter beitragen.

4.5.8.2 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11)

Durch die Zugabe von DMA zur Synthese wurden unter gleichen Bedingungen wie für die Verbindung $(UO_2(H_2O)_4)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10) (Kapitel 4.5.8.1) ebenfalls gelbe Kristalle erhalten. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte die Zusammensetzung $[UO_2(H_2O)_4)_{1/2}$

 CF_3 -BTC)(DMA)] (11) ermittelt werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Zellvolumen von 1222,84(11) Å³.

Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie Gütefaktoren ist in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Detaillierte Informationen wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter sind im Anhang, ab Seite 272, aufgeführt.

Tabelle 4.10: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11) vor und nach Anwendung der SQUEEZE^[178]-Funktion im Programm PLATON.^[179]

Verbindung		$(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)_2NH_2[UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)UO_2(CH_3)_2NH_2]UO_2(CH_3)UO_2(CH_$	CF_3 -BTC)(DMA)]
Summenformel			$\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{19}\mathrm{F}_{3}\mathrm{O}_{9}\mathrm{N}_{2}\mathrm{U}$
Raumgruppe (Nr.), Z			$P\bar{1}$ (2), 2
Gitterparameter:	a (Å)		9,3543(5)
	b (Å)		9,6099(5)
	c (Å)		14,6564(7)
	α (°)		100,595(2)
	β (°)		99,020(2)
	$\gamma~[^{\circ}]$		104,820(2)
Zellvolumen (Å ³)			1222,84(11)
Gütefaktoren			
	$R_{\rm int}$		0,0575
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0351/ $0,0529$
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	$0,0771/\ 0,1453$
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	1,044/ 1,086

Die asymmetrische Einheit der Verbindung ist in Abbildung 4.50 dargestellt. Diese enthält ein vollständiges Linker-Molekül, ein Uranyl-Kation und ein koordinierendes DMA-Molekül. Die Schwingungsellipsoide des koordinierenden DMA-Moleküls sind stark vergrößert, jedoch konnte keine chemisch sinnvolle Fehlordnung mit dem PART-Befehl verfeinert werden. Alle Atome befinden sich auf der *Wyckoff*-Lage *2i*.



Abbildung 4.50: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11) mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt.

Abbildung 4.51 zeigt die Koordinationsumgebung von U1. Die lineare Anordnung der Uranyl-Gruppe ist durch die axialen Sauerstoffatome O1 und O2 gekennzeichnet, die eine U–O-Bindungslänge von 1,771(5) Å (U1–O1) und 1,776(5) Å (U1–O2) aufweisen. In der äquatorialen Ebene wird die Koordinationssphäre des Uranatoms von einem DMA-Molekül (O9) sowie von vier Sauerstoffatomen (O3, O6, O7 und O8) der Carboxylatgruppen von drei Linkern ergänzt. Die Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome der Carboxylatfunktionen liegen bei 2,326(4) Å für U1–O3, 2,344(3) Å für U1–O6 sowie 2,469(5) Å und 2,479(3) Å für die Bindungslänge U1–O7 und U1–O8. Das koordinierende DMA-Molekül weist einen Abstand von 2,334(5) Å (U1–O9) auf. Für das Uranatom ergibt sich somit eine verzerrte pentagonale Bipyramide, was mit dem durch Shape^[177] berechneten Wert von $CShM_{JPBPY-7} = 1,653$ bestätigt wurde.



Abbildung 4.51: Darstellung der Koordinationsumgebung von U1 der Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(CF₃-BTC)(DMA)] (11), einschließlich der Atombezeichnungen und Bindungslängen (links) und der Darstellung des Koordinationspolyeders (rechts). Farbcode: U (hellgrau), O (rot).

Die Carboxylatfunktionen koordinieren unterschiedlich an das Uranyl-Kation: Die Carboxylatgruppe O7–C10–O8 koordiniert bidentat-chelatisierend an U1, während die anderen beiden Gruppen (O3–C1–O4 und O5–C9–O6) monodentat koordinieren. Innerhalb der Carboxylatfunktionen ist die Bindungslänge von C1–O4 mit 1,235(6) Å deutlich kürzer als C1–O3 mit 1,282(6) Å. Gleiches ist in den Bindungslängen zwischen C9–O5 und C9–O6 zu beobachten. Hier liegen die Bindungslängen bei 1,235(5) Å und 1,282(5) Å. Die Abwesenheit von Protonen an den Carboxylat-Sauerstoffatomen und die Unterschiede der C–O Bindungslängen deuten darauf hin, dass es sich bei C1–O4 und C9–O6 um Doppelbindungen handelt, was durch die kürzeren Bindungslängen im Vergleich zu C1–O3 und C9–O5 untermauert wird.

Die pentagonalen Bipyramiden werden durch die Linkermoleküle zu anionischen Ketten verknüpft, wie in Abbildung 4.52 gezeigt ist. Die Kettenstruktur ist auf die Koordination des DMA-Moleküls und der monodentaten Koordination der zwei Carboxylatfunktionen zurückzuführen, wodurch die Verknüpfung lediglich in einer räumlichen Richtung stattfindet.

Der Ladungsausgleich ist durch Dimethylammoniumkationen gegeben, welche durch Hydrolyse des Lösungsmittels während der Synthese gebildet werden. Da die Kationen



Abbildung 4.52: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11) entlang der Blickrichtung [7, -6, -6]. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

stark fehlgeordnet vorliegen, konnten die Positionen nicht verfeinert werden. Deshalb wurde mittels Differenz-Fourier-Karte zwei potenzielle Positionen zwischen den Ketten von Verbindung **11** bestimmt. Abbildung 4.53 zeigt einen Auschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung (**11**), in welcher die potenzielle Position des $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kations visualisiert wird. Die gelbe gestrichelte Linie illustriert die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Gerüst der Verbindung. Mit der SQUEEZE-Funktion^[178] im Programm PLATON^[179] konnten 103 Elektronen pro Elementarzelle ermittelt werden, welche von nicht verfeinerten Lösungsmittelmolekülen zwischen den Ketten stammen. Nach Abzug von zwei $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen $(2 \times 27$ Elektronen) könnten die restlichen Elektronen von weiteren Wasser-, Ethanol- oder DMA-Molekülen stammen. Ohne weitere Analytik lässt sich hier jedoch keine genaue Aussage treffen.



Abbildung 4.53: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **11** mit potenzieller Position der (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Abbildung 4.54 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung. Es wird deutlich, dass die Reflexlagen im experimentellen Diffraktogramm tendenziell zu kleineren Winkeln (2θ) verschoben sind im Vergleich zu den berechneten Reflexen. Diese Verschiebung kann durch die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter erklärt werden. Da die Einkristallmessung bei einer Temperatur von 100 K durchgeführt wurde, sind die Gitterkonstanten aus diesen Daten geringfügig kleiner als bei Raumtemperatur (RT), was zur Folge hat, dass die Reflexe bei RT zu kleineren Winkeln verschoben sind. Die Reflexintensitäten stimmen weitestgehend überein. Kleine Unterschiede in den Intensitäten sind hier zu erwarten, da das Kation und weitere nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle in der Kristallstrukturverfeinerung nicht berücksichtigt wurden. Insgesamt zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm jedoch eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Reflexlagen und -intensitäten mit den aus den Einkristalldaten berechneten Werten. Verbindung **11** konnte somit phasenrein hergestellt werden, weshalb die thermische Stabilität der Verbindung im Folgenden untersucht werden konnte.



Abbildung 4.54: Röntgenpulverdiffraktogramm von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11) (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung). Für einen besseren Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11) dargestellt.

In Abbildung 4.55 sind die DSC/TG-Kurven von Verbindung (11) dargestellt. Aus der TG-Analyse ist ersichtlich, dass die Verbindung bis zu einer Temperatur von etwa 450 °C ohne signifikanten Massenverlust stabil bleibt. Bei Temperaturen über 450 °C erfolgt ein Massenverlust von 22 %, begleitet von einem exothermen Signal in der DSC-Kurve. Für die Zersetzung des Kations unter Freisetzung von Dimethylamin ist ein Massenverlust von 6,8 % zu erwarten. Die Abgabe des koordinierenden DMA-Moleküls würde zu einem berechneten Massenverlust von 12,8 % führen. Da der experimentell beobachtete Massenverlust in der TG-Kurve den theoretisch berechneten Wert übersteigt, kann gefolgert werden, dass die Zersetzung des Gerüsts einhergeht. Die weitere Abnahme der Masse bis 1000 °C zeigt, dass die Zersetzung der Verbindung weiter fortschreitet, mit einem weiteren exothermen Signal bei 820 °C, was auf eine thermische Zersetzung der Strukturkomponenten hindeutet.

Zu Beginn der TG-Kurve ist ein geringfügiger Massenverlust von 1 % zu beobachten, der auf Lösungsmittelreste auf der Oberfläche der Probe zurückzuführen ist. Eigentlich wäre hier ein größerer Massenverlust zu erwarten, aufgrund der mit SQUEEZE^[178] gefundenen Restelektronendichte von 103 Elektronen pro Elementarzelle. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass die Probe vor der Messung nicht frisch aus der Mutterlauge abfiltriert wurde und somit bereits vor der Messung Lösungsmittel verloren hat, welches sich zwischen den Ketten befand.

Infolgedessen liefert die TG-Analyse keine zusätzlichen Informationen über die nicht koordinierenden Lösungsmittelmoleküle. Eine unmittelbar nach der Synthese durchgeführte DSC/TG-Messung sowie eine Elementaranalyse könnten potenziell weitere Einblicke in die Zusammensetzung der Verbindung ermöglichen.



Abbildung 4.55: DSC/TG-Analyse der Verbindung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11).

4.6 Darstellung von Koordinationspolymeren und MOFs mit BTB-Linkern

Der Einsatz von Trimesaten als Linker in den Synthesen hat sich in dieser Arbeit als effektiv für die Bildung von anionischen Koordinationspolymeren mit einer *hcb*-Topologie erwiesen. Mit dem H₃-BTB Linker und Uranyl-Kationen ist bereits ein Koordinationspolymer mit anionischem Gerüst literaturbekannt, welches ebenfalls die *hcb*-Topologie aufweist.^[147] Vor diesem Hintergrund wurden weitere Derivate wie H₃-3F(o)-BTB, H₃-6F(o)-BTB und H₃-3F(i)-BTB synthetisiert und sowohl in Solvothermalsynthesen als auch mit der isothermalen Verdampfungs-Methode mit UO₂(NO₃)₂·6 H₂O umgesetzt. In diesem Kontext wurde überprüft, ob sich durch die systematische Variation der Fluorierung an den Benzol-Ringen und die Anpassung der Synthesebedingungen Verbindungen mit veränderten strukturellen Eigenschaften erfolgreich realisieren lassen und welchen Einfluss die Fluorierung auf die Strukturen der Verbindungen hat.

4.6.1 (CH₃)₂NH₂[UO₂(*3F(o)*-BTB)] (12) und (CH₃)₂NH₂[UO₂(*6F(o)*-BTB)] (13)

Im Rahmen der solvothermalen Synthesen wurden $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und die beiden Linker H_3 -3F-(o)-BTB sowie H_3 -6F(o)-BTB eingesetzt. Aus der Reaktion in DMF und $HCl_{(aq)}$ mit H_3 -3F-(o)-BTB konnten Kristalle erhalten werden, welche sowohl mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse als auch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert wurden.

Eine Kurzübersicht der kristallographischen Parameter ist in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Detaillierte Informationen bezüglich der Atompositionen, interatomaren Abstände, Auslenkungsparameter, Bindungswinkel sowie zusätzlicher messtechnischer Details sind im Anhang aufgeführt, beginnend ab Seite 278. Aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse ergab sich die genäherte Zusammensetzung "(CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(o)-BTB)] · x LM" (**12**).

(3)2					
Verbindung		$(\mathrm{CH}_3)_2\mathrm{NH}_2[\mathrm{UO}_2(3)]$	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot x LM (12)$		
Summenformel			$C_{29}H_{20}F_{3}O_{8}NU (+ LM)$		
Raumgruppe (Nr.), Z			$P3_121 (152), 6$		
Gitterparameter:	a (Å)		17,4112(11)		
	c (Å)		19,143(2)		
Zellvolumen (Å ³)			5025,7(8)		
Gütefaktoren					
	$R_{\rm int}$		0,1106		
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	$0,1191/\ 0,1532$		
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	0,3253/ $0,3995$		
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	1,450/ $2,944$		

Tabelle 4.11: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot xLM$ (12).

Das Strukturmodell für diese Verbindung wurde in der trigonalen Raumgruppe $P3_121$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle aufgestellt. Die Verbindung wird jedoch in dem enantiomorphen Raumgruppen-Paar $P3_121$ und $P3_221$ (Nr. 152 und 154) vorliegen (Flack(x) = 0, 52(6)). Deshalb wurde der *TWIN*-Befehl genutzt und die Verbindung als racemischer Zwilling verfeinert.

Die Gitterkonstanten a und b sind mit einer Länge von 17,4112(11) Å gleich groß, während die Gitterkonstante c mit 19,143(2) Å nur geringfügig länger als die beiden anderen Achsen ist. Dies unterscheidet sich von den Literaturwerten für die isostrukturelle Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTB)].^[147] Bei der unfluorierten Variante ist die c-Achse mehr als doppelt so lang wie die a- und b-Achsen (siehe Tabelle 4.12). Des Weiteren wurden in der von Wang et al. publizierten Verbindung zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle gefunden. In Anbetracht dieser signifikanten Unterschiede wurden die Beugungsbilder der Verbindung 12 genauer analysiert, um zu überprüfen, ob mögliche Überstrukturreflexe zu erkennen sind, die auf eine verlängerte c-Achse hindeuten würden.
Tabelle 4.12: Vergleich der Gitterkonstanten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)]^{[147]}$ und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)]$ (12).

(0)2		
Verbindung	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)]$	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(\Im F(o)-BTB)]$
Raumgruppe (Nr.), Z Gitterparameter:	$P3_121$ (152), 12	$P3_121$ (152), 6
$\begin{array}{c} a (\mathring{A}) \\ c (\mathring{A}) \end{array}$	17,3260(5) 39,892(2)	17,4112(11) 19,143(2)
Zellvolumen (Å ³)	10370,8(7)	5025,7(8)

Abbildung 4.56 zeigt eine Sequenz von computergenerierten Präzessionsbildern aus den Einkristalldaten von Verbindung **12**, welche die Beugungsmuster veranschaulichen. Insbesondere in den Präzessionsbildern, die die Schichten 0kl und h0l darstellen, ist eine signifikante diffuse Streuung sichtbar. Diese diffuse Streuung deutet auf Fehlordnungen oder Defekte im Kristallgitter hin, die wahrscheinlich durch Stapelfehler der Schichten verursacht werden. Da die Schichten entlang [001] stapeln, ist im Präzessionsbild hk0 keine diffuse Streuung zu erkennen. In den Daten der Röntgeneinkristallmessung konnte eine zweite Domäne gefunden werden, jedoch ließen sich diese nicht voneinander separieren, was eine getrennte Integration nicht möglich machte. Da außerdem keine Überstruktur-Reflexe zu erkennen sind, liefern die für Verbindung **12** erhaltenen Beugungsdaten keinen Hinweis auf eine Verlängerung der *c*-Achse.



Abbildung 4.56: Computergenerierte Präzessionsbilder aus den Röntgeneinkristalldaten von Verbindung **12**. Dunklere Farbtöne entsprechen einer höheren Belichtung der Pixel. Von links nach rechts: 0kl, h0l, hk0.

Da aufgrund der ausgeprägten diffusen Streuung ein beträchtlicher Anteil an Intensität der Reflexe fehlt, konnte die Struktur mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie nicht abschließend aufgeklärt werden.

18 der insgemsamt 54 Atome in der ASU ließen sich nur isotrop verfeinern (siehe Anhang, Abb.8.49, S. 8.49). Es konnte außerdem festgestellt werden, dass die Schwingungsellipsoide der anisotrop verfeinerten Atome sehr stark entlang der kristollagrafischen *c*-Achse auslenken. Deshalb wird " $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)]$ " hier nur als genähertes Strukturmodell vorgestellt.

Wie $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB) \cdot DMF \cdot 6,5 H_2O^{[147]}$ bildet Verbindung **12** ebenfalls ein anionisches Gerüst, wobei die UO_2^{2+} -Kationen von 3F(o)-BTB³⁻-Anionen koordiniert werden. In der asymmetrischen Einheit sind ein UO_2^{2+} -Kation, ein 3F(o)-BTB³⁻-Linkeranion und ein $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kation enthalten. Die Fluoratome sind jeweils über zwei Positionen fehlgeordnet. Da diese im Strukturmodell teilweise nicht in der Ebene der Benzol-Ringe liegen, wurde versucht, die Fluoratome zu fixieren. Dies führte nicht zu einem besseren Ergebnis, was wahrscheinlich an der schlechten Datenqualität liegt. Jedes Uranatom ist von acht Sauerstoffatomen umgeben, wobei sich die beiden Uranyl-Sauerstoffatome in axialer Richtung befinden, während die verbleibenden sechs Sauerstoffatome in der äquatorialen Ebene von drei Carboxylatfunktionen der Linker stammen.



Abbildung 4.57: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung (**12**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Kationen in den Poren werden nicht gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Verbindung 12 weist eine zweidimensionale Schichtstruktur auf. Innerhalb jeder Schicht sind wabenförmige Fenster zu erkennen (Abbildung 4.57) mit einer Größe von 12×12 Å. Da die Fluoratome in die Fenster hineinragen, sind diese kleiner als in der Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTB)] (15 Å × 15 Å).

Die $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen befinden sich zwischen den Schichten und sind zwischen den Sauerstoff- und Fluoratomen der 3F(o)-BTB-Linker lokalisiert (Abbildung 4.58). Diese Anordnung wird durch die negativen Partialladungen der O- und F-Atome begünstigt, die H…F- und H…O-Wechselwirkungen mit den positiv geladenen Kationen ermöglichen.



Abbildung 4.58: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(o)-BTB)]
(12) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Die Stapelfolge der Verbindung **12** ist in Abbildung 4.59 dargestellt. Die Schichten stapeln durch $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen versetzt zueinander.

Um weitere Einblicke in die Struktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)]$ zu erhalten, wurde diese mit ToposPro^[181] analysiert. Diese Analyse des anionischen Gerüsts zeigt ebenfalls die *hcb*-Topologie.



Abbildung 4.59: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung (12) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen zwischen den Schichten sind nicht dargestellt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), N (blau), H (grau).

Zur Überprüfung der Reinheit wurde die Substanz mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Reaktionen mit H_3 -6F(o)-BTB und $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ resultierten ausschließlich in kristallinen Pulvern, weshalb von den Produkten ebenfalls Röngtenpulverdiffraktogramme aufgenommen wurden. Die experimentellen Diffraktogramme wurden mit den theoretischen Reflexlagen und -intensitäten verglichen, welche aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse von *Wang et al.*^[147] generiert wurden.

Aus der Abbildung 4.60 ist ersichtlich, dass die Diffraktogramme der beiden Produkte eine relativ gute Übereinstimmung mit den berechneten Daten zeigen. Dennoch sind Abweichungen in den Reflexlagen zu beobachten, da beispielsweise die Reflexe bei 8,3° und 12,5° der experimentellen Diffraktogramme gegenüber den theoretischen leicht verschoben sind. Zusätzlich stimmen die Intensitäten der Reflexe bei 20,5° und 23,5° nicht überein. Beim Vergleich der beiden Diffraktogramme beider Produkte sind ebenfalls leichte Verschiebungen in den Reflexlagen zu erkennen, jedoch ist eine genauere Analyse aufgrund der geringen Qualität der Diffraktogramme eingeschränkt. Dennoch ist hier ersichtlich, dass auch $(CH_3)_2NH_2[UO_2(6F(o)-BTB)]$ (13) dargestellt werden konnte.



Abbildung 4.60: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus der Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit H_3 -3F(o)-BTB bzw. H_3 -6F(o)-BTB (*Rigaku MiniFlex500-C*, Cu-K α -Strahlung). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)]^{[147]}$ dargestellt.

Wang et al. untersuchten auch die thermische Stabilität der unfluorierten Verbindung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)]$ mittels TG-Analyse. Die Verbindung zeigte einen Massenverlust im Bereich von 50 °C bis 200 °C von 12 %,^[147] welcher auf die nicht koordinierenden Lösungsmittel-Moleküle zurückzuführen ist. Die TG-Kurve erreicht im Anschluss ein Plateau, bevor die Zersetzung ab einer Temperatur von 380 °C einsetzt.

In Abbildung 4.61 ist die TG-Analyse der Verbindungen **12** und **13** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Verbindung **12** ab einer Temperatur von 100 °C an Masse verliert. Der Massenverlust verlangsamt sich im Bereich von 200 °C bis 300 °C, bevor die Zersetzung der Verbindung beginnt. Ein definiertes Plateau, welches auf eine Stabilität des Gerüsts nach Lösungsmittelabgabe hinweisen würde, wird nicht erreicht. Die mit der SQUEEZE-Funktion^[178] berechnete Restelektronendichte von 833 Elektronen pro Elementarzelle und ein Massenverlust der ersten Stufe von 10% entsprechen in etwa 7 H₂O und 2 DMF-Molekülen, weshalb für Verbindung **12** eine Zusammensetzung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot 7 H_2O \cdot 2 DMF$ abgeschätzt werden kann.



Abbildung 4.61: TG-Analyse der Verbindungen $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)]$ (12) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(6F(o)-BTB)]$ (13).

Verbindung 13 zeigt einen minimalen Massenverlust bis 100 °C, der vermutlich auf oberflächlich anhaftende Lösungsmittelmoleküle wie Wasser zurückzuführen ist. Ein größerer Massenverlust von 7 % wird erst ab einer Temperatur von 130 °C beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Schichten mit steigendem Fluorierungsgrad der Verbindungen stärkere Wechselwirkungen mit dem Gerüst eingehen. Die Masse nimmt im weiteren Verlauf der Kurve deutlich weniger stark ab, bis ab einer Temperatur von 310 °C die endgültige Zersetzung der Probe beginnt.

Da sowohl die Verbindung **12** als auch **13** kein Plateau erreichen, ist die genaue Zersetzungstemperatur nicht präzise zu bestimmen. Bei den beiden Verbindungen ist eher ein gradueller Übergang nach dem Verlust der Lösungsmittelmoleküle zu beobachten, was vermuten lässt, dass die Zersetzung des Kations unter Abspaltung von $(CH_3)_2NH$ mit der Zersetzung des Gerüsts einhergeht.

Die TG-Analyse verdeutlicht, dass mit steigender Fluorierung der Verbindungen die Lösungsmittelmoleküle erst bei höheren Temperaturen abgegeben werden. Dieses Verhalten lässt sich durch die verstärkten Wechselwirkungen wie $H \cdots F$ zwischen Lösungsmittel und Gerüststruktur erklären. Trotzdem erweist sich $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)]$ als die thermisch stabiler im Vergleich zu Verbindung **12** und **13**, da die Zersetzung erst bei einer Temperatur über 380 °C einsetzt. Diese Beobachtungen stimmen mit den bisherigen Ergebnissen des Arbeitskreis $Ruschewitz^{[62,162,167]}$ überein.

4.6.2 UoC-3: (CH₃)₂NH₂[UO₂(*3F(i)*-BTB)] (14)

Durch die solvothermale Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und $H_3-3F(i)$ -BTB in einem Lösungsmittelgemisch aus DMF/H₂O/HCl (4:1:0,1) konnten gelbe Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie untersucht wurden. Die Strukturanalyse ergab die Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot x LM$ (14). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnna* mit Z = 4. Diese wird im Folgenden UoC-3 (UoC: <u>University of Cologne</u>) genannt. Eine Kurzübersicht der Strukturparameter sowie Gütefaktoren ist in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

PLATON	.[179]		
Verbindung		$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-H_2)]$	BTB)] · x LM (14)
Summenformel		$C_{29}H$	$H_{20}F_{3}O_{8}NU (+ LM)$
Raumgruppe (Nr.), Z			Pnna (52), 4
Gitterparameter:			
	a (Å)		12,9279(5)
	b (Å)		11,5597(4)
	c (Å)		30,009(1)
	Zellvolumen (Å ³)		4484,7(3)
Gütefaktoren:			
	R_{int}		0,0952
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0703/ $0,0880$
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	$0,1550/\ 0,1988$
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	0,947/ $1,210$

Tabelle 4.13: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von UoC-3 nach und vor Anwendung der SQUEEZE^[178]-Funktion im Programm PLATON.^[179]

Weitere Einzelheiten wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter von UoC-3(DMF) (14) sind im Anhang, ab Seite 288, aufgeführt. Um zu überprüfen, ob das Lösungsmittel einen Einfluss auf die sich bildende Struktur hat, wurde die Synthese ebenfalls in $\text{DEF/H}_2\text{O/HCl}$ (4:1:0,1) durchgeführt. Aus dieser Synthese konnten ebenfalls gelbe Kristalle erhalten werden.

Die aus der Einkristallstrukturanalyse resultierende Verbindung $(C_2H_5)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot x$ LM kristallisiert isotyp zu UoC-3(DMF). Tabelle 4.14 zeigt die Gitterparameter der beiden Verbindungen. Es ist zu erkennen, dass durch den Einsatz der unterschiedlichen Lösungsmittel kein signifikanter Unterschied in der Struktur erzielt werden kann und eine Verbindung mit dem gleichen Gerüst gebildet wird, welche im Folgenden als UoC-3(DEF) bezeichnet wird.

Verbindung	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]$	$(C_2H_5)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]$	
Gitterparameter:			
a (Å)	12,9279(5)	12,9023(5)	
b (Å)	11,5597(4)	11,5845(4)	
c (Å)	30,009(1)	30,001(1)	
Zellvolumen (Å ³)	4484,7(3)	4484,1(3)	

Tabelle 4.14: Vergleich der Gitterkonstanten von UoC-3 dargestellt in DMF bzw. DEF.

Im Folgenden wird nur auf die Struktur von UoC-3(DMF) näher eingegangen.

Die erweiterte asymmetrische Einheit ist in Abbildung 4.62 dargestellt. Da durch den 3F(i)-BTB³⁻-Linker eine Spiegelebene verläuft, ist dieser in der asymmetrischen Einheit fragmentiert. Die Atome U1, F2, C9, C11, C12, C15 und C16 liegen auf der speziellen Wyckoff-Lage 4c, alle anderen Atome besetzen die allgemeine Lage 8e.

Die Koordination des $\mathrm{UO_2}^{2+}$ -Kations durch die drei negativ geladenen Carboxylatgruppen resultiert in einer negativen Ladung der SBU, welche durch $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{NH_2}^+$ -Kationen kompensiert wird. Diese bilden sich während der Synthese durch Hydrolyse von DMF unter sauren Bedingungen.^[180] Es wurden potenzielle Positionen für das Kation identifiziert, jedoch konnten diese nicht chemisch sinnvoll verfeinert werden, da dieses über viele Positionen fehlgeordnet vorliegt. Infolgedessen wurden diese Kationenpositionen zusammen mit den ungeordneten Lösungsmittelmolekülen innerhalb der Poren in den abschließenden Verfeinerungen nicht berücksichtigt. Hierfür wurde die Funktion SQUEEZE^[178] in PLATON^[179] verwendet.



Abbildung 4.62: Darstellung der Kristallstruktur von UoC-3(DMF) mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Koordinationsumgebung um U1 und der 3F(i)-BTB³⁻-Linker sind durch transparente Atome ergänzt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Alle drei Carboxylatfunktionen koordinieren bidentat-chelatisierend an U1. Das U⁶⁺-Kation U1 wird insgesamt von acht Sauerstoffatomen umgeben, wobei zwei von den Uranylsauerstoffatomen (O1) und weitere sechs (O2, O3 und O4) von drei Carboxylatfunktionen des 3F(i)-BTB³⁻-Linkers stammen. Dadurch ergibt sich laut $Shape^{[177]}$ eine verzerrte hexagonale Bipyramide. Der CShM-Wert liegt bei $CShM_{HBPY-8} = 2,493$ und somit genau an der Grenze für eine mathematisch sinnvolle Beschreibung. Die beiden symmetrieäquivalenten Sauerstoffatome der Uranyleinheit (U1–O1 = 1.754(8) Å) bilden die Spitzen der Bipyramide, während die Basis von sechs Sauerstoffatomen der Carboxylat-Linker gebildet wird (Abbildung 4.63). Sie bilden ein Sechseck mit U1–O-Abständen im Bereich von 2,470(7) bis 2,474(7) Å und O–U1–O-Winkeln der benachbarten Sauerstoffatome im Bereich von 53,0(2)–67,7(2)°. Auch die Winkelsumme von 361,7° weist auf eine nahezu ideale planare hexagonale Ebene als Basis der Bipyramide hin. Die mit Shape^[177] berechnete Verzerrung ist somit in den langen U–O-Bindungen der Carboxylatgruppen im Vergleich zu den kurzen U–O-Bindungen der Uranylsauerstoffatome sowie den um etwa 14,7° unterschiedlichen O–U–O-Winkeln begründet.



Abbildung 4.63: Angabe der U–O-Abstände in Å von UoC-3 mit Beschriftung der Atome und Bindungslängen (links). Darstellung des Koordinationspolyeders um U1 (rechts). Farbcode: U (hellgrau), O (rot).

Die Elementarzelle enthält vier $UO_2^{2^+}$ -Einheiten, die durch vier 3F(i)-BTB³⁻-Anionen verbunden sind. Dies führt zu einem dreidimensionalen anionischen Gerüst der Zusammensetzung $[UO_2(3F(i)$ -BTB)]_n^- mit großen ovalen Kanälen entlang der kristallographischen *b*-Achse (Abbildung 4.64) mit einer Größe von etwa 10 Å × 8 Å unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien. Die Ladung wird durch Dimethylammoniumkationen ausgeglichen. Entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achse weist die Struktur eine dichte Packung auf (siehe Anhang, S. 296, Abb. 8.50), sodass UoC-3 als MOF mit einem 1D-porösen Kanalsystem klassifiziert werden kann.

Diese hochporöse Struktur ist bemerkenswert, da sowohl mit dem unfluorierten^[147] (Kapitel 2.1.3) als auch mit dem am äußeren Ring fluorierten BTB³⁻-Linker (Kapitel 4.6.1) Koordinationspolymere mit einer Schichtstruktur erhalten wurden. Die Torsionswinkel zwischen dem Innenring und den Benzoatringen liegen in diesen Verbindungen zwischen 22,3° und 26,7°. Die Rotation zwischen den Carboxylatgruppen und den Benzoatringen ist jedoch immer entgegengesetzt zur Rotation zwischen dem inneren Ring und den Benzoatsubstituenten, sodass sich in der Summe kleine Torsionswinkel zwischen den Carboxylatgruppen und 16,4° liegen. Dies führt zu der beobachteten Bildung eines zweidimensionalen Koordinationspolymers. In der Struktur von UoC-3 werden aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen dem Benzoatringen und den Fluorsubstituenten deutlich größere Torsionswinkel zwischen dem



Abbildung 4.64: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von UoC-3 entlang der kristallographischen b-Achse. Die nicht koordinierenden DMF-Moleküle sowie die Kationen in den Poren werden nicht gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

inneren Ring und den Benzoatringen (40,3°–63,9°) beobachtet. Bei zweien (symmetrieäquivalent) erfolgt die Drehung der Carboxylatgruppe in die entgegengesetzte Richtung, wodurch sich diese Torsion auf einen Gesamtwinkel von etwa 12,9° verringert. Bei der dritten Benzoatgruppe jedoch drehen sich der Phenylring und die Carboxylatgruppe in die gleiche Richtung, sodass sich eine fast senkrechte Anordnung der Carboxylatgruppe in Bezug auf den inneren Ring ergibt (84,7°) (Abbildung 4.65). Dies führt zur Bildung einer dreidimensionalen Gerüststruktur im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Koordinationspolymeren. Ein zu UoC-3 analoges Verhalten wurde für die Verbindung NU-1301^[148] (Kapitel 2.1.3), welche Me₃-BTB^{3–}-Linkermoleküle mit Methylsubstituenten im inneren Ring enthält, beobachtet.

Es ist bekannt, dass die beiden Kationen $(CH_3)_2NH_2^+$ und $(C_2H_5)_2NH_2^+$ durch Hydrolyse von DMF bzw. DEF unter sauren Bedingungen gebildet werden.^[180,187] Jedoch konnten die Kationenpositionen nicht genau verfeinert werden, weshalb mittels Differenz-Fourier-



Abbildung 4.65: Koordination des 3F(i)-BTB³⁻-Linkers in der Kristallstruktur von UoC3. Die Koordinationsumgebung um U1 ist als hellblaues Polyeder dargestellt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Karte zwei der potenzielle Positionen innerhalb der Poren von UoC-3(DMF) und UoC-3(DEF) bestimmt wurden (Abbildung 4.66). Versuche, diese Kationenpositionen zu verfeinern, schlugen jedoch fehl, da die Kationen durch die Größe der Poren und die Symmetrie fehlgeordnet vorliegen.

Für UoC-3(DMF) wurden 692 Elektronen in den lösungsmittelzugänglichen Poren berechnet. Nach Abzug von vier Gegenkationen (4 × 27 Elektronen) stimmen die verbleibenden Elektronen mit vier DMF-Molekülen pro Formeleinheit in etwa überein. Somit kann die Zusammensetzung von UoC-3(DMF) als $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]\cdot 4DMF$ beschrieben werden. Unter Verwendung von DEF als Lösungsmittel befinden sich $(C_2H_5)_2NH_2^+$ -Kationen (43 Elektronen) zum Ladungsausgleich des Gerüsts in den Poren. Die SQUEEZE-Funktion^[178] berechnet 618 Elektronen für die lösungsmittelzugänglichen Hohlräume, woraus eine Zusammensetzung für UoC-3(DEF) von $(C_2H_5)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]\cdot 2DEF$ abgeleitet werden kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den größeren räumlichen Anforderungen von $(C_2H_5)_2NH_2^+$ -Kationen und DEF-Lösungsmittelmolekülen. Da das Kation zum Ladungsausgleich notwendig ist und dieses deutlich mehr Raum in der Pore



Abbildung 4.66: Ansicht einer Pore von UoC-3 entlang [010] mit potenziellen Positionen der fehlgeordneten $(CH_3)_2NH_2^+$ - (links, nach Reaktion in DMF) und $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$ -Kationen (rechts, nach Reaktion in DEF), wie sie in Differenz-Fourier-Karten gefunden wurden.

einnimmt als die $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen in UoC-3(DMF), ist es schlüssig, dass weniger DEF-Moleküle in den Poren von UoC-3(DEF) vorliegen. An dieser Stelle kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich weitere Lösungsmittel-Moleküle wie Wasser in den Poren der beiden Verbindungen befinden.

Um weitere Einblicke in die Struktur der Verbindungen zu erhalten, wurde UoC-3(DMF) mit Topos $Pro^{[181]}$ analysiert. Diese Analyse des anionischen Gerüsts zeigt die *ths* (ThSi₂)-Topologie, ein uninodales Netz mit 3 Verknüpfungen (Punktsymbol: 10³). In UoC-3 bilden vier dieser *ths*-Netze eine vierfach interpenetrierende Struktur.

In Abbildung 4.67 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von UoC-3(DMF) und UoC-3(DEF) im Vergleich zu den berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus der Einkristallstrukturanalyse dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Reflexlagen und -intensitäten gut mit den berechneten übereinstimmen, was darauf schließen lässt, dass beide Verbindungen phasenrein erhalten werden konnten.



Abbildung 4.67: Röntgenpulverdiffraktogramme von UoC-3(DMF) und UoC-3(DEF) (gemessen mit Mo-Kα₁-Strahlung, Stoe Stadi P). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF) dargestellt.

Bei verschiedenen Gegenkationen und Lösungsmittelmolekülen innerhalb der Poren wurden nur sehr geringe Verschiebungen der Gitterparameter beobachtet. Des Weiteren wurde untersucht, ob UoC-3 auch entsteht, wenn das Gegenkation durch direkte Zugabe von $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ zur Synthese in einem EtOH/H₂O-Lösungsmittelgemisch gegeben wird. Dies würde auch bestätigen, dass es sich in der Struktur von UoC-3(DMF) um das Kation $(CH_3)_2NH_2^+$ handelt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 4.68) zeigt deutlich, dass unter diesen Synthesebedingungen auch UoC-3 gebildet wird. In einem Kontrollexperiment mit einem EtOH/H₂O-Lösungsmittelgemisch ohne Zugabe von $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ bildete sich lediglich eine gelbe Lösung, aus der ein farbloser Feststoff ausfiel, wobei es sich um den nicht umgesetzten Linker handelt.



Abbildung 4.68: Röntgenpulverdiffraktogramm von UoC-3 synthetisiert in einem EtOH/H₂O-Lösungsmittelgemisch unter Zugabe von $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ (gemessen mit Mo-K_{α}1-Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF) dargestellt.

4.6.2.1 Darstellung von UoC-3 in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Durch die Synthese von UoC-3 in DEF konnte kein Templateffekt erzielt werden. Daher wurde der Einfluss anderer Lösungsmittel und der bei der Hydrolyse entstehenden Kationen auf die Bildung von isostrukturellen MOFs zu UoC-3 untersucht. Die Verwendung von 1-Formylpyrrolidin als Lösungsmittel, das $(C_4H_8)NH_2^+$ -Kationen mit einer heterocyclischen Struktur bildet, führte erneut zur Bildung eines MOFs, welches isostrukturell zu UoC-3 kristallisiert (vgl. Abbildung 4.69). Dieses Ergebnis wurde auch bei der Verwendung von DBF (N,N-Di(n-butyl)formamid), das $n-(C_4H_9)_2NH_2^+$ -Kationen bildet, beobachtet.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 4.69 zeigen signifikante Verschiebungen einiger Reflexe. Dies lässt auf Änderungen der Gitterparameter schließen, die durch die Einbindung von Kationen unterschiedlicher Formen und Größen hervorgerufen werden. Es ist jedoch auch eindeutig die Bildung von isostrukturellen MOFs zu erkennen.



Abbildung 4.69: Röntgenpulverdiffraktogramme von UoC-3(DMF), UoC-3(DEF), UoC-3(DBF) und UoC-3(1-Formylpyrrolidin) (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung). Für einen besseren Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF) dargestellt.

Deshalb wurden im Folgenden die sterisch anspruchsvollen $(C_2H_5)_4N^+$ - bzw. $n-(C_4H_9)_4N^+$ -Kationen, in einer Reaktion von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit $H_3-3F(i)$ -BTB und $[(C_2H_5)_4N]Br$ (TEACl) bzw. $[n-(C_4H_9)_4N]Br$ (TBABr) in einem EtOH/H₂O-Lösungsmittelgemisch, verwendet. Abbildung 4.70 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den beiden Synthesen, wobei zu erkennen ist, dass unter Verwendung von TEACl erneut ein isostrukturelles MOF zu UoC-3(DMF) gebildet wird. Erst nach Zugabe des $n-(C_4H_9)_4N^+$ -Kations zur Synthese ergab sich ein Reflexmuster, welches sich deutlich von dem von UoC-3(DMF) unterscheidet. Es war jedoch bisher nicht möglich, aus diesen Reaktionen Einkristalle zu isolieren, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet wären. Die Synthesebedingungen müssen hier noch weiter optimiert werden, um Proben mit verbesserter Kristallinität zu erhalten.



Abbildung 4.70: Röntgenpulverdiffraktogramme von UoC-3(TEACl) und dem Produkt aus der Synthese von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit H_3 -3F(i)-BTB und TBABr (*Stoe Stadi P*, Mo-K α_1 -Strahlung), verglichen mit den berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF).

Des Weiteren wurden IR- und Raman-Spektren zur Charakterisierung der isotypen Verbindungen aufgenommen. Die Ramanspektren zeigen die symmetrische O \equiv U \equiv O-Streckschwingung, die je nach Koordinationsumgebung der Uranyl-Einheit ein deutliches Signal im Bereich von 810–880 cm⁻¹ zeigten. In IR-Spektren hingegen wird die asymmetrische O \equiv U \equiv O-Streckschwingung mit Carboxylat-Liganden im Bereich von 915–960 cm⁻¹ beobachtet.^[188,189]

Abbildung 4.71 zeigt die IR- und Raman-Spektren von UoC-3, synthetisiert in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Außerdem wurde zum Vergleich der in der Synthese verwendeten Linker H₃-3F(i)-BTB mit dargestellt. Für alle UoC-3-Verbindungen sind die Signale $\tilde{\nu}(O \equiv U \equiv O)_{sym}$ im Raman-Spektrum und $\tilde{\nu}(O \equiv U \equiv O)_{asym}$ im IR-Spektrum in den erwarteten Bereichen zu finden. Im IR- bzw. Raman-Spektrum des H₃-3F(i)-BTB-Linkers ist in diesem Bereich kein Signal zu erkennen, was verdeutlicht, dass beide Signale von der Uranyl-Einheit stammen.

In den IR-Spektren von UoC-3 ist keine Aufspaltung der asymmetrischen O=U=O-Streckschwingung zu erkennen, was bestätigt, dass nur eine hochsymmetrische Koordinationssphäre um die Uranyl-Einheit vorliegt.



Abbildung 4.71: IR- (links) und Raman-Spektren (rechts) des H_3 -3F(i)-BTB-Linkers und von UoC-3, synthetisiert in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

4.6.2.2 Thermische und chemische Stabilität

Des Weiteren wurde die thermische Stabilität von UoC-3(DMF), UoC-3(DEF) und UoC-3(DBF) mittels DSC/TG untersucht. Aus den TG-Kurven können über den Massenverlust ebenfalls weitere Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindungen gezogen werden. Abbildung 4.72 zeigt die TG-Kurven der drei Verbindungen. In allen drei Kurven ist kein eindeutiges Plateau zu erkennen, jedoch deutet ein Signal in der DSC-Kurve (siehe Anhang, S. 296 f.) auf eine Zersetzung der Verbindungen ab 500 °C hin.

Unter der Annahme der Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot 4DMF$ für UoC-3(DMF), abgeleitet aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse und SQUEEZE^[178]-Berechnungen, sollte die Freisetzung von vier DMF-Molekülen pro Formeleinheit zu einem Massenverlust von 26,6 % führen. Dieser wird bei etwa 385 °C erreicht. Allerdings zeigt die TG-Kurve kein deutliches Plateau und in der DSC-Kurve ist in diesem Temperaturbereich kein Signal zu erkennen. Der geringe Massenverlust unterhalb von 100 °C lässt darauf schließen, dass sich außer DMF noch Wasser in den Poren befinden könnte. Zwischen 400 und 500 °C tritt ein zweiter Massenverlust von 4,7 % auf, bevor die Zersetzung oberhalb von 500 °C beginnt. Dieser zweite Massenverlust könnte auf die Zersetzung des $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kations unter Freisetzung von Dimethylamin zurückzuführen sein (berechneter Massenverlust 4,1 %). Wahrscheinlicher ist es, dass sich die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen und die Zersetzung des Kations überlagern.



Abbildung 4.72: TGA-Kurven von UoC-3(DMF) (blau), UoC-3(DEF) (rot) und UoC-3(DBF) (grün).

Für UoC-3(DEF) wurde die Zusammensetzung $(C_2H_5)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot 2DEF$ aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse und SQUEEZE^[178]-Berechnungen ermittelt. Zwei DEF-Moleküle würden einem Massenverlust von etwa 19,5 % entsprechen. In der TG-Kurve (Abbildung 4.72, rot) ist dieser bei etwa 285 °C erreicht. Der geringe Massenverlust unterhalb von 120 °C deutet auf die Freisetzung von Wasser-Molekülen aus den Poren hin. Um 300 °C beginnt ein weiterer Massenverlust, begleitet von einem endothermen Signal in der DSC-Kurve (siehe Anhang, S. 297, Abb. 8.52). Die Zersetzung des $(C_2H_5)_2NH_2^+$ -Kations unter Freisetzung von Diethylamin sollte zu einem Massenverlust von 7,2 % führen, was mit dem beobachteten Wert von 7,7 % gut übereinstimmt. Bei ca. 500 °C beginnt die Zersetzung des Gerüsts, begleitet von einem endothermen Signal.

Die genaue Zusammensetzung von UoC-3(DBF) ist bisher unbekannt, da hier nach der Synthese keine Einkristalle erhalten werden konnten. Die TG-Kurve (Abbildung 4.72, grün) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die von UoC-3(DMF) und UoC-3(DEF). Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die erste Freisetzung des Lösungsmittels später einsetzt als für die anderen beiden Verbindungen. Eine fast konstante TG-Kurve bis 120 °C weist darauf hin, dass sich in den Poren keine Wasser-Moleküle befinden. Oberhalb von 130 °C beginnt die Freisetzung von DBF, begleitet von einem sehr schwachen endothermen Signal in der DSC-Kurve (siehe Anhang, S. 297, Abb. 8.53).

Die Massenverluste in den TG-Kurven, welche auf die Freisetzung von DMF, DEF und DBF zurückzuführen sind, folgen dem Trend der Siedepunkte dieser Lösungsmittel (Siedepunkte: $DMF = 153 \circ C$, $DEF = 178 \circ C$, $DBF = 240 \circ C$). Für die Freisetzung eines DBF-Moleküls wird ein berechneter Massenverlust von 13,1% erwartet, der bei der kleinen Stufe um 300 °C schon leicht überschritten wird (17 %). Oberhalb dieser Temperatur folgt ein weiterer Massenverlust von etwa 11 %. Für die Freisetzung von Dibutylamin durch Zersetzung des $(C_4H_9)_2NH_2^+$ -Kations wird ein Massenverlust von 10,7 % erwartet. Dieser Wert überschneidet sich jedoch mit dem Massenverlust für die Freisetzung von DBF. Daher ist die Schätzung der Zusammensetzung des Materials schwierig. Der erste Massenverlust von etwa 17% entspricht etwa 1,5 DBF-Molekülen, was gut mit dem steigenden Raumbedarf der Lösungsmittelmoleküle übereinstimmt, sodass die Zusammensetzung von UoC-3(DBF) als $(C_4H_9)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]\cdot 1,5DBF$ formuliert werden kann. Zwischen 400 und 450 °C wird in der TG-Kurve von UoC-3(DBF) fast ein Plateau erreicht, bevor die Zersetzung des Gerüsts bei etwa 500 °C beginnt. Die Zersetzungstemperatur und auch der Verlauf der TG-Kurve ist wie erwartet bei allen drei verbleibenden Gerüsten sehr ähnlich.

Selbst bei 1000 °C scheint die Zersetzung nicht vollständig abgeschlossen zu sein. Aufgrund dessen wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands von UoC-3(DMF) nach der Messung aufgenommen. Dieses zeigt eindeutig die Bildung von UO₂ (Abbildung 4.73). Jedoch ist durch den hohen Untergrund nicht ausgeschlossen, dass noch ein röntgenographisch amorpher Anteil in der Probe enthalten ist.



Abbildung 4.73: Röntgenpulverdiffraktogramm von UoC-3(DMF) nach der DSC/TG-Messung bis 1000 °C (rot) (*Stoe Stadi P*, Mo-K_{α}1-Strahlung). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten von UO₂ dargestellt.

Des Weiteren wurde die Stabilität von UoC-3 in Wasser und bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Hierfür wurde UoC-3(DMF) für 72 h in VE-Wasser bzw. für jeweils 1 h bei unterschiedlichen pH-Werten gerührt. Abbildung 4.74 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme, nachdem die Proben abfiltriert, gewaschen und anschließend getrocknet wurden.

Es wird deutlich, dass UoC-3 bei einem pH-Wert von sieben stabil zu sein scheint. Im Sauren bei pH = 6 ist die Verbindung anschließend ebenfalls noch kristallin und die Reflexlagen sowie -intensitäten stimmen sehr gut mit den berechneten aus den Einkristalldaten überein. Bei einem pH-Wert von 5 setzt eine Verschiebung der Intensitätsverhältnisse ein und bei niedrigeren pH-Werten (pH = 4) ist eine starke Verbreiterung der Reflexe zu erkennen. Zusätzlich bilden sich neue Reflexe, was für eine beginnende Zersetzung der Probe und die Bildung einer neuen Phase spricht.

Im Basischen zeigt die Verbindung bei einem pH-Wert von 8 noch das identische Reflexmuster aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF). Jedoch nimmt das Intensitäts- zu Rauschverhältnis ab, was für eine geringere Kristallinität der Probe spricht. Ab einem pH-Wert von 9 beginnt die Probe sich zu zersetzen. UoC-3(DMF) ist somit in wässriger Lösung in einem pH-Wert-Bereich zwischen 5 und 8 für mindestens 1 h stabil.



Abbildung 4.74: Röntgenpulverdiffraktogramme von UoC-3(DMF) nach Rühren für 1 h bei unterschiedlichen pH-Werten (gemessen mit Mo-Kα₁-Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF) dargestellt.

4.6.2.3 Sorptionseigenschaften von UoC-3

Die Porosität von UoC-3 wurde mittels N₂-Sorptionsmessungen bei 77 K untersucht. Hierbei wurden zunächst die beiden Verbindungen UoC-3(DMF) und UoC-3(DEF) getestet. Da in den TG-Kurven kein eindeutiges Plateau zu erkennen ist, war die Suche nach der optimalen Aktivierungstemperatur besonders herausfordernd. Die größte BET-Oberfläche wurde nach Aktivierung für 24 h im Hochvakuum bei 200 °C erreicht. In den Abbildungen 8.54 und 8.55 im Anhang (S. 298) sind die Isothermen der N₂-Adsorption/Desorption dargestellt, die nach unterschiedlichen Aktivierungstemperaturen (jeweils für 24 h im Hochvakuum) gemessen wurden. Die resultierende Adsorptions-/Desorptionsisotherme von UoC-3(DMF) und UoC-3(DEF) nach optimierten Aktivierungsbedingungen ist in Abbildung 4.75 gezeigt.



Abbildung 4.75: N₂ Adsorption- und Desorptionisothermen von UoC-3(DMF) und UoC-3(DEF), gemessen bei 77 K nach Aktivierung bei 200 °C für 24 h im Hochvakuum.

Dabei wurde für beide Verbindungen eine Isotherme des Typs-I(a) beobachtet, welche charakteristisch für mikroporöse Materialien ist. Für UoC-3(DMF) wurde eine spezifische BET-Oberfläche von $S_{BET} = 4844 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten, während für UoC-3(DEF) eine geringere BET-Oberfläche von $S_{BET} = 3602 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt wurde. Dies lässt sich durch die Größe der Kationen begründen, da die größeren $(C_2H_5)_2\text{NH}_2^+$ -Kationen in den Poren mehr Platz einnehmen als $(CH_3)_2\text{NH}_2^+$.

Beide S_{BET} -Werte deuten auf ein hochporöses MOF hin. Die BET-Oberflächen sind vergleichbar mit anderen Uranyl-MOFs, wie beispielsweise NU-1301^[148] ($S_{BET} = 4750 \text{ m}^2/\text{g}$).

Wie Abbildung 4.76 zeigt, bleibt UoC-3 nach der Aktivierung intakt und weist eine unveränderte Kristallinität auf.



Abbildung 4.76: Röntgenpulverdiffraktogramm von UoC-3(DMF) nach Aktivierung bei 200 °C für 24 h im Hochvakuum verglichen mit den berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF) (*Stoe Stadi P*, Mo-K α_1 -Strahlung).

Des Weiteren wurden CO_2 -Sorptionsmessungen an UoC-3(DMF) durchgeführt. Die Isothermen, gemessen bei 273 K bzw. 293 K, sind in Abbildung 4.77 gezeigt.

Bei 273 K und einem Druck von 0,028 bar erreicht die CO₂-Aufnahmekapazität des Materials einen Wert von $53 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. 2,37 mmol/g. Im Vergleich zur spezifischen inneren Oberfläche, die aus den N₂-Isothermen ermittelt wurde, stellt dies eine vergleichsweise niedrige Kapazität dar.

Abbildung 4.78 zeigt die aus den CO₂-Adsorptionsisothermen abgeleiteten Adsorptionswärmen für das Material UoC-3(DMF), gemessen bei den Temperaturen 273 K und 293 K. Dies gibt Aufschluss über die Wärmeenergie, die während der Adsorption von CO₂ freigesetzt wird. Die Berechnung der Adsorptionswärme erfolgte unter Verwendung des *Heats of Adsorption*-Tools *ASiQwin*^[190] der Firma *Quantachrome*.



Abbildung 4.77: CO₂-Adsorptionsisothermen von UoC-3(DMF), gemessen bei 273 K und 293 K nach Aktivierung bei 200 °C für 24 h im Hochvakuum.



Abbildung 4.78: Darstellung der berechneten Adsorptionswärme von UoC-3(DMF), ermittelt aus den bei 273 K und 293 K gemessenen $\rm CO_2$ -Isothermen.

Die hier ermittelte Adsorptionsenthalpie ΔH^0_{ads} von -40 kJ/mol resultiert aus van-der-Waals-Kräften, die zwischen den CO₂-Molekülen und den Kanalwänden des Materials UoC-3(DMF) wirken. Dieser Wert ist charakteristisch für Physisorptionsprozesse, bei denen die Bindungsstärken in der Regel schwächer sind als bei Chemisorptionsprozessen, die deutlich höhere Energiemengen bei der Adsorption freisetzen.

Die Adsorptionswärme nimmt ab, wenn die Oberfläche des Adsorbens beginnt, sich mit Adsorbatmolekülen zu sättigen. Anschließend stabilisiert sich die Adsorptionswärme bei etwa -21 kJ/mol. Dies deutet darauf hin, dass eine vollständige monomolekulare Schicht des Adsorbats gebildet wurde. Nach Erreichen dieses Zustandes verändert die Anlagerung weiterer CO₂-Moleküle die Gesamtenergie des Systems nicht signifikant, was auf die Sättigung der aktiven Stellen auf dem Adsorbens hindeutet.

4.6.2.4 UoC-3 als Kationentauscher

Des Weiteren wurde untersucht, ob UoC-3 auch durch die direkte Zugabe von anorganischen Salzen wie KCl ensteht. Tatsächlich kann UoC-3 auch aus einer Lösung mit $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, H_3 -3F(i)-BTB und KCl in einem EtOH/H₂O-Lösungsmittelgemisch gewonnen werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus dieser Synthese ist in Abbildung 4.79 dargestellt. Es zeigt deutlich, dass K⁺ in der Lage ist, das organische Kation $[R_2NH_2]^+$, ob separat als Salz zugegeben oder durch Hydrolyse des verwendeten Lösungsmittels generiert, in der Synthese zu ersetzen.



Abbildung 4.79: Röntgenpulverdiffraktogramm von UoC-3(KCl) (*Stoe Stadi* P, Mo-K α_1 -Strahlung). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF) dargestellt.

Daher wurden weiterführende Experimente durchgeführt, welche Aufschluss darüber geben sollten, ob K⁺ bzw. Cs⁺ auch nach der Synthese von UoC-3(DMF) in einem Ionenaustausch-Experiment $(CH_3)_2NH_2^+$ ersetzen können. Da sich UoC-3 in Wasser über längere Zeit als stabil erwies (siehe Anhang, S. 299, Abb. 8.56), wurde die Verbindung mit einer wässrigen KCl-Lösung bzw. CsCl-Lösung 48 h lang gerührt.

Abbildung 4.80 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von UoC-3 nach dem Ionenaustausch. Es ist zu erkennen, dass die Reflexlagen und -intensitäten von beiden Proben mit den berechneten Daten aus der Einkristallmessung übereinstimmen. Die Struktur von UoC-3 bleibt folglich erhalten.



Abbildung 4.80: Röntgenpulverdiffraktogramme von UoC-3(DMF) nach Kationenaustausch mit einer wässrigen KCl- bzw. CsCl-Lösung (*Stoe Stadi P*, Mo-K α_1 -Strahlung). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-3(DMF) dargestellt.

Aufgrund dessen wurde nachfolgend mittels XPS analysiert, ob der postsynthetische Ionenaustauch erfolgreich war (Abbildung 4.81). Hierfür wurde die UoC-3-Verbindung untersucht, welche für 48 h in wässriger KCl-Lösung gerührt wurde, da K⁺-Ionen mittels XPS leichter als Cs⁺-Ionen nachweisbar sind.

Die Übersichtsspektren von UoC-3(DMF) sowie der Verbindung nach dem Austausch mit KCl zeigen die erwarteten Signale für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor und Uran. Zusätzlich ist der K-2p-Peak als Schulter bei höheren Bindungsenergien des C-1s-Peaks im mit K⁺-Ionen ausgetauschten Material zu erkennen.



Abbildung 4.81: XPS-Analyse von UoC-3(DMF) vor und nach dem Austausch mit K⁺-Ionen; Übersichtsspektren (a), hochauflösende Spektren mit C-1s und K-2p-Peaks (b), hochauflösende Spektren mit K-2s, U-4f und N-1s-Peaks (c).

Für eine detaillierte Analyse wurden hochauflösende Spektren aufgezeichnet (Abbildung 4.81 (b) und (c)). Im Bereich von 370 bis 405 eV (Abbildung 4.81 (c)) überlappen sich die Signale der U-4f-, N-1s- und K-2s-Orbitale stark. Jedoch zeigt der Vergleich der Spektren von UoC-3(DMF) und K⁺-ausgetauschtem UoC-3, dass der K-2s-Peak (etwa 372 eV) im K⁺-ausgetauschten Material deutlich als Schulter zu erkennen ist, während der N 1s-Peak (etwa 399,4 eV) nahezu verschwindet. Darüber hinaus bestätigt die Analyse der U-4f-

Signale, dass sich Uran gemäß einer Bindungsenergie von 382,4 eV (U-4f 7/2), einer Spin-Orbit-Aufspaltung von $\Delta E = 11 \text{ eV}$ und seiner charakteristischen Satellitenmerkmale im Valenzzustand +VI befindet. Der endgültige Nachweis des erfolgreichen Austauschs von (CH₃)₂NH₂⁺ durch K⁺ erfolgt durch die Analyse des C-1s/K-2p-Bereichs der hochauflösenden XPS-Spektren (Abbildung 4.81 (b)).

Kohlenstoffatome werden mit C=C- und C-C-Bindungen separat mit einem ΔE von ca. 0,3–0,8 eV angepasst. Wie jedoch aus Abbildung 4.81 (b) ersichtlich ist, überlappen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in UoC-3(DMF) und der K⁺-ausgetauschten Verbindung aufgrund des 3F(i)-BTB³⁻-Linkers, der DMF-Lösungsmittelmoleküle und der (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen stark. Daher wurden die C=C/C-C-Bindungen als ein Peak angepasst und auf eine Bindungsenergie von 284,8 eV gesetzt. Während die Peaks des K-2p-Orbitals im K⁺-ausgetauschten UoC-3 deutlich sichtbar sind (K-2p 3/2: 294 eV; K-2p 1/2: 296,51 eV), nehmen die Beiträge der C-H-Bindungen (284,8 eV) ab, was den erfolgreichen Austausch von (CH₃)₂NH₂⁺ durch K⁺ bestätigt. Obwohl XPS eine hauptsächlich oberflächensensitive Methode ist, weist der spätere erfolgreiche Cs⁺-Austausch darauf hin, dass diese Ergebnisse auch auf das Volumenmaterial übertragbar zu sein scheinen.

Durch diesen erfolgreichen Kationen-Austausch in UoC-3(DMF) stellte sich die Frage nach potenziellen Anwendungen des Materials. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, können MOFs bzw. Koordinationspolymere ¹³⁷Cs⁺-Kationen aus wässrigen Lösungen entfernen.

Da UoC-3(DMF) einen erfolgreichen Austausch von $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen durch K⁺ zeigt, wurde in Koorperation mit dem Institut für Nuklearchemie der Universität zu Köln die Fähigkeit zum ¹³⁷Cs⁺-Austausch der Verbindung mittels γ -Spektrometrie analysiert. Untersuchungen mit einer ¹³⁷CsCl-Lösung zeigten einen erfolgreichen Austausch von $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen durch Cs⁺, was die grundsätzliche Eignung von UoC-3 für eine Entfernung von radioaktivem Cs⁺ aus wässrigen Lösungen belegt. Etwa 96 % des ¹³⁷Cs wurden adsorbiert ($K_d = 4390(280)$). Außerdem konnte UoC-3 erfolgreich mit einer $(CH_3)_2NH_2Cl$ -Lösung regeneriert werden und wies nach einem Regenerationzyklus nach wie vor eine Cs⁺-Adsorption von 93 % auf ($K_d = 2620(240)$). Zudem wurde eine Adsorptionsisotherme bestimmt (siehe Abbildung 4.82). Hierfür wurde nicht-radioaktives Cs^+ als Träger verwendet. Aus der Isotherme wurde ein Cs/U Verhältnis von ungefähr 1:4 bestimmt.

In Gegenwart eines Überschusses an Na⁺/K⁺-Ionen wurden ebenfalls hohe K_d -Werte für Cs⁺ erzielt (siehe Anhang ab S. 300). Die Zugabe von Na⁺/K⁺-Ionen in Konzentrationen vergleichbar mit denen in Meerwasser führte jedoch zu sinkenden K_d -Werten, sobald $c(Na^+)/c(K^+)$ 1,8 · 10⁻⁴/5,0 · 10⁻⁶ mol/l überstieg. Auch wenn diese Werte noch unter den Konzentrationen im Meerwasser liegen, repräsentieren sie dennoch einen erheblichen Überschuss an Na⁺/K⁺-Ionen, da die Konzentration der verwendeten ¹³⁷Cs⁺-Lösung mit etwa 10⁻¹² mol/l sehr gering war.



Abbildung 4.82: Cs⁺-Adsorptionsisotherme von UoC-3. Der Wendepunkt liegt bei einer Konzentration von ca. $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l, was 50 % der Ionenaustauschkapazität (IEC) anzeigt. Dies entspricht einer IEC von etwa 3,2 µmol Cs⁺-Ionen in 2 ml einer Lösung, die ca. 10 mg UoC-3 (~ 12,5 µmol) enthält.

Obwohl dieses Ergebnis noch nicht den Bereich hochselektiver Hexacyanidoferrat-Materialien erreicht, die beispielsweise zur effektiven Entfernung von Radionukliden aus den Abwässern von Fukushima Daiichi eingesetzt werden,^[191] kann dieses Ergebnis als vielversprechend betrachtet werden. Hier könnten weitere Untersuchungen Aufschluss darüber geben, wie schnell der Ionenaustausch in UoC-3 stattfindet. Außerdem könnten Modifikationen des Linkers ggf. die Ionentauscher-Eigenschaften beeinflussen. Je nach Substituent könnte die Wechselwirkung zwischen Gerüst und bestimmten Kationen verstärkt und somit die Selektivität, z.B. gegenüber Cs⁺-Kationen erhöht werden.

4.7 Synthesen mit H₃-BBC-Linkern

Der Linker 4,4',4"-(Benzol-1,3,5-triyl-tris(benzol-4,1-diyl))tribenzoesäure (H₃-BBC) ist ein weiteres verlängertes Homolog der Trimesinsäure mit einem Abstand von etwa 20 Å zwischen den Carboxylgruppen. Das Vorhandensein von sieben aromatischen Ringen im Molekül fördert die Bildung schwacher $\pi \cdots \pi$ - und C–H $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen in den resultierenden Strukturen, was zu Interpenetration und Polycatenation führen kann.^[192] Es wurde untersucht, ob sich mit H₃-BBC und H₃-*3F*-BBC Strukturen mit derselben Topologie wie mit den BTC- oder BTB-Linkern und UO₂(NO₃)₂·6 H₂O bilden. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind noch keine Koordinationspolymere oder MOFs mit H₃-BBC-Linkern und Uran-Knotenpunkten in der Literatur bekannt.

4.7.1 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15)

Durch die Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und H_3 -BBC in DMF/H₂O/HCl (4:1:1) bei 100 °C bildeten sich nach 24 h Kristalle (siehe Abbildung 4.83).



Abbildung 4.83: Kristalle, erhalten durch Reaktion von UO₂(NO₃)₂·6H₂O und H₃-BBC in DMF/H₂O/HCl in der Mutterlauge (links) und mit dem Polarisationsfilter (rechts).

Die Kristallstruktur konnte mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie analysiert werden, woraus sich die Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15) ergab.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie der Gütefaktoren ist in Tabelle 4.15 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter sind im Anhang, ab Seite 301, aufgeführt.

Verbindung		$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM (15)$	
Summenformel			$C_{47}H_{33}O_8NU (+ LM)$
Raumgruppe (Nr.), Z			C2/c (15), 4
Gitterparameter:	a (Å)		14,9732(12)
	b (Å)		42,625(3)
	c (Å)		11,2585(9)
	β (°)		99,544(3)
Zellvolumen (Å ³)			7086,1(10)
Gütefaktoren			
	$R_{\rm int}$		0,1309
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0391/ $0,0684$
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0885/ $0,2080$
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	1,050/ 1,149

Tabelle 4.15: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15) nach und vor Anwendung der SQUEEZE^[178]-Funktion im Programm PLATON.^[179]

Die asymmetrische Einheit der Verbindung ist in Abbildung 4.84 dargestellt. Diese enthält ein halbes BBC^{3-} -Linkeranion und ein halbes UO_2^{2+} -Kation. Die Atome U1, C16, C17, H17, C18, C21, C22, C25 und C26 liegen auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 4e, alle anderen Atome besetzen die allgemeine Lage 8f.

Das Uranatom U1 wird insgesamt von acht Sauerstoffatomen umgeben, wobei zwei von den Uranylsauerstoffatomen (O1) und weitere sechs (O2, O3 und O4) von den Carboxylatfunktionen von drei BBC^{3–}-Linkern stammen. Die Koordination des UO_2^{2+} -Kations durch die negativ geladenen Carboxylatgruppen resultiert in einer einfach negativen Ladung der SBU, welche durch (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen kompensiert wird. Diese



Abbildung 4.84: Darstellung der Kristallstruktur von (CH₃)₂NH₂[UO₂(BBC)] mit Atombeschriftungen in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

konnten jedoch nicht verfeinert werden. Es ist bekannt, dass diese Kationen sich während der Synthese durch Hydrolyse von DMF unter sauren Bedingungen bilden.^[180]

Alle drei Carboxylatfunktionen koordinieren bidentat-chelatisierend an U1. Dadurch ergibt sich laut $Shape^{[177]}$ eine verzerrte hexagonale Bipyramide (siehe Abbildung 4.85) mit einem CShM-Wert von $CShM_{HBPY-8} = 2,081$. Die beiden symmetrieäquivalenten Sauerstoffatome der Uranyl-Einheit (U1–O1 = 1,765(8) Å) bilden die beiden Spitzen der Bipyramide, während die Basis von sechs Sauerstoffatomen der Carboxylat-Linker gebildet wird. Diese haben Bindungslängen von U1–O2 = 2,451(6) Å, U1–O3 = 2,452(6) Å und U1–O4 = 2,467(7) Å. Die mit $Shape^{[177]}$ berechnete Verzerrung ist somit hauptsächlich in den langen U–O-Bindungen der Carboxylatgruppen im Vergleich zu den kurzen U–O-Bindungen der Uranylsauerstoffatome begründet.

Die Torsionswinkel der Carboxylatfunktionen zu den angrenzenden Phenylringen liegen für O2–C7–O3 bei 1,790(8)° und für O4–C26–O4 bei 9,501(6)°. Zudem sind die bei-

den äußeren Phenylringe um $32,85(9)^{\circ}$ (C5–C4–C4) bzw. $32,493(8)^{\circ}$ (C23–C22–C23) zueinander verdreht.



Abbildung 4.85: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15). Die Koordinationsumgebung von U1 ist als hellblauer Polyeder dargestellt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

Die inneren und äußeren Phenylringe des Linkers sind jeweils um $32,856(8)^{\circ}$ (C10–C11–C12) bzw. $34,067(6)^{\circ}$ (C19–C18–C19) gegeneinander verdreht.

Die Elementarzelle enthält vier $UO_2^{2^+}$ -Einheiten, die durch vier BBC^{3^-} -Anionen verbunden sind. Dies führt zu einem zweidimensionalen anionischen Gerüst. Eine Schicht der Struktur mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse ist in Abbildung 4.86 gezeigt. Um weitere Einblicke in die Struktur der Verbindungen zu erhalten, wurde $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ mit ToposPro^[181] analysiert. Diese Analyse des anionischen Gerüsts zeigt die *hcb*-Topologie. Das Wabenmuster ist auch deutlich an der Form der Hohlräume entlang der *a*-Achse zu erkennen.



Abbildung 4.86: Darstellung einer Schicht von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15) entlang der kristallographischen *a*-Achse (links) und in der raumerfüllenden Darstellung (rechts). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

Die Schichten sind derart übereinandergestapelt, dass entlang der kristallographischen *c*-Achse kontinuierliche, große sechseckige Kanäle entstehen, welche unter Einbeziehung der *van-der-Waals*-Radien eine Dimension von $14 \text{ Å} \times 21 \text{ Å}$ aufweisen (siehe Abbildung 4.87). In Richtung der *a*- und *b*-Achsen zeigt die Struktur eine dichte Packung (siehe Anhang, S. 308, Abb. 8.57), sodass Verbindung **15** als MOF mit eindimensionalen Kanälen bezeichnet werden kann.

Im Rahmen der kristallographischen Untersuchung wurden zwar potenzielle Positionen für die Kationen identifiziert, jedoch konnten diese nicht stabil verfeinert werden. Infolgedessen wurden diese Kationenpositionen zusammen mit den ungeordneten Lösungsmittelmolekülen innerhalb der Poren in den abschließenden Verfeinerungen nicht berücksichtigt. Hierfür wurde die Funktion SQUEEZE^[178] in PLATON^[179] verwendet. Es wurde eine Elektronendichte von 857 Elektronen pro Elementarzelle in den Poren gefunden. Abzüglich der (CH₃)₂NH₂⁺-Kationen stammen 749 Elektronen von nicht koordinierenden Lösungsmittel-Molekülen. Dies würde in etwa mit vier DMF- und zwei Wasser-Molekülen pro Formeleinheit übereinstimmen.



Abbildung 4.87: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (CH₃)₂NH₂[UO₂(BBC)] (15). Die nicht koordinierenden Lösungsmittel-Moleküle sowie die Kationen in den Poren werden nicht gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

4.7.2 $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)] \cdot x LM$ (16)

Des Weiteren wurde untersucht, ob Verbindung **15** auch mit dem trifluorierten Linker H₃-3F(o)-BBC gebildet wird. Da der fluorierte Linker erstmals innerhalb dieser Arbeit synthetisiert wurde und somit noch keine Reaktionen mit diesem durchgeführt worden sind, wurden zunächst dieselben Synthesebedingungen wie für die Verbindung (CH₃)₂NH₂[UO₂(BBC)] · x LM (**15**) gewählt. Durch die Umsetzung von UO₂(NO₃)₂ · 6 H₂O und H₃-3F(o)-BBC in DMF/H₂O/HCl (4:1:1) bei 100 °C bildeten sich nach 24 h Kristalle. Abbildung 4.88 zeigt die aus der Synthese erhaltenen Kristalle, welche die gleiche Morphologie aufwiesen wie die der Verbindung **15**.



Abbildung 4.88: Kristalle, erhalten durch Reaktion von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und H_3 -3F(o)-BBC in DMF/H₂O/HCl in der Mutterlauge (links) und mit Polarisationsfilter (rechts).
Diese konnten mittels Einkristalldiffraktometrie analysiert werden, woraus sich die Zusammensetzung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)] \cdot x LM$ (16) ergab. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls wie auch Verbindung 15 in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Z = 4. Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie über die Gütefaktoren ist in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten wie Messparameter, Atomlagen, Abstände, Winkel und Auslenkungsparameter sind im Anhang, ab Seite 309, aufgeführt.

der SQUEI	$EZE^{[178]}$ -F	unktion im Programm P	LATON. ^[179]	
Verbindung		$(CH_3)_2NH_2[UO_2($	3F(o)-BBC)] · x LM (16)	
Summenformel		$C_{47}H_{30}F_{3}O_{8}NU (+ LM)$		
Raumgruppe (Nr.), Z			C2/c (15), 4	
Gitterparameter:	a (Å)		14,9743(14)	
	b (Å)		42,665(4)	
	c [Å]		11,2715(10)	
	β (°)		99,350(3)	
Zellvolumen (Å ³)			7105,5(11)	
Gütefaktoren				
	R_{int}		0,0354	
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0280/ $0,0561$	
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0751/ $0,1961$	
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	1,081/ 1,166	

Tabelle 4.16: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)] \cdot x LM$ (16) nach und vor Anwendung der SQUEEZE^[178]-Funktion im Programm PLATON.^[179]

Anhand der Gitterparameter und der in Abbildung 4.89 dargestellten asymmetrischen Einheit der Verbindung ist zu erkennen, dass die erhaltene fluorierte Verbindung isostrukturell zu Verbindung **15** ist.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet jeweils eine Hälfte eines 3F(o)-BBC³⁻-Linkeranions sowie ein halbes UO_2^{2+} -Kation. Die Atome U1, C16, C17, C18, C21, C22, C25, C26 sowie das Wasserstoffatom H17 liegen auf der speziellen *Wyckoff*-Position 4e. Die restlichen Atome befinden sich auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage 8f, wodurch sich die Summenformel (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(o)-BBC)] · x LM (**16**) ergibt.



Abbildung 4.89: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Das Fluoratom F1 ist über zwei Positionen fehlgeordnet mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0,41(6) für F1A und 0,59(8) für F1B. ShelXL schlägt vor, die Atome F2 und C26 über Splitlagen zu verfeinern. Jedoch konnte damit kein chemisch sinnvolles Ergebnis erhalten werden.

Auch hier bilden sich anionische Schichten aus, wobei $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen für den Ladungsausgleich sorgen. In Abbildung 4.90 ist zu erkennen, dass die Fluoratome sich teilweise entlang der Kanäle ausrichten. Der Kanaldurchmesser ist für diese Verbindung minimal kleiner als für Verbindung **15** und beträgt $14 \text{ Å} \times 20 \text{ Å}$.



Abbildung 4.90: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ (16). Die nicht koordinierenden Lösungsmittel-Moleküle sowie die Kationen in den Poren werden nicht gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Da Verbindung **15** und **16** isostrukturell zueinander sind, werden Einzelheiten wie Bindungslänge und Winkel im Folgenden verglichen und diskutiert.

4.7.3 Vergleich der Verbindungen (CH₃)₂NH₂[UO₂(BBC)] (15) und (CH₃)₂NH₂[UO₂(*3F(o)*-BBC)] (16)

In Tabelle 4.17 werden die Gitterkonstanten der beiden Verbindungen aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass in der fluorierten Verbindung **16** die Gitterparameter a, b und c geringfügig größer sind als in der unfluorierten Verbindung **15**.

(0/2		
	$(\mathrm{CH}_3)_2\mathrm{NH}_2[\mathrm{UO}_2(\mathrm{BBC})]$	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$
a (Å)	14,9732(12)	14,9743(14)
b (Å)	42,625(3)	42,665(4)
c (Å)	11,2585(9)	11,2715(11)
β (°)	99,544(3)	99,350(3)
Zellvolumen (Å ³)	7086,1(10)	7105,5(11)

Tabelle 4.17: Vergleich der Gitterparameter von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ (16).

Durch die Fluorierung findet folglich nur eine minimale Ausdehnung des Kristallgitters statt. Betrachtet man die U–O Bindungslängen der Carboxylatfunktionen des unfluorierten BBC- und des fluorierten BBC-Linkers (Abbildung 4.91), so fällt auf, dass die Abstände in der fluorierten Verbindung **16** minimal länger sind. Das Fluoratom steht in der Verbindung in α -Position zur Carboxylatgruppe und zieht durch den starken –I-Effekt Elektronendichte aus der Carboxylatfunktion. Dadurch könnte die U–O-Bindung leicht geschwächt werden, was die geringfügig längeren Abstände erklären kann, jedoch befinden sich die Unterschiede noch innerhalb der Fehlergrenzen.



Abbildung 4.91: Darstellung der Koordinationsumgebung von U1 einschließlich der Atombezeichnungen und Bindungslängen der Verbindungen **15** (links) und **16** (rechts). Farbcode: U (hellgrau), O (rot).

In Tabelle 4.18 sind die Torsionswinkel der beiden Verbindungen aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Verdrehungen der Phenylringe zum inneren Benzolring (Phe:C15–C14–C17 und Phe:C15–C16–C15) sowie der beiden äußeren Phenylringe des Linkers (Phe:C3–C4–C5 und Phe:C23–C22–C23) zueinander in beiden Verbindungen sehr ähnlich sind. Ein größerer Unterschied ist in den Torsionswinkeln der Carboxylatfunktionen zu erkennen. Durch die Fluorierung in $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ drehen diese hier weiter aus der Ebene heraus.

(0)1		
	$(\mathrm{CH}_3)_2\mathrm{NH}_2[\mathrm{UO}_2(\mathrm{BBC})]$	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$
∠ _{Tors} .:	(°)	(°)
Phe:C15–C14–C17	32,856(8)	33,337(5)
Phe:C15-C16-C15	34,067(6)	$34,\!639(4)$
Phe:C3–C4–C5	36,450(8)	36,609(2)
Phe:C23–C22–C23	32,493(8)	32,247(2)
Phe:O2–C7–O3	1,790(8)	2,502(5)
Phe:O4–C26–O4	9,501(6)	13,536(48)

Tabelle 4.18: Vergleich der Torsionswinkel von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ (16).

In Abbildung 4.92 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus der Synthese von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und H₃-BBC beziehungsweise H₃-3F(o)-BBC dargestellt. Die Probenpräparation der beiden Verbindungen für die Pulverdiffraktion erwies sich als schwierig, da bei beiden Produkten nach dem Mösern in den Röntgenpulverdiffraktogrammen nur noch sehr breite Signale für röntgenamorphe Feststoffe zu erkennen waren. Dies lässt auf eine strukturelle Degradation der Verbindungen durch den Druck beim Mörsern schließen. Um eine Zerstörung der Kristallstruktur zu vermeiden, wurden die beiden Produkte nur sehr behutsam zerdrückt und anschließend vermessen.

Die resultierenden Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen ein niedriges Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was eine schlechte Kristallinität der Proben indiziert. Die korrekte Zuordnung der berechneten Reflexe, basierend auf den Einkristalldaten von Verbindung **16**, wird durch den hohen Untergrund erschwert. Des Weiteren ist eine merkliche Verbreiterung der Reflexe zu beobachten. Es ist zu erkennen, dass die Verbindungen **15** bzw. **16** jeweils in den Produkten enthalten sind. Es sind jedoch zusätzliche Reflexe bei 22° und 25° beziehungsweise 26° feststellbar, die nicht mit den berechneten Reflexlagen übereinstimmen.

Aufgrund der Qualität der Diffraktogramme wurde bisher keine weiterführende Analytik an den Verbindungen durchgeführt. Um eine weitere Charakterisierung zu ermöglichen, wäre eine Optimierung der Probenpräparation oder der Einsatz alternativer analytischer Methoden, wie beispielsweise Raman- und IR-Spektroskopie oder Elementaranalyse, zur Reinheitsbestimmung in Erwägung zu ziehen.



Abbildung 4.92: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus der Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit H₃-BBC bzw. H₃-3F(o)-BBC (*Rigaku MiniFlex500-C*, Cu-K α -Strahlung). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)] \cdot x LM$ dargestellt.

4.8 Synthesen mit U(III)- bzw. U(IV)-Salzen

Durch Reaktionen von Uran(IV)-chlorid bzw. Uran(III)-iodid mit den in dieser Arbeit vorgestellten Linkern konnten keine Kristalle erhalten werden, die für eine Analyse mittels Einkristalldiffraktometrie geeignet waren. Trotz Variation der Heiz- und Abkühlraten sowie der Lösungsmittelmenge resultierten die Versuche lediglich in der Bildung von Pulvern oder die Edukte verblieben in Lösung. Die Qualität der Röntgendiffraktogramme reichte nicht für eine *Le Bail*- oder *Rietveld*-Verfeinerung aus.

Eine mögliche Verbesserung könnte die sehr langsame Verdampfung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck sein, welche die allmähliche Übersättigung fördern und damit die Nukleation unterstützen könnte. Eine weitere Methode zur Optimierung könnte durch Einführung eines Temperaturgradienten während der Synthese erzielt werden, wodurch die Bedingungen für die Keimbildung und das Kristallwachstum optimiert werden können.

Die einzige Ausnahme bildete ein Ansatz, der in einem verschlossenen Schnappdeckelgefäß unter Standardbedingungen aufbewahrt wurde. Auch wenn dieser Ansatz ein singuläres Ereignis ist und bisher nicht reproduziert werden konnte, soll die resultierende Kristallstruktur im Folgenden genauer beschrieben werden, da sie ein außergewöhnliches Ergebnis darstellt.

4.8.1 " $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}]$ " (17)

Durch Umsetzungen von Uran(IV)-Chlorid mit [K(H₂-dF-BTC] in DMF konnten nach zwei Jahren im verschlossenen Schnappdeckelgefäß Kristalle isoliert werden (Abbildung 4.93), welche für die Einkristalldiffraktometrie hinsichtlich ihrer Qualität und Größe geeignet waren. Aus der Einkristallstrukturanalyse ergab sich die genäherte Zusammensetzung "((CH₃)₂NH₂)₁₈[((UO₂)₆(O₂)₃(OH)₆)₄(UO₂)₃(H-dF-BTC)₁₂] · LM" (**17**).



Abbildung 4.93: Kristalle, erhalten durch Reaktion von UCl₄ und [K(H₂-dF-BTC] in DMF in der Mutterlauge.

Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I4/m mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen a = 37,5166(14) Å und c = 43,289(3) Å, mit einem Volumen von V = 60.928(6) Å³. Eine Kurzübersicht der Einkristallparameter sowie Gütefaktoren ist in Tabelle 4.19 zusammengefasst, Einzelheiten wie Atomlagen, -abstände, Auslenkungsparameter, Winkel und weitere Messparameter sind im Anhang, ab Seite 316, aufgeführt.

Tabelle 4.19: Ausgewählte Parameter und Gütefaktoren der Einkristallstrukturlösung von " $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM$ " (17) nach und vor Anwendung der SQUEEZE^[178]-Funktion im Programm PLATON.^[179]

Verbindung	"((CH ₃	$(U_2)_2 NH_2)_{18} [((UO_2)_6 (O_2)_3 (O_2)_$	$(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}]$ "
Summenformel			$C_{144}H_{204}O_{84}F_{24}N_{18}U_{27}$
Raumgruppe (Nr.), Z			I4/m (87), 16
Gitterparameter:	a (Å)		37,5166(14)
	c (Å)		43,289(3)
Zellvolumen (Å ³)			60928(6)
Anzahl der Reflexe			17279
Anzahl der Parameter			783
	$R_{\rm int}$		0,1192
	R_1	(nach/ vor SQUEEZE)	0,0700/ $0,1648$
	wR_2	(nach/ vor SQUEEZE)	0,1600/ $0,4401$
	GooF	(nach/ vor SQUEEZE)	1,023/ 1,909

Die asymmetrische Einheit der Verbindung wird in Abbildung 4.94 dargestellt, wobei die Ellipsoide mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt werden. Diese umfasst insgesamt vier $\text{H-}dF\text{-}\text{BTC}^{2-}\text{-}\text{Anionen}$, acht Uranyl-Kationen, drei Peroxid-Anionen, sechs Hydroxy-Gruppen und ein nicht koordinierendes H₂O-Molekül. Die Protonen der Hydroxy-Gruppen, des $\text{H-}dF\text{-}\text{BTC}^{2-}\text{-}\text{Anions}$ sowie des nicht koordinierenden Wasser-Moleküls konnten nicht chemisch sinnvoll verfeinert werden. Für den Ladungsausgleich der Verbindung müssen noch vier Kationen in der ASU enthalten sein, wobei es sich wahrscheinlich um Dimethylammonium-Kationen handelt, die durch Hydrolyse des verwendeten Lösungsmittels DMF gebildet werden. Jedoch könnten auch K⁺-Kationen aus dem eingesetzten Linker das Gegenkation darstellen, wobei dieses aber in der Regel in Strukturanalysen gut lokalisiert werden kann.



Abbildung 4.94: Darstellung der Kristallstruktur von Verbindung 17 mit Atombeschriftung in der asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau). Die Atome U2, O3, O4, C1_3, C5_3, C6_3, O1_3, O2_3, C1_4, C5_4, C6_4, O3_4 und O4_4 befinden sich auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 8h. U1, O1 und O2 besetzen die spezielle *Wyckoff*-Lage 4e, während alle anderen Atome die allgemeine *Wyckoff*-Lage 16i einnehmen. SHELXL empfiehlt, die Atome F2, O6_1 und O4_2 über Splitlagen zu verfeinern, jedoch konnte damit kein chemisch sinnvolles Modell erzielt werden. Die $(UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6$ -Ringstruktur, die beiden weiteren Uranyl-Einheiten, die vier Fluoratome und das nicht koordinierende H₂O-Molekül konnten frei verfeinert werden. Die Linker-Anionen wurden unter Verwendung von *Restrains* mit Hilfe der *DSR*-Funktion^[193] verfeinert. Deshalb wird diese Verbindung hier nur als genähertes Strukturmodell vorgestellt.

Die Koordinationsumgebung der Atome U1 und U2 ist in Abbildung 4.95 dargestellt. Die Uranatome U1 und U2 bilden mit O1 und O2 sowie mit O3 und O4 zwei UO_2^{2+} -Einheiten, mit Bindungslängen von U1–O1 = 1,79(3) Å, U1–O2 = 1,69(3) Å, U2–O3 = 1,84(2) Å sowie U2–O4 = 1,630(19) Å. Die UO_2^{2+} -Einheiten werden von weiteren vier Sauerstoffatomen von unterschiedlichen Carboxylatfunktionen der Linker koordiniert. Die Bindungslängen betragen für U1–O6_1 2,27(4) Å, für U2–O1_3 2,10(4) Å, für U2–O3_2 2,19(3) Å und 2,16(4) Å für U2–O3_4. Daraus ergibt sich eine verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung für die beiden Uranatome.



Abbildung 4.95: Darstellung der oktaedrischen Koordinationsumgebung von U1 (links) und U2 (rechts) mit Beschriftung der Atome der Carboxylat-Funktionen. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot).

Die vier Linker-Anionen koordinieren monodentat an die Uranatome U1 und U2. Die C–O-Abstände in den Carboxyl-Funktionen des Linkers der koordinierenden Sauerstoffatome liegen im Bereich von 1,18(8) Å für C6_3–O1_3, 1,19(7) Å für C6_3–O3_4, 1,18(5) Å für C8_2–O3_2 und 1,19(5) Å für C9_1–O6_1. Für die nicht koordinierenden Sauerstoffatome der funktionellen Gruppe des Linkers wurden längere C–O-Abstände im Bereich von (1,34(5) Å bis 1,62(7) Å) gefunden. Dies deutet darauf hin, dass diese Sauerstoffatome noch ein Proton besitzen könnten. Die U–O- und C–O-Bindungslängen sind besonders in der Koordinationsumgebung um U2 teilweise zu kurz oder zu lang, jedoch war eine chemisch sinnvollere Verfeinerung nicht möglich.

Die jeweiligen anderen beiden Carboxylatfunktionen der Linker-Anionen zeigen einen bidentat-chelatisierenden Koordinationsmodus an U3, U4, U5, U6, U7 und U8. Die U–O-Abstände sind hier etwas länger und liegen im Bereich von 2,43(3) Å bis 2,57(3) Å. Abbildung 4.96 zeigt die Koordinationsumgebung der Uranatome 3 bis 8.



Abbildung 4.96: Darstellung der Koordinationsumgebung von U3, U4, U5, U6, U 7 und U8 mit Beschriftung der Atome der Carboxylatfunktionen. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot).

In der äquatorialen Ebene wird jedes Uranyl-Kation jeweils von einem Peroxid-Anion und zwei Hydroxy-Anionen verbrückt. Die U–O-Bindungslängen zu den Peroxid-Anionen liegen im Bereich von 2,297(17) Å–2,368(16) Å. Die U–O-Bindungslängen zu den Hydroxy-Anionen sind etwas länger und liegen im Bereich von 2,332(12) Å–2,393(13) Å. Somit ergibt sich eine verzerrte hexagonal bipyramidale Koordinationsumgebung, wo jeweils zwei Sauerstoffatome einer Carboxylatfunktion sowie zwei Sauerstoffatome des Peroxid-Anions und zwei Hydroxy-Anionen die äquatorialen Kanten bilden. Die Polyeder werden über die Kanten zu einem sechsgliedrigen Ring verknüpft. Diese Ringe werden von den H-dF-BTC^{2–}-Anionen zu Clustern verbrückt. Der Innendurchmesser des Rings beträgt ca. 4 Å. Die Darstellung eines Clusters ist in Abbildung 4.97 gezeigt. Solche Uranylperoxid-Cluster sind bereits literaturbekannt.^[194,195] Die meisten dieser Cluster enthalten Strukturen aus vier-, fünf- und sechsgliedrigen Ringen, die aus hexagonalen Bipyramiden zusammengesetzt und durch die äquatorial koordinierenden Linker miteinander verbunden sind.^[196] Ebenso ist die Integration von Hydroxygruppen in Uranylperoxid-Cluster bekannt.^[197]



Abbildung 4.97: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **17**. Die nicht koordinierenden Wasser-Moleküle in den Poren werden nicht gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Zusätzlich zu den Uranylperoxid-Hydroxy-Ringen zeigt die Struktur weitere Porenöffnungen, welche einen Querschnitt von 5 Å × 6 Å, unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien, aufweisen. Abbildung 4.98 zeigt einen Querschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **17** entlang der kristallographischen *c*-Achse, wobei die Porenöffnung zu erkennen ist.



Abbildung 4.98: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **17** entlang der kristallographischen c-Achse (links) und die raumerfüllende Darstellung (rechts und unten). Die nicht koordinierenden Wasser-Moleküle in den Poren werden nicht gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), F (grün), O (rot), H (grau).

Die sich bildenden Cluster sind in der Struktur dicht gepackt. Dennoch stapeln sie so, dass sich an den Ecken der Cluster entlang der c-Achse ein Kanal mit einem Durchmesser von $6 \text{ Å} \times 7 \text{ Å}$, unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien, bildet (siehe Abbildung 4.98 unten). Werden die Cluster als Kugeln betrachtet, nehmen sie eine kubisch innenzentrierte Packung (bcc) ein.

Mit der SQUEEZE-Funktion^[178] des Programms PLATON^[179] konnte aus den Daten der Einkristallstrukturlösung eine Restelektronendichte von 7826 Elektronen pro Elementarzelle sowie ein Porenvolumen von 72 % berechnet werden. Nach Abzug der möglichen $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen (72 × 27) verbleiben noch 5882 Elektronen, die von nicht koordinierenden Lösungsmittel-Molekülen in den Poren stammen. Diese noch vorhandene Restelektronendichte in den lösungsmittelzugänglichen Hohlräumen der Verbindung wurde mit der SQUEEZE-Funktion^[178] in PLATON^[179] entfernt und die strukturellen Parameter angepasst.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte die Reproduktion dieser Verbindung nicht realisiert werden. Die Anwesenheit von Peroxid-Ionen in der Struktur der Verbindung, ohne deren Zugabe während der Synthese, konnte noch nicht erklärt werden. Folglich ist es von Bedeutung, die spezifischen Synthesebedingungen und Parameter, die zur Entstehung dieser Verbindung geführt haben, zu untersuchen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden systematische Untersuchungen an Uran-basierten Koordinationspolymeren und MOFs durchgeführt. Im Mittelpunkt standen die strukturellen Unterschiede, die durch Modifizierungen der Linkermoleküle durch Substituenten oder deren Größenänderungen entstehen. Zusätzlich lag ein besonderes Augenmerk auf der Analyse der strukturellen Eigenschaften, der thermischen Stabilität und der Funktionalität dieser Verbindungen, insbesondere im Hinblick auf ihre Eignung als effiziente Kationenaustauscher. Hierbei konnte vorrangig die erfolgreiche Synthese anionischer Verbindungen dokumentiert werden.

Es wurde die erfolgreiche Synthese und Untersuchung zweier isostruktureller Koordinationspolymere, $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) und $[(UO_2)_2(4,4'-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2), beschrieben. Die Einkristallstrukturanalyse der monofluorierten Verbindung konnte in der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit^[174] erstmals beschrieben werden. Diese Struktur zeigt zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen um die beiden Uranzentren. Diese Verbindung wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit weiter analysiert sowie die Existenz der difluorierten Verbindung 2 mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen.

Thermogravimetrische Analysen (TG) der Verbindungen 1 und 2 zeigten, dass sie bis etwa 250 °C stabil sind, wobei der Massenverlust für Verbindung 2 schneller fortschreitet. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Annahme, dass die elektronenziehenden Fluorsubstituenten die Bindungen innerhalb der C–C-Bindung vom Phenylring zur Carboxylatfunktion des Linkermoleküls schwächen und somit die thermische Zersetzung durch Decarboxylierung begünstigen.

Weiterhin konnte die Synthese und Charakterisierung eines Koordinationspolymers mit der Zusammensetzung $[UO_2(4F\text{-BDC})(DMF)_2(H_2O)]$ (3) beschrieben werden. Die strukturelle Untersuchung ergab, dass die Verbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, wobei das Uranatom von sieben Sauerstoffatomen umgeben ist, die eine verzerrte pentagonal bipyramidale Koordinationsumgebung bilden. Die koordinierenden Sauerstoffatome umfassen zwei DMF-Moleküle, ein Wassermolekül und zwei Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen des perfluorierten BDC-Linkers. Außerdem wurde festgestellt, dass die Fluorierung des Linkers eine wesentliche Rolle bei der Strukturbildung spielt. Zhang et al. erzielten mit der unfluorierten Variante des Linkers die dreidimensional verknüpfte Verbindung $[(UO_2)(BDC)(DMF)]$.^[145] Die größeren Torsionswinkel der Carboxylatfunktionen in Verbindung **3** erlauben für diese Struktur jedoch nur die Bildung von eindimensionalen Ketten. Weitere Analytik an dieser Verbindung konnte nicht durchgeführt werden, da eine phasenreine Darstellung bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich war.

Zusätzlich konnte mit dem in dieser Arbeit erstmalig synthetisierten 4F-BDB-Linker die Verbindung $[UO_2(4F$ -BDB)(DMA)_2] (4) erhalten werden. Verbindung 4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die U–O-Bindungslängen und Koordinationsgeometrie des Uranatoms zeigen eine verzerrte pentagonale Bipyramide, welche über die Linkermoleküle zu eindimensionalen Ketten verknüpft werden. Zudem tragen die Fluorsubstituenten des Linkers zur Ausrichtung der äußeren Phenylringe des Linkers bei, die eine signifikante Torsion aufweisen. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass Verbindung 4 phasenrein erhalten wurde. Die thermische Stabilität des Materials wurde mittels DSC/TG-Analyse untersucht, wobei die Verbindung bis etwa 350 °C stabil blieb.

Es wurden sieben neue Koordinationspolymere auf der Basis von Trimesat-Linkern mit Uranyl-Kationen systematisch synthetisiert und analysiert. Ziel der Untersuchungen war es, verschieden substituierte Koordinationspolymere herzustellen und die daraus resultierenden strukturellen Merkmale und Stabilitäten der Verbindungen zu vergleichen. (CH₃)NH₂[UO₂(BTC)] (**5**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Verbindung **5** zeigt eine zweidimensionale, planare Struktur, in der anionische Schichten mit einem Abstand zwischen den Schichten unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien von etwa 2 Å versetzt gestapelt sind. Bei Betrachtung einer einzelnen Schicht bilden sich Hohlräume mit einem Durchmesser von etwa 3 Å aus, welche durch die Stapelung der Schichten jedoch nicht zugänglich sind. Die Ladung wird über (CH₃)NH₂⁺-Kationen ausgeglichen. Die UO₂²⁺-Zentren werden durch Carboxylatgruppen des BTC-Linkers verbunden, wodurch sich für die U⁶⁺-Kationen als Koordinationsumgebung eine stark verzerrte hexagonale Bipyramide ergibt. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde nachgewiesen, dass (CH₃)NH₂[UO₂(*mF*-BTC)] (**6**) ebenfalls synthetisiert werden konnte. Die Verbindungen 5 und 6 zeigen eine hohe Stabilität bis zu Temperaturen von etwa 420 °C.

Die ähnliche Verbindung 7, $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$, zeigt trotz der gleichen chemischen Zusammensetzung signifikante strukturelle Unterschiede. Verbindung 7 kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ und beinhaltet zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Gegensatz zu Verbindung 5 konnten für Verbindung 7 größere Abstände zwischen den Schichten mit etwa 4 Å unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien bestimmt werden.

Verbindung 7 konnte auch mit dem monofluorierten Trimesat (8) bzw. NH₂-substituierten Trimesat (9) dargestellt und die Struktur mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie aufgeklärt werden. In diesen drei Verbindungen konnten sowohl Unterschiede in den Zellparametern als auch in den U–O-Bindungslängen festgestellt werden. Die Einführung von Fluor- oder Amino-Gruppen führte zu einer leichten Zunahme der Gitterparameter und des Zellvolumens. Die längste U–O-Bindung zu den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen konnte für die monofluorierte Verbindung 8 gefunden werden. Dies kann mit dem –I-Effekt des Fluoratoms erklärt werden, wodurch Elektronendichte aus der Carboxylatfunktion gezogen und die U–O-Bindung somit geschwächt wird. DSC/TG-Messungen der Verbindungen zeigten, dass das unmodifizierte Koordinationspolymer 7 das thermisch stabilste ist. Eine Zersetzung trat hier ab einer Temperatur von 400 °C ein. Des Weiteren konnte eine Stabilität von Verbindung 7 in wässrigen Lösungen und einem pH-Wert-Bereich von 5–8 nachgewiesen werden.

In weiteren Untersuchungen wurde die Kapazität der Verbindungen 7, 8 und 9 für den Kationenaustausch zur Entfernung von $^{137}Cs^+$ aus wässrigen Lösungen evaluiert. Es wurde festgestellt, dass alle drei Verbindungen effizient $^{137}Cs^+$ -Kationen entfernen können, wobei Verbindung 9 die höchste Adsorptionsrate und den höchsten Verteilungskoeffizienten aufweist. Die niedrigsten Werte wurden für die fluorierte Verbindung 8 gefunden. Diese Beobachtungen legen nahe, dass der elektronenziehende Effekt der Fluorsubstituenten die Wechselwirkung zwischen $^{137}Cs^+$ -Kationen und dem Gerüst schwächt, während NH₂-Gruppen die Wechselwirkung verstärken. Ein weiterer Grund könnte sein, dass NH₂-Gruppen als stärkere Lewis Base und durch den +M-Effekt sowie die damit verbundene Verschiebung von Elektronendichte die größere Affinität zu Cs⁺ aufweisen.

Zudem war es möglich, Verbindung 9 wieder zu regenerieren. Für zukünftige Untersuchungen könnte die Langzeitstabilität in wässriger Lösung sowie die Selektivität dieser Materialien gegenüber Cs^+ -Kationen in Gegenwart anderer konkurrierender Kationen wie Na⁺ und K⁺ eingehend analysiert werden.

Des Weiteren konnten die beiden Verbindungen $(UO_2(H_2O)_4)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(H-CF_3-BTC)(DMA)]$ (11) mit dem CF_3-BTC-Linker dargestellt werden, welche beide nicht isostrukturell zu Verbindung 5 bzw. 7 sind. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind mit diesem Linker keine Koordinationspolymere oder MOFs in der Literatur bekannt. In Verbindung 10 bilden sich wie auch für 7, 8 und 9 anionische Schichten aus, wobei der Ladungsausgleich in dieser Verbindung nicht durch $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen, sondern durch $UO_2(H_2O)_4^{2+}$ -Kationen gegeben ist. Durch die sterisch anspruchsvollen CF_3 -Gruppen drehen sich die benachbarten Carboxylatgruppen um 45,345(7)° aus der Ebene des Phenylrings heraus. Dies resultiert in einem "zickzackförmigen" Muster der Schichten. Eine phasenreine Darstellung dieser Verbindung konnte bis zum Abschluss der Arbeit nicht erreicht werden.

Verbindung **11** wurde unter gleichen Synthesebedingungen wie **10** durch die Zugabe von DMA zum Reaktionsgemisch dargestellt. Die Torsionswinkel der Carboxylatfunktionen sind vergleichbar mit denen für Verbindung **10** ermittelten. Für die Uran-Kationen ergibt sich eine pentagonal bipyramidale Koordinationsumgebung, die durch die Linkermoleküle zu anionischen Ketten verknüpft werden, zwischen denen $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kationen den Ladungsausgleich bewirken. Untersuchungen mittels DSC/TG ergaben, dass Verbindung **11** bis zu einer Temperatur von 450 °C thermisch stabil ist.

Als verlängerte Varianten der Trimesate wurden an unterschiedlichen Stellen mit Fluor substituierte H₃-BTB-Linker für weitere Umsetzungen verwendet. Es konnten die fluorierten Analoga $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)]$ (12) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(6F(o)-BTB)]$ (13) der zweidimensionalen Verbindung $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)] \cdot DMF \cdot 6.5 H_2O^{[147]}$ dargestellt werden. Auch in diesen Strukturen bilden sich anionische Schichten mit einem Durchmesser der Fenster in einer Schicht von 12 Å aus. Die DSC/TG-Analysen dieser Verbindungen wurden mit den Daten aus der Literatur verglichen. Hier wurde deutlich, dass mit steigender Fluorierung der Verbindungen die Lösungsmittelmoleküle erst bei höheren Temperaturen abgegeben werden, was verstärkte Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und den Lösungsmittelmolekülen suggeriert. Jedoch erwies sich $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTB)] \cdot DMF \cdot 6.5 H_2O^{[147]}$ als thermisch stabilste Verbindung, da auch in diesen Strukturen die Fluorierung eine schnellere Decarboxylierung begünstigt.

Im Vergleich dazu konnte durch den Einsatz des 3F(i)-BTB-Linkers das dreidimensionale MOF $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot 4$ DMF (14, UoC-3(DMF)) erhalten werden. Durch die Fluoratome am inneren Ring des Linkers drehen sich die äußeren Phenylringe heraus, was eine Verknüpfung in alle drei Raumrichtungen ermöglicht. Das Gerüst weist eine vierfach interpenetrierte ths-(ThSi₂)-Topologie mit einem Durchmesser der sich bildenden Kanäle von $8\text{ Å} \times 10\text{ Å}$ auf. Durch die Synthese in DEF konnte außerdem $(C_2H_5)_2NH_2[UO_2(3F-BTB)] \cdot 2$ DEF erfolgreich dargestellt werden. UoC-3 konnte in einer Reihe unterschiedlicher Lösungsmittel synthetisiert werden, auch durch gezielte Zugabe des für den Ladungsausgleich benötigten Kations zur Reaktionslösung. Weitere Charakterisierungen der Eigenschaften zeigten, dass UoC-3(DMF) stabil in Wasser ist und eine thermische Zersetzung unter inerten Bedingungen ab einer Temperatur von über 400 °C eintritt. Aus den N₂-Sorptionsmessungen konnten die spezifischen inneren Oberflächen bestimmt werden, wobei für UoC-3(DMF) $S_{BET} \equiv 4844 \,\mathrm{m^2/g}$ sowie für UoC-3(DEF) eine geringere BET-Oberfläche von $S_{BET} \equiv 3602 \,\mathrm{m^2/g}$ erhalten wurde. Außerdem konnte das $(CH_3)_2NH_2^+$ -Kation erfolgreich gegen K⁺ bzw. Cs⁺ ausgetauscht werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass etwa 96% $^{137}\mathrm{Cs}^+\text{-}\mathrm{Kationen}$ aus wässrigen Lösungen durch Kationenaustausch mit $(CH_3)_2NH_2^+$ entfernt werden konnten. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde bestätigt, dass die Kristallstruktur dabei erhalten bleibt. Der Austausch funktioniert auch in Gegenwart eines größeren Überschusses an Na⁺- und K⁺-Kationen, allerdings noch nicht bei vergleichbaren Konzentrationen wie im Meerwasser.

Mit einem weiteren Homolog der Trimesinsäure, der literaturbekannten Verbindung H₃-BBC sowie der fluorierten Variante, welche erstmalig in dieser Arbeit synthetisiert wurde, konnten die isostrukturellen Verbindungen $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15) und $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ (16) dargestellt werden. Analog zu Verbindung 5–12 weisen auch deren Kristallstrukturen anionische Schichten auf. Diese sind so zueinander angeordnet, dass sich Kanäle mit einem Durchmesser von 14 Å × 21 Å bzw. 14 Å × 20 Å ausbilden. Ein Vergleich der Gitterparameter zeigte, dass sich das Kristallgitter durch die Fluorierung nur minimal ausdehnt. Die fluorierte Verbindung 16 weist leicht erhöhte U–O-Bindungslängen der Carboxylat-Sauerstoffatome auf, was mit Verbindung 8 vergleichbar ist. Die Verbindungen 15 und 16 konnten nicht phasenrein dargestellt werden, weshalb weitere Analytik ausblieb.

Des Weiteren war es möglich ein Strukturmodell mit der genäherten Zusammensetzung "((CH₃)₂NH₂)₁₈[((UO₂)₆(O₂)₃(OH)₆)₄(UO₂)₃(H-dF-BTC)₁₂] · LM" (**17**) aufgestellt werden. In dieser Verbindung bilden sich [(UO₂)₆(O₂)₃(OH)₆]-Ringe aus, welche über H dF-BTC²⁻-Anionen zu Clustern verbrückt werden. Die Entstehung dieser anionischen Cluster konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt werden, wodurch auch eine bisher Reproduktion nicht möglich war.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Fluorierung der Linker-Moleküle zu geringfügigen, aber messbaren Veränderungen in den Gitterkonstanten, Volumina sowie U–O-Bindungslängen und Winkeln bei isostrukturellen Verbindungen führt. Die längeren U–O-Bindungen verdeutlichen, dass Elektronendichte aus der Carboxylatfunktion herausgezogen wird, wodurch die Bindung geschwächt wird. Dies ist auch eine mögliche Begründung für die beobachteten geringeren thermischen Stabilitäten. Auch die NH₂-Gruppen in Verbindung **9** konnten die thermische Stabilität nicht verbessern. Jedoch zeigte diese Verbindung die höchste Kapazität als Kationentauscher. Die Synthese von NH₂-BTB-Derivaten sollte in Zukunft weiter verfolgt werden, da mit UoC-3(DMF) eine höhere Cs⁺-Aufnahme erzielt werden konnte, als mit dem fluorierten Koordinationspolymer **8**. Ist für diesen Strukturtyp der gleiche Effekt zu beobachten, so kann von noch höheren Kapazitäten für eine NH₂-substituierte Modifikation von UoC-3 ausgegangen werden. Zukünftige Forschung könnte sich darauf konzentrieren, maßgeschneiderte MOFs zu entwickeln, die spezifische Ionen gezielt adsorbieren und austauschen können, sowie die grundlegenden Mechanismen des Kationenaustauschs in MOFs besser zu verstehen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Datensicherung

Die in der vorliegenden Arbeit generierten Rohdaten, einschließlich der zugehörigen Auswertungen und Ergebnisse, sind auf einem Netzwerkspeicher des Arbeitskreises von *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz* gesichert. Dieser Netzwerkspeicher unterliegt einer regelmäßigen Sicherung, bei der Backups auf den Server des Rechenzentrums der *Universität zu Köln* übertragen werden. Alle Versuche wurden sorgfältig in gebundenen Laborbüchern dokumentiert, welche in der Forschungsgruppe *Ruschewitz* archiviert werden.

6.2 Charakterisierung

6.2.1 Einkristalldiffraktometrie (sc-XRD)

Die Kristalle wurden unmittelbar aus der Mutterlauge entnommen und mit Silikonöl an einer Nylonschleife auf einem Goniometer montiert. In Abhängigkeit von der Empfindlichkeit der jeweiligen Verbindung wurden die Kristalle vor der Bestrahlung auf eine Temperatur von 100 K oder 250 K abgekühlt. Sämtliche Messungen mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie (sc-XRD) erfolgten unter Verwendung von Diffraktometern des Typs *Bruker D8 Venture* mit Cu-K α -Strahlung und einer Wellenlänge von 1,541 78 Å oder Mo-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,71073 Å, jeweils mit einem Graphitmonochromator. Die Auswertung der Beugungsdaten, einschließlich der Integration und der Absorptionskorrektur, wurde mithilfe der Software *SAINT*^[198] und *SADABS*^[199] aus dem Softwarepaket *APEX3*^[200] durchgeführt. Zur Bestimmung der Raumgruppe und zur Erstellung eines initialen Modells wurde das Programm *SHELXT*^[201] verwendet. Die Verfeinerung des Modells erfolgte anschließend mit *SHELXL-18*^[183] mittels der Methode der kleinsten Quadrate. Die Qualität der resultierenden Kristallstruktur lässt sich anhand folgender Metriken bewerten:

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w ||F_o^2| - |F_c^2||^2}{m - n}}$$
(6.1)

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2 - F_o^2(mean)|}{\sum_{hkl} F_o^2}$$
(6.2)

$$R_{1} = \frac{\sum_{hkl} ||F_{o}| - |F_{c}||}{\sum_{hkl} |F_{o}|}$$
(6.3)

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$
(6.4)

- m = Anzahl der Reflexe
- n = Anzahl der verfeinerten Parameter
- $F_o =$ beobachtete Strukturfaktoren
- F_c = berechnete Strukturfaktoren

w =Wichtungsfaktor

6.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)

Zur Vorbereitung der Proben wurden diese zunächst in einem Achatmörser fein zerrieben und in ein Markröhrchen ($\emptyset = 0.3 \text{ mm}$) der Firma *Glas W. Müller* überführt, welches mit Picein luftdicht verschlossen wurde. Luftempfindliche Proben wurden unter Argonatmosphäre in der Glovebox präpariert.

Die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme (XRPD) wurde mit Mo-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 0,70930$ Å) an einer *SStadiP* der Firma *Stoe & Cie GmbH* durchgeführt. Dieses Gerät verfügt über einen Ge(111)-Monochromator sowie einen *Mythen1K*-Detektor. Es handelt sich um einen Aufbau in *Debye-Scherrer*-Geometrie.

Des Weiteren erfolgten Aufnahmen an einer *MiniFlex600-C* mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,541\,87\,\text{Å}$). Die Proben wurden für die Messungen auf einen flachen Glas- oder Siliciumträger aufgetragen und, sofern nicht anders angegeben, mit einer Rate von 5°/min in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen.

Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Softwarepakets WinXPow.^[202] Die Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme wurde mit Gnuplot^[203] vorgenommen.

6.2.3 Sorptionsmessungen

N₂- und CO₂-Sorptionsmessungen wurden an einer Autosorb1-MP der Firma Quantachrome durchgeführt. Die N₂-Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 77 K, während die CO₂-Messungen bei Temperaturen von 293 K oder 273 K stattfanden. Die Reinheit des verwendeten N₂-, CO₂- und He-Gases betrug 99,999%. Vor der Messung wurden die Proben im Hochvakuum $(1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar})$ geheizt. Die Datenanalyse wurde mit der Software $AS1win^{[190]}$ vorgenommen. Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen basierte auf der Mehrpunkt-BET-Methode, die sich auf das Modell von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Modell)^[87] stützt. Die BET-Gleichung lautet:

$$\frac{1}{W((p_0/p)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$
(6.5)

mit

$$W$$
 = Gewicht des adsorbierten Gases bei einem relativen Druck $\frac{p}{p_0}$

Gewicht des adsorbierten Gases, welches zur Ausbildung W_m =einer Monoschicht erforderlich ist C= **BET-Konstante**

Durch die Auftragung von $\frac{1}{W((p_0/p)-1)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ wird eine Gerade erhalten, aus deren Steigung (s) und Achsenschnittpunkt (i) das Gewicht des adsorbierten Gases, welches zur Bildung einer Monoschicht benötigt wird (W_m) , bestimmt werden kann. Dabei gilt:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \tag{6.6}$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \tag{6.7}$$

Woraus folgt:

$$W_m = \frac{1}{s+i} \tag{6.8}$$

Unter Einbeziehung der molekularen Querschnittsfläche des Adsorbats (σ) ergibt sich für die spezifische Oberfläche die Gleichung:

$$S_{BET} = \frac{W_m N \sigma}{M} \tag{6.9}$$

mit

N = Avogadro-Konstante M = Molmasse des Adsorbats $\sigma =$ molekulare Querschnittsfläche des Adsorbats

Es ist wichtig zu beachten, dass die BET-Gleichung eine lineare Beziehung zwischen $\frac{1}{W((p_0/p)-1)}$ und $\frac{p}{p_0}$ beschreibt. Diese Linearität ist jedoch nicht über den gesamten Bereich des Relativdrucks gegeben und beschränkt sich bei N₂-Sorptionsmessungen der Typ-IV Isothermen in der Regel auf $p/p_0 = 0,05 - 0,30$. Wenn dieser Relativdruckbereich zur Berechnung der spezifischen Oberfläche mikroporöser Substanzen verwendet wird, resultiert dies häufig in einer negativen C-Konstante. Da die C-Konstante definitionsgemäß positiv sein muss, ist die Anwendung der BET-Gleichung auf mikroporöse Materialien streng genommen nicht korrekt.

Da die BET-Methode dennoch bei mikroporösen Verbindungen Anwendung findet, hat die IUPAC Kriterien für deren Verwendung festgelegt und betont ausdrücklich, dass die dabei erhaltenen spezifischen Oberflächen nicht als realistische Größen zu betrachten sind, sondern lediglich als Näherungswerte. Entsprechend dieser Kriterien verschiebt sich der für die BET-Gleichung herangezogene Relativdruckbereich für mikroporöse Substanzen zu niedrigeren Relativdrücken. Die Berechnung spezifischer Oberflächen mikroporöser Substanzen erfolgte daher in etwa im Relativdruckbereich $p/p_0 = 0,0005 - 0,03$. Der Rouquerol-Plot wird herangezogen, um den genauen Relativdruckbereich, bis zum Maximum im Rouquerol-Plot, zu ermitteln.^[88]

Die Berechnung der Porengrößenverteilung sowie des Porenvolumens wurde mithilfe der in das Programm *Quantachrome AS1win*^[190] integrierten Methoden der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) sowie der Quenched-Solid-Dichtefunktionaltheorie (QSDFT) durchgeführt. Hierbei wurde die Methode mit dem geringsten Fitting-Fehler ausgewählt. Ergebnisse, die einen Fitting-Fehler von bis zu 5% aufweisen, werden vom Gerätehersteller *Quantachrome* als adäquate Beschreibung der Porengrößenverteilung angesehen.

6.2.4 Continuous Shape Measures (CShM)

Die Klassifizierung von Koordinationspolyedern wurde mittels des Programms $SHA-PE^{[177]}$ durchgeführt, das auf der Basis mathematischer Betrachtungen die Abweichungen bzw. Verzerrungen eines Koordinationspolyeders zu einem entsprechenden Idealpolyeder quantifiziert. Durch die Eingabe der Koordinaten des Zentralatoms sowie der Atome der ersten Koordinationsphäre werden die CShM-Werte (continuous shape measure) für die relevanten Polyedertypen mithilfe der nachstehenden Gleichung berechnet. Ein CShM-Wert kleiner 3 wird als mathematisch sinnvolle Beschreibung des Polyeders betrachtet, wobei ein Wert von 0 dem Idealpolyeder entspricht.

$$CShM_Q(P) = \min\left[\frac{\sum_{i=1}^{N} |\vec{q}_i - \vec{p}_i|^2}{\sum_{i=1}^{N} |\vec{q}_i - \vec{q}_0|^2}\right] \cdot 100$$
(6.10)

mit

Q = beobachtetes Koordinationspolyeder

P = Referenzpolyeder

 \vec{q}_0 = Schwerpunkt von Q

- \vec{q}_i = Position des Atoms i
- \vec{p}_i = Position von Polyederecke i

6.2.5 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-spektroskopische Messungen wurden an einem Avance II 300 MHz Puls-FT-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Pulsfrequenz betrug 300,13 MHz bei ¹H-NMR-Spektren, 282 MHz bei ¹⁹F-NMR-Spektren und 75,47 MHz bei ¹³C-NMR-Spektren. Als Standard für die Kalibrierung wurde Tetramethylsilan verwendet. Die erhaltenen Spektren wurden mit der Software MestReNova^[204] ausgewertet und dargestellt. Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben und das Aufspaltungsmuster ist wie folgt klassifiziert: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; m: Multiplett.

6.2.6 Elementaranalyse

Elementaranalysen (CHNS) wurden unter Verwendung des Geräts *Euro EA 3000* der Firma *HEKAtech GmbH* durchgeführt. Hierfür wurden etwa 2 mg der Probensubstanz zusammen mit V_2O_5 als Aufschlussmittel in eine Zinnkartusche eingewogen. Anschließend erfolgte die Verbrennung der Proben, woraufhin die entstehenden Gase chromatographisch getrennt und quantifiziert wurden.

6.2.7 Massenspektrometrie

Stark verdünnte Lösungen der GC-MS-Proben wurden in ein HP 6890 Series GC-System, gekoppelt mit einem 5973 Massenselektiven Detektor, beides von *Hewlett Packard*, injiziert. Als Trägergas wurde H₂ verwendet.

6.2.8 Dynamische Differenzkalorimetrie/Thermogravimetrie (DSC/TG)

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der synthetisierten chemischen Substanzen wurden kalorimetrische und thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Dabei kam eine *TGA/DSC1* von der Firma *METTLER TOLEDO* zum Einsatz. Es wurden jeweils ein Tiegel mit Probensubstanz und ein Referenztiegel parallel erhitzt. Die Differenz des Wärmestroms zwischen dem Probentiegel und dem Referenztiegel gibt Aufschluss über endotherme und exotherme Reaktionen, die während des Erhitzungsprozesses auftreten. Die Substanzen wurden im Korundtiegel unter inerten Bedingungen im Argonstrom auf eine Temperatur von 1000 °C erhitzt. Die Einstellungen für die Heizrate und den Argonfluss wurden auf 10 °C/min bzw. 30 ml/min festgelegt.

6.2.9 Ramanspektroskopie

Alle Raman-Spektren wurden unter Verwendung des *Renishaw InVia Quontor Raman Mikroskops* aufgenommen. Dieses Gerät wird in der Arbeitsgruppe von *Sandro Jahn* am Institut für Geologie und Mineralogie der *Universität zu Köln* betreut. Luftempfindliche Proben wurden analog zur Präparation zur Messung von Röntgenpulverdiffraktogrammen in Glaskapillaren vorbereitet, um eine inerte Atmosphäre zu sichern. Alle weiteren Proben wurden in einem Achatmörser zerrieben und auf einen Objektträger gegeben. Das Spektrometer wurde mittels eines internen Silizium-Standards kalibriert. Für die manuelle Fokussierung des Lasers auf der Probe wurde ein $\times 10$ Objektiv bzw. ein $\times 50$ Objektiv verwendet. Die Anregung der Proben erfolgte durch einen Laser mit einer Wellenlänge von 457 nm und einem 3000 lines/mm Grating. Zur Detektion wurde ein *Centrus 05TJ CCD*-Detektor verwendet.

6.2.10 Infrarotspektroskopie

Die zu messenden Proben wurden als reine Feststoffe mit einem *Perkin-Elmer SPEC-TRUM 400 FT-IR* mit ATR-Zelle unter Umgebungsbedingungen analysiert. Für jede Probe wurden 16 Scans durchgeführt und zur Erstellung des endgültigen Spektrums addiert.

6.2.11 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS-Analysen wurden mit einem ESCA M-Probe-System von Surface Science Instruments durchgeführt. Die Bestrahlung der Proben erfolgte mit Al-K α -Strahlung ($\lambda = 8,33$ Å). Übersichtsscans wurden mit einer Detektordurchgangsenergie von 158,28 eV erfasst, während hochauflösende Spektren mit einer Durchgangsenergie von 55,2 eV aufgenommen wurden. Die Bindungsenergien aller Spektren wurden auf Grundlage der C 1s-Spektren auf 284,8 eV referenziert. Die Spektrenanpassung erfolgte unter Verwendung eines Shirley-Hintergrunds. C=C- und C-C-Bindungen wurden zusammen mit einer asymmetrischen Linienform A(0.38, 0.4, 20)GL(20) gefittet, während alle anderen Peaks mit einer GL(30)-Linienform unter Verwendung der CasaXPS-Software von Casa Software GmbH gefittet wurden.

6.2.12 Gammaspektrometer

Für die Bestimmung der Verteilung von ¹³⁷Cs auf MOFs bzw. CPs und Lösung kam ein Ge(Li)-Detektor der Firma *Ortec* zum Einsatz, der sich zur Identifizierung und Quantifizierung von Radionukliden durch ihre spezifisch emittierte Gammaenergie eignet. Es ist eine gleiche Ausrichtung der Probe im Gammaspektrometer wichtig, um eine möglichst konstante Messeffizienz bei jeder Probe zu gewährleisten, sodass diese untereinander vergleichbar sind.

Die Probenpräparation erfolgte in mehreren Schritten: Zunächst wurden jeweils 10 mg des zu untersuchenden Materials mit 1900 μ L einer wässrigen Lösung und 100 μ L einer trägerfreien ¹³⁷Cs-Lösung mit einer Aktivität von etwa 33 Bq versetzt. Diese Mischungen wurden für unterschiedliche Zeiten auf einem Schüttler homogenisiert und anschließend für 15 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Aus den Zentrifugenröhrchen wurden 1000 μ L als Überstand in ein neues Röhrchen überführt, wobei darauf geachtet wurde, das als Pellet vorliegende MOF oder CP nicht zu beschädigen. Das verbleibende Volumen von 1000 μ L, welches die festen 10 mg MOF/CP enthielt, wird als Rückstand bezeichnet.

Die Messungen am Gammaspektrometer wurden unter Verwendung der Lifetime-Technik durchgeführt, bei der die Messzeit während der Totzeit des Detektors angehalten und durch die Summe der aufgetretenen Totzeiten verlängert wird. Diese Methode gewährleistet eine konstante Messeffizienz, was entscheidend ist, da die gleiche Ausrichtung jeder Probe im Spektrometer erforderlich ist, um Vergleichbarkeit zwischen den Proben sicherzustellen. Sowohl der Überstand als auch der Rückstand jeder Probe wurden dreimal für jeweils 600 s mit einem ORTEC HPGe-Detektor gemessen und die Gamma-Emission bei 662 keV wurde mit der Software *Gammavision* ausgewertet. Dabei entfiel eine Effizienzkalibrierung des Detektors, aufgrund der identischen Probengeometrie und die gemessenen Aktivitäten konnten unmittelbar verglichen werden.

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten K_d erfolgte mit der Gleichung:

$$K_d = \frac{A_M M_A}{A_A M_M} \tag{6.11}$$

 mit

$$A_M$$
 = Zählrate des MOFs bzw. Koordinationspolymers

- M_A = Masse der wässrigen Lösung
- A_A = Zählrate der wässrigen Lösung
- M_M = Masse des MOFs bzw. Koordinationspolymers.

6.2.13 Liquid scintillation counting (LSC)

Die Proben wurden nach dem gleichen Verfahren vorbereitet, das auch für die Gammaspektroskopie angewendet wurde. Nach der Zentrifugation wurden $1000 \,\mu\text{L}$ des Überstands aus dem Röhrchen entnommen und in ein LSC-Vial überführt, das 3 ml eines Ultima GoldTM LSC Cocktails enthielt. Die Messungen wurden mithilfe eines *Hidex 300 SL* durchgeführt, wobei jede Probe entweder für 10 min oder für 1 h gemessen wurde.

6.3 Verwendete Chemikalien

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Aceton	C_3H_6O	k.A.	Biesterfeld
Acetylchlorid	C_2H_3ClO	98~%	Alfa Aesar
Ammoniumchlorid	$\rm NH_4Cl$	k.A.	k.A.
Argon	Ar	99,999%	Air Products
5-Brom-2-fluor-1,3-dimethylbenzol	C_8H_8BrF	k.A.	Fluorochem
5-Brom-2-fluor-m-xylen	C_8H_8BrF	97%	Fluorochem
5-Brom-m-xylen	C_8H_9Br	98~%	Alfa Aesar
4-Bromtoluol	C_7H_7Br	98%	Alfa Aesar
Cäsiumchlorid	CsCl	99~%	ABCR
Chloroform-d	$CDCl_3$	99,9%	EurisoTop
4,4"-Dibrom-5'-(4-bromphenyl)-			
1,1':3',1"-terphenyl	$C_{24}H_{15}Br_3$	97%	BLDpharm
N, N-Dibuthylformamid	$C_9H_{19}NO$	99%	ABCR
Dichlormethan	$\mathrm{CH}_{2}\mathrm{Cl}_{2}$	99,8%	Acros Organics
Deuteriumoxid	D_2O	99,9%	Deutero
Diethylether	$C_4H_{10}O$	k.A.	Biesterfeld
N, N-Diethylformamid	$C_5H_{11}NO$	99%	ABCR
3,5-Difluor-4-formylphenylboronsäure	$C_7H_5BF_2O_3$	95~%	Fluorochem
2,4-Difluor-1,3,5-trimethylbenzol	$C_9H_{10}F_2$	98~%	ABCR
N,N-Dimethylacetamid	C_4H_9NO	99~%	ABCR
Dimethylammoniumchlorid	C_2H_8NCl	98%	Alfa Aesar

Tabelle 6.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien sowie die Bezugsquellen und Reinheiten.

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller
1,3-Dimethyl-5-brombenzol	C_8H_9Br	98%	Alfa Aesar
N, N-Dimethylformamid	C_3H_7NO	99%	Fisher Chemical
N, N-Dimethylformamid (trocken)	C_3H_7NO	99,8%	Sigma Aldrich
3,5-Dimethyl- $2,4,6$ -trifluorbenzoesäure	$\mathrm{C_{9}H_{7}O_{2}F_{3}}$	97 + %	ABCR
$Dimethyl sulfoxid-d_6$	$C_2 D_6 OS$	$99{,}8\%$	Deutero
<i>p</i> -Dioxan	$C_4H_8O_2$	k.A.	Riedel-de-Haën
Essigsäure	CH ₃ COOH	k.A.	k.A.
Ethanol	C_2H_6O	k.A.	Biesterfeld
Ethylacetat	$C_4H_8O_2$	k.A.	Biesterfeld
4-Formylphenylboronsäure	$C_7H_8BO_3$	98%	Fluorochem
1-Formylpyrrolidin	C_5H_9NO	98%	BLDpharm
2-Fluor-1,3,5-trimethylbenzol	$C_9H_{11}F$	98%	Alfa Aesar
c-Hexan	C_6H_{12}	k.A.	Biesterfeld
Isopropanol	C_3H_8O	99,5%	BCD Köln
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	k.A.	k.A.
Kaliumchlorid	KCl	k.A.	k.A.
Kaliumpermanganat	$\rm KMnO_4$	98%	Acros Organics
Kieselgel 60A, $0.035\text{-}0.070~\mathrm{mm}$	SiO_2	k.A.	Acros Organics
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	$99{,}9\%$	Riedel-de Haen
Methanol	CH_4O	$99{,}8\%$	Acros Organics
4-Methoxycarbonylphenyl- boronsäure	$C_8H_9BO_4$	97%	Fluorochem
Methyl-2,6-difluor-4-brom-benzoat	$\mathrm{C_8H_5BrF_2O_2}$	96~%	Fluorochem
Natriumhydroxid	NaOH	k.A.	Merck
Pyridin	C_5H_5N	99%	Acros Organics
Periodsäure	H_5IO_6	99~%	Acros Organics
Salpetersäure	HNO_3	k.A.	k.A.
Salzsäure	HCl	k.A.	k.A.
Schwefelsäure	H_2SO_4	k.A.	k.A.
Stickstoff	N_2	$99,\!999\%$	Linde
Tetrabutylammoniumbromid	$\rm C_{16}H_{36}NBr$	k.A.	Fluka AG
Tetraethylammoniumchlorid	$C_8H_{20}NCl$	98%	Sigma Aldrich

Tabelle 6.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien sowie die Bezugsquellen und Reinheiten – Fortsetzung.

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller
1,2,3,5-Tetrafluorbenzol	$C_6H_2F_4$	98%	Apollo Scientific
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	k.A.	Biesterfeld
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	$\mathrm{C}_{72}\mathrm{H}_{60}\mathrm{P}_{4}\mathrm{Pd}$	98%	Carbolution
Toluol	C_7H_8	k.A.	Biesterfeld
Triethylamin	$\rm C_6H_{15}N$	$99{,}9\%$	Acros Organics
1,3,5-Trifluorbenzol	$C_6H_3F_3$	97%	Fluorochem
Trifluoressigsäure	$C_2HF_3O_2$	99%	Fisher Chemical
Trimesinsäure	$C_9H_6O_6$	98%	Alfa Aesar
2,4,6-Trimethylanilin	$C_9H_{13}N$	98%	ABCR
Trimethylborat	$C_3H_9BO_3$	99%	Alfa Aesar
Uranylnitrat Hexahydrat	$\mathrm{UO}_{14}\mathrm{H}_{14}\mathrm{N}_{2}$	k.A.	k.A.
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	k.A.	Fisher Chemical

Tabelle 6.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien sowie die Bezugsquellen und Reinheiten – Fortsetzung.

6.4 Linkersynthesen

Synthese von Monokalium-2-fluorbenzol-1,3,5-tricarboxylat



10,3 g (65,18 mmol, 6,0 eq.) KMnO₄ und 200 ml Wasser wurden in einem Teflonkolben vorgelegt und mit 1,5 g (10,80 mmol, 1,0 eq.) 2-Fluor-1,3,5-trimethylbenzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde erst für 5 h bei RT und anschließend über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde überschüssiges KMnO₄ mit H_2O_2 reduziert, über einen Filter mit einer Porengröße von 2 µm abfiltriert und anschließend mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und in einem PE-Gefäß erneut in 10 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit konz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert, wobei ein farbloser, voluminöser Feststoff ausfiel. Dieser wurde erneut abfiltriert, mehrmals mit dest. Wasser bis pH 7 gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Summenformel:	$\mathrm{KC}_{9}\mathrm{H}_{4}\mathrm{FO}_{6}$
Molmasse:	266,22 g/mol
Ausbeute:	$1,60\mathrm{g}~(6,01\mathrm{mmol},56\%)$
¹ H-NMR (300 MHz, D_2O)	δ (ppm) = 8.36 (d, J = 6,3 Hz, 2H).
19 F-NMR (282 MHz, D ₂ O)	δ (ppm) = -109.0 (t, J = 6,3 Hz, 1F).

Synthese von Monokalium-2,4-difluorbenzol-1,3,5-tricarboxylat



In einem Teflonkolben wurden 9,1 g (57,58 mmol, 6,0 eq.) KMnO₄ und 200 ml Wasser vorgelegt und mit 1,5 g (9,61 mmol, 1,0 eq.) 2,4-Difluor-1,3,5-trimethylbenzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei RT und anschließend über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde überschüssiges Kaliumpermanganat mit H_2O_2 reduziert, über einen Filter mit einer Porengröße von 2 µm abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und anschließend in einem PE-Gefäß erneut in 10 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit konz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert, wobei ein farbloser, voluminöser Feststoff ausfiel. Dieser wurde erneut abfiltriert, mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Summenformel:	$\mathrm{KC}_{9}\mathrm{H}_{3}\mathrm{F}_{2}\mathrm{O}_{6}$
Molmasse:	284.21 g/mol
Ausbeute:	1,45 g (5,10 mmol, 53 %)
¹ H-NMR (300 MHz, D_2O)	δ (ppm) = 8.37 (t, J = 8,3 Hz, 2H).
19 F-NMR (282 MHz, D ₂ O)	δ (ppm) = -105.75 (d, J = 8,3 Hz, 2F).

N-Mesitylacetamide



Unter Argonatmosphäre wurden 10,5 ml 2,4,6-Trimethylanilin (75 mmol, 1,0 eq.) und 100 ml Dichlormethan in einen Dreihalskolben gegeben und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurden 5,64 ml Acetylchlorid (79 mmol, 1,05 eq.) tröpfchenweise zugegeben, gefolgt von 11,01 ml Triethylamin (79 mmol, 1,05 eq.). Die Reaktion wurde mittels Dünnschicht Chromatographie (TLC) überwacht. Nach ca. 2 h war kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen und das Reaktionsgemisch wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde für 30 min in Wasser suspendiert, durch Filtration wieder gesammelt und über Nacht unter vermindertem Druck getrocknet. Das Rohmaterial wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

Summenformel:	$C_{11}H_{15}NO$
Molmasse:	177,25 g/mol
Ausbeute:	10,76 g (60,71 mmol, 81%)
¹ H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$)	δ (ppm) = 6.93 (s, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.25 (s, 6H), 1.73
	(s, 3H).

2-Aminobenzol-1,3,5-Tricarbonsäure



5 g N-Mesitylacetamid (28,2 mmol, 1,0 eq.) wurden in 165 ml dest. H₂O gegeben und langsam mit 0,55 g (0,1 g Portionen) (14 mmol, 0,5 eq.) NaOH versetzt. Anschließend wurden 34 g (34 g, 215 mmol, 7,8 equiv) KMnO₄ in 5 g Portionen über 2 h bei Raumtemperatur zugegeben. Sobald die KMnO₄-Zugabe abgeschlossen war, wurde die Reaktion für 1 h bei Raumtemperatur und dann 72 h lang bei 85 °C gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde abfiltriert und mit 200 ml heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit 20 ml konzentrierter HCl unter Rühren bis zu einem pH-Wert von 1–2 angesäuert. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 100 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte ein farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 200 ml eiskaltem Wasser gewaschen, wobei 3,19 g (14,18 mmol, 50 %) des Produkts erhalten wurden.

Summenformel:	$C_9H_7NO_6$
Molmasse:	225,16 g/mol
Ausbeute:	3,19 g (14,18 mmol, 50 %)
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 13.03 (s, 3H), 8.59 (s, 2H), 8.57 (s, 2H).
¹³ C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 169.17, 166.66, 155.55, 138.74, 115.74, 112.02

Synthese von 4-Fluor-3,3',5,5'-tetramethyl-1,1'-biphenyl



2,00 g (13,35mmol, 1,2 eq.) 3,5-Dimethylphenyl-boronsäure und 1,55 ml (11,1 mmol, 1,0 eq.) 3,5-Dimethyl-4-fluor-1-Brombenzol wurden mit 13 ml 2 M (25,5 mmol, 2,3 eq.) K₂CO₃-Lösung, 13 ml EtOH und 26 ml Toluol versetzt. Es wurde für 45 min Argon in das Reaktionsgemisch eingeleitet, anschließend mit 0,32 g (0,28 mmol, 0,025 eq.) Pd(PPh₃)₄ versetzt und für 24 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml dest. Wasser hinzugegeben und das braune Reaktionsgemisch dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuumrotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wurde in Form eines orangenen Feststoffes erhalten und säulenchromatographisch mit c-Hexan aufgereinigt.

Summenformel:	$\mathrm{C_{16}H_{17}F}$
Molmasse:	228,31 g/mol
Ausbeute:	$2,41\mathrm{g}~(10,56\mathrm{mmol},95\%)$
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 7.35 (d, J = 7,0 Hz, 2H), 7.21 (s, 2H),
	6.96 (s, 1H), 2.31 (s, 6H), 2.26 (d, J = 2,1 Hz, 6H).
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -124.56 (m, 1F).
Synthese von Biphenyl-4-fluor-3,3',5,5'-tetracarbonsäure



In einem Dreihalskolben wurden 0.5 g (2,19 mmol, 1,0 eq.) 4-Fluor-3,3',5,5'-tetramethyl-1,1'-biphenyl und 0,18 g (4,47 mmol, 2,2 eq.) NaOH in einem Lösemittelgemisch von 12,5 ml *tert*-Butanol und 12,5 ml Wasser vorgelegt und unter Rückfluss bei 50 °C erhitzt. Innerhalb einer Woche wurden insgesamt 3,46 g KMnO₄ ($5 \times 0,69 \text{ g}$) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionssuspension auf RT abgekühlt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit konz. HCl auf pH 2 angesäuert, wobei ein farbloser voluminöser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde erneut abfiltriert, mit dest. Wasser bis pH 7 gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Summenformel:	$C_{16}H_9FO_8$
Molmasse:	348,93 g/mol
Ausbeute:	$0,49 \mathrm{g} (1,41 \mathrm{mmol}, 64 \%)$
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 13.57 (s, 4H), 8.51 (t, J = 1,5 Hz, 1H),
	8.41 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J = 5,9$ Hz, 2H).
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -111.16 (t, J = 5,9 Hz, 1F).

Synthese von 4,4'-Difluor-3,3',5,5'-tetramethyl-1,1'-biphenyl



2,00 g (11,9 mmol, 1,2 eq.) 4-Fluor-3,5-dimethylphenyl-boronsäure und 1,38 ml (9,9 mmol, 1,0 eq.) 5-Brom-2-fluor-m-xylen wurden mit 13 ml 2 M (22,8 mmol, 2,3 eq.) K₂CO₃-Lösung, 13 ml Ethanol und 26 ml Toluol versetzt. Es wurde für 45 min Argon eingeleitet und das Reaktionsgemisch anschließend mit 0,29 g (0,25 mmol, 0,025 eq.) Pd(PPh₃)₄ versetzt. Es wurde für 24 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml dest. H₂O zum Reaktionsgemisch gegeben und dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Vakuumrotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wurde in Form eines dunkelbraunen Feststoffes erhalten und säulenchromatographisch mit *c*-Hexan aufgereinigt.

Summenformel:	$\mathrm{C_{16}H_{16}F_2}$
Molmasse:	$246,12{ m g/mol}$
Ausbeute:	$2,33 \mathrm{g} (9,46 \mathrm{mmol}, 96 \%)$
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 8.37 (d, J = 6,3 Hz, 2H).
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -124.63 (m, 2F).

Synthese von Biphenyl-4,4'-difluor-3,3',5,5'-tetracarbonsäure



In einem Dreihalskolben wurden 0,43 g (1,74 mmol, 1,0 eq.) 4,4'-Difluor-3,3',5,5'-tertramethyl-1,1'-biphenyl und 0,15 g (3,82 mmol, 2,2 eq.) NaOH in 12,5 ml *tert*-Butanol und 12,5 ml H₂O vorgelegt und bei 60 °C unter Rückfluss für eine Woche erhitzt. Innerhalb dieser Woche wurden 2,75 g (17,37 mmol, 10,0 eq.) KMnO₄ (5 × 0,55 g) zur Reaktionssuspension hinzugegeben und täglich vor erneuter Zugabe eine DC-Kontrolle durchgeführt. Nach einer Woche sowie auch am darauffolgenden Tag zeigte die DC-Kontrolle noch deutlich Reste des Edukts, weshalb erneut zweimal 0,55 g KMnO₄ hinzugegeben wurden. Am neunten Tag wurde die Reaktionssuspension auf RT abgekühlt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat mit konz. HCl auf pH 2 angesäuert, wobei ein farbloser voluminöser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit dest. Wasser bis pH 7 gewaschen. Anschließend wurde der farblose Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

$C_{16}H_8F_2O_8$
$366,23\mathrm{g/mol}$
0,41 g (1,12 mmol, 64 %)
δ (ppm) = 13.61 (s, 4H), 8.28 (t, J = 5,9 Hz, 4H)
δ (ppm) = -111.46 (t, J = 5,9 Hz, 2F).

Synthese von 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodbenzol



3,00 g (13,3 mmol, 1,4 eq.) Periodsäure wurden in konzentrierter H₂SO₄ (20 ml) suspendiert und 6,60 g (39,8 mmol, 4,1eq.) KI langsam über 45 min bei 0 °C hinzugegeben. Anschließend wurden 1,0 ml (9,74 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Trifluorbenzol langsam über 10 min bei 0 °C zugegeben und daraufhin für 3 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde die Mischung auf 300 ml Eiswasser gegeben und mit MTBE (4 x 60 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Na₂S₂O₃-Lösung (4 × 100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde in Ethanol gelöst. Zugabe von H₂O führte zu einem farblosen Niederschlag, welcher abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Das gewünschte Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Summenformel:	$C_6F_3I_3$
Molmasse:	$509,77\mathrm{g/mol}$
Ausbeute:	4,63 g (9,07 mmol, 97 %)

¹³ C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)	δ (ppm) = 162.25, 63.77.
¹⁹ F-NMR (282 MHz , CDCl_3)	δ (ppm) = -68.87 (s, 3F).

Synthese von 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzol



Es wurden 1,00 g (1,96 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodbenzol, 1,77 g (11,81 mmol, 6,0 eq.) 4-Formylphenylboronsäure, 1,62 g (11,81 mmol, 6,0 eq.) K₂CO₃ in einem Dreihalskolben vorgelegt. Der Kolben wurde mehrmals evakuiert und mit Argon geflutet. Unter Argonatmosphäre wurden 20 ml Dioxan und 4 ml H₂O hinzugegeben und für 45 min Argon in die Lösung eingeleitet. Anschließend wurde 0,098 g (0,098 mmol, 0,05 eq.) Pd(PPh₃)₄ zugegeben und die Reaktionssuspension für 72 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionssuspension wurde auf RT abgekühlt und mit 50 ml dest. Wasser versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend abfiltriert und mit Dioxan/Wasser (3:1) gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 96 % erhalten.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{15}\mathrm{F}_{3}\mathrm{O}_{3}$
Molmasse:	444,41 g/mol
Ausbeute:	$0.84 \mathrm{g} (1.89 \mathrm{mmol}, 96 \%)$
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 10.10 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.2 Hz, 2H),
	7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H).
¹³ C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6)	193.27, 154.51, 136.57, 134.15, 131.66, 130.02, 114.54, 39.99
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -114,82 ppm (s, 3F).

Synthese von 5'-(4-Carboxyphenyl)-2',4',6'-Trifluor-[1,1',3',1"terphenyl]-4,4"-dicarbonsäure



Es wurden 0.6 g (1,35 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzol und 1,92 g (12,15 mmol, 9,00 eq.) KMnO₄ in 23 ml Aceton/H₂O (3:1) gelöst und für 24 h unter Rückfluss bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionssuspension abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck von Aceton befreit. Die Reaktionslösung wurde mit konz. Salzsäure auf pH 2 angesäuert, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit reichlich dest. Wasser bis pH 7 gewaschen.

$\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{15}\mathrm{F}_{3}\mathrm{O}_{6}$
492,41 g/mol
$0,59 \mathrm{g} (1,20 \mathrm{mmol}, 89 \%)$
δ (ppm) = 13.15 (s, 3H), 8.08 (d, J = 8,3 Hz, 6H),
7.73 (d, $J = 8,1$ Hz, 6H).
$\delta = -115.30 \text{ (s, 3F)}.$

Synthese von 1,3,5-Tris(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)benzol



Es wurden 3,00 g (SI9,54mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tribrombenzol, 7,74 g (30,45 mmol, 3,2 eq.) Bis(pinacolato)-diboran und 5,61 g (57,30 mmol, 6,0 eq.) K_2CO_3 in einen Dreihalskolben gegeben. Der Kolben wurde evakuiert und wiederholt mit Argon gespült, bevor 30 ml trockenes DMF unter Argonatmosphäre zugegeben wurden. Die Lösung wurde gerührt und etwa 1 h lang mit Argon entgast. Anschließend wurden 0,242 g (0,21 mmol, 0,02 eq.) Pd(PPh₃)₄ zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h bei 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden unter langsamem Rühren 180 ml Wasser zugegeben, woraufhin ein hellbrauner Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet, wobei 1,3,5-Tris(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)benzol in 4,09 g (8,96 mmol, 94 %) Ausbeute erhalten wurde.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{39}\mathrm{B}_3\mathrm{O}_6$
Molmasse:	$456,00\mathrm{g/mol}$
Ausbeute:	$4,\!09{\rm g}~(8,\!96{\rm mmol},94\%)$

¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.37 (s, 3H), 1.33 (s, 36H).

Synthese von 1,3,5-Tris(3-fluor-4-formylphenyl)benzol



0.5 g (1,10 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(4,4,5,5,2-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)benzol, 1,34 g (6,0 eq., 6,60 mmol) 4-Brom-2-fluorbenzaldehyd und 0,91 g (6,60 mmol, 6,0 eq.) K₂CO₃ wurden in einen Dreihalskolben gegeben. Der Kolben wurde evakuiert und wiederholt mit Argon gespült. Unter Argonatmosphäre wurden 10 ml 1,4-Dioxan und 2 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wurde gerührt und für 1 h Argon durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden 0,064 g (0,055 mmol, 0,05 eq.) [Pd(PPh₃)₄] zugegeben und die Reaktionsmischung auf 100 °C erhitzt. Nach 24 h Rühren bei 100 °C wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit einem kalten 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch (5:1 v/v) gewaschen. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{15}\mathrm{F}_{3}\mathrm{O}_{3}$
Molmasse:	444,41 g/mol
Ausbeute:	$0,48 \mathrm{g} (1,08 \mathrm{mmol}, 99 \%)$
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 10.29 (s, 3H), 8.30 (s, 3H), 8.18 (dd, $J = 1., 4, 1.6$ Hz, 3H), 8.11–8.05 (m, 3H), 7.98 (t,
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆)	J = 7.7 Hz, 3H). δ (ppm) = -120.16 (dd, $J = 12.4$, 7.7 Hz).

Synthese von 1,3,5-Tris(3-fluor-4-benzoyl)benzol



0,40 g (0,90 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(3-fluor-4-formylphenyl)benzol und 1,28 g (8,10 mmol, 9,0 eq.) KMnO₄ wurden mit 24 ml Aceton und 8 ml Wasser in einen Rundkolben gegeben. Die Suspension wurde auf 60 °C erhitzt und 24 h gerührt. Nachdem diese auf Raumtemperatur abkühlt wurde, wurde das Reaktionsgemisch filtriert, um Niederschläge von MnO₂ zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Wasser und Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden konzentriert, um alles Aceton und etwas Wasser zu entfernen. Anschließend wurde konz. HCl tropfenweise hinzugegeben bis zu einem pH-Wert von 2, wodurch ein voluminöser, farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und luftgetrocknet. Das Produkt wurde mit 0,363 g (0,74 mmol, 82 %) Ausbeute als hellgelber Feststoff isoliert.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{15}\mathrm{F}_{3}\mathrm{O}_{6}$
Molmasse:	492,41 g/mol
Ausbeute:	$0,363 \mathrm{g} (0,74 \mathrm{mmol},82 \%)$
¹ H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 13.28 (s, 3H), 8.20 (s, 3H), 8.03 (dd,
	J = 12.3, 1.8 Hz, 3H), 7.98 (t, J = 7.9, 3H), 7.93
	(dd, $J = 8.2$, 1.8 Hz 3H).
¹³ C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6)	$\delta \ (\text{ppm}) = 165.3, 163.1, 161.1, 146.1, 139.9, 132.8,$
	126.6, 123.6, 118.8, 116.2.
¹⁹ F-NMR (470 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -109.94 (dd, J = 12.3, 7.8 Hz).

Synthese von 1,3,5-Tris(3,5-difluor-4-formylphenyl)benzol



Ein Dreihalsrundkolben mit Kühler wurde evakuiert und mehrfach mit Argon geflutet. 0,50 g (1,10 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)benzol, 1,46 g (6,60 mmol, 6,0 eq.) 4-Brom-2,6-difluorbenzaldehyd und 0,91 g (, 6,60 mmol, 6,0 eq.) K_2CO_3 wurden im Argonstrom zugegeben und der Kolben in Folie eingewickelt. Anschließend wurden 10 ml 1,4-Dioxan und 2 ml Wasser hinzuzugegeben woraufhin die Lösung gerührt sowie entgast wurde, indem etwa 1 h lang Argon durch die Lösung geleitet wurde. 0,064 g (0,055 mmol, 0,05 eq.) [Pd(PPh_3)_4] wurden zugegeben und die Reaktionsmischung auf 100 °C erhitzt. Nach 2,5 h Rühren bei 100 °C wurde die zunächst braune Lösung zu einer farblose Suspension. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abkühlt und anschließend weiter auf 0 °C herunter gekühlt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit einem kalten 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch (5:1 v/v) gewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet, um 1,3,5-Tris(3,5-difluor-4-formylphenyl)benzol in Ausbeute von 94 % als farblosen Feststoff zu erhalten.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{12}\mathrm{F}_{6}\mathrm{O}_{3}$
Molmasse:	$498,38\mathrm{g/mol}$
Ausbeute:	1,05 g (2,10 mmol, 94 %)
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 10.29 (s, 3H), 8.39 (t, J = 17.1, 3H),
	8.10 (dd, $J = 10.6$, 4.6 Hz, 6H).

Synthese von 1,3,5-Tris(3,5-difluor-4-benzoyl)benzol



0,40 g (0,90 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(3,5-difluor-4-formylphenyl)benzol wurden mit 0,78 g (4,95 mmol, 4,5 eq.) KMnO₄, 24 ml Aceton und 8 ml Wasser in einen Rundkolben gegeben. Die Reaktion wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach den ersten 2 h wurden weitere 0,78 g (4,95 mmol, 4,5 eq.) KMnO₄ zugegeben. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionssuspension abfiltriert und mit reichlich Wasser und Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden konzentriert, um alles Aceton und etwas Wasser zu entfernen. Anschließend wurde konz. HCl bis zu einem pH-Wert von 2 tropfenweise zugegeben, was zur Ausfällung eines voluminösen, farblosen Feststoffs führte. Dieser wurde abfiltriert und luftgetrocknet. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 67 % erhalten.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{12}\mathrm{F}_{6}\mathrm{O}_{6}$
Molmasse:	$546,38\mathrm{g/mol}$
Ausbeute:	0,328 g (0,60 mmol, 67%)
¹ H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 14.01 (s, 3H), 8.23 (s, 3H), 7.96 (d,
	J = 9.7 Hz, 6H).
¹³ C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6)	$\delta~(\rm ppm) = 162.6, 161.3, 159.3, 139.0, 126.7, 111.5.$
¹⁹ F-NMR (470 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -111.68 (d, J = 10.3 Hz).





1,00 g (1,62 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)benzol, 0,9698 g (6,47 mmol, 4,0 eq.) 4-formylphenylboronsäure und 2,0150 g (14,58 mmol, 9,0 eq.) K₂CO₃ wurden in einen Dreihalskolben gegeben, welcher evakuiert und mehrfach mit Argon gespült wurde. Es wurden 60 ml Dioxan und 15 ml destilliertes Wasser zugegeben. Die Lösung wurde gerührt und für 1 h Argon durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden 0,0936 g (0,081 mmol, 0,05 eq.) Pd(PPh₃)₄ unter Argongegenstrom zugegeben. Beim Erhitzen der Lösung auf 100 °C für 2 Tage wurde die Lösung allmählich gelb-braun. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit etwa 50 ml destilliertem Wasser versetzt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit reichlich Dioxan/Wasser (3:1) gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet. 0,81 g (1,31 mmol, 81 %) des gewünschten Produkts wurden als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel:	$C_{45}H_{30}O_3$
Molmasse:	$618,22\mathrm{g/mol}$
Ausbeute:	0.81 g (1.31 mmol, 81 %)
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	$\begin{split} \delta \ (\text{ppm}) &= 10.09 \ (\text{s}, \ 3\text{H}), \ 8.10 \ (\text{d}, \ J = 1, 9 \text{Hz}, \ 3\text{H}), \\ 8.08 \ (\text{d}, \ 6\text{H}), \ J &= 2, 4 \text{Hz}), \ 8.03 \ (\text{s}, \ 12\text{H}), \ 7.95 \ (\text{d}, \ J = 8, 5 \text{Hz}, \ 6\text{H}). \end{split}$

Synthese von 4-(4-(3,5-Bis(4-(4-Carboxyphenyl)phenyl)phenyl)phenyl)benzoesäure



0,80 g (1,29 mmol, 1,0 eq.) 4-(4-(3,5-bis(4-(4-Formylphenyl)phenyl)phenyl)phenyl)phenyl)benzaldehyd wurden mit 1,2261 g (7,76 mmol, 6 eq.) KMnO₄, 24 ml Aceton und 8 ml Wasser in einen Rundkolben gegeben. Die Reaktion wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionssuspension abfiltriert und mit reichlich Wasser und Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck konzentriert, um alles Aceton und etwas Wasser zu entfernen. Anschließend wurde konz. HCl bis zu einem pH-Wert von 2 tropfenweise zugegeben, was zur Ausfällung eines voluminösen, farblosen Feststoffes führte. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde als blass-gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 27 % erhalten.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{45}\mathrm{H}_{30}\mathrm{O}_{6}$	
Molmasse:	$666,73\mathrm{g/mol}$	
Ausbeute:	0,23 g (0,35 mm)	nol, 27%)
¹ H-NMR (300 MH	Iz, DMSO- d_6)	$\delta~(\rm{ppm})$ = 13.00 (s, 3H), 8.05 (d, J = 8,4 Hz, 6H),
¹³ C-NMR (125 M)	Hz, DMSO- d_6)	8.01 (s, 3H), 7.99 (d, $J = 6,1$ Hz, 6H), 7.87 (d, J = 2,2 Hz, 6H), 7.84 (d, $J = 2,2$ Hz, 6H). δ (ppm) = 167.61, 144.19, 141.47, 140.27, 138.72, 130.49, 130.16, 128.31, 127.93, 127.18, 124.92, 40.19.

Synthese von 1,3,5-Tris(3-fluor-4'-formyl[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzol



1,00 g (1,84 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)benzol, 1,24 g (7,36 mmol, 4,0 eq.) 3-Fluor-4-formylphenylboronsäure und 2,29 g (16,56 mmol, 9,0 eq.) K_2CO_3 wurden in einen Dreihalskolben gegeben, welcher evakuiert und mehrfach mit Argon gespült wurde. Es wurden 60 ml Dioxan und 15 ml destilliertes Wasser zugegeben. Die Lösung wurde gerührt und für 1 h Argon durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden 0,128 g (0,11 mmol, 0,05 eq.) Pd(PPh_3)₄ unter Argongegenstrom zugegeben. Beim Erhitzen der Lösung auf 100 °C für 48 h wurde die Lösung gelb-braun und es fiel ein blass-grauer Feststoff aus. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit etwa 50 ml destilliertem Wasser versetzt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit reichlich Dioxan/Wasser (3:1) gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet. 0,85 g (1,27 mmol, 69 %) des gewünschten Produkts wurden als hellgrauer Feststoff erhalten.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{45}\mathrm{H}_{27}\mathrm{F}_{3}\mathrm{O}_{3}$
Molmasse:	$672,70\mathrm{g/mol}$
Ausbeute:	$0.85 \mathrm{g} (1.27 \mathrm{mmol}, 69 \%)$
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl_3)	$\begin{split} \delta \ (\rm{ppm}) &= 10.42 \ (\rm{s}, 3H), 7.99 \ (\rm{t}, \textit{J} = 7, 7 \rm{Hz}, 3H), 7.91 \\ (\rm{s}, 6H), 7.86 \ (\rm{d}, \textit{J} = 8, 3 \rm{Hz}, 7H), 7.78 \ (\rm{d}, \textit{J} = 8, 2 \rm{Hz}, \end{split}$
¹⁹ F-NMR (282 MHz, CDCl ₃)	6H), 7.59 (d, $J = 8,1$ Hz, 3H), 7.48 (dd, $J = 11.5$, 1,6 Hz, 3H). δ (ppm) = -121.70 (d, $J = 10,7$ Hz, 1F), -136.55 (d, J = 23,4 Hz, 2F), -121.41 (dd, $J = 11.6, 7,4$ Hz).

Synthese von 4-(4-(3,5-Bis(4-(4-carboxy-3-fluorophenyl)phenyl)phenyl)phenyl)-2-fluorbenzoesäure (*3F(o)*-BTPB)



0,70 g (1,04 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(3-fluoro-4'-formyl[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzol wurden mit 0,9867 g (6,24 mmol, 6 eq.) KMnO₄, 24 ml Aceton und 8 ml Wasser in einen Rundkolben gegeben. Die Reaktion wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionssuspension abfiltriert und mit reichlich Wasser und Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck konzentriert, um alles Aceton und etwas Wasser zu entfernen. Anschließend wurde konz. HCl bis zu einem pH-Wert von 2 tropfenweise zugegeben, was zur Ausfällung eines voluminösen, farblosen Feststoffes führte. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 23 % erhalten.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{45}\mathrm{H}_{27}\mathrm{F}_{3}\mathrm{O}_{6}$
Molmasse:	$720,718{ m g/mol}$
Ausbeute:	0,17 g (0,24 mmol, 23 %)
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 8.08 (d, J = 5,2 Hz, 6H), 8.06 (s, 3H),
	8.00 (d, $J = 7,9$ Hz, 3H), 7.94 (d, $J = 8,5$ Hz, 6H),
	7.807.69 (m, $J = 5.2$ Hz, 6H).
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6)	$\delta = -109,68 \mathrm{ppm}$ (t, $J = 8,4 \mathrm{Hz}, 3\mathrm{F}$).

Synthese von 5"-(3',5'-Difluor-4'-formyl-4-biphenylyl)-3,3"",5,5""-tetrafluor-1,1':4',1":3",1"':4"',1""-quinquephenyl-4,4""-dicarbaldehyd



1,00 g (1,85 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)benzol, 1,7481 g (7,41 mmol, 4,0 eq.) 3,5-Difluor-4-formylphenylboronsäure und 2,301 g (16,65 mmol, 9,0 eq.) K_2CO_3 wurden in einen Dreihalskolben gegeben, welcher evakuiert und mehrfach mit Argon gespült wurde. Es wurden 60 ml Dioxan und 15 ml destilliertes Wasser zugegeben. Die Lösung wurde gerührt und für 1 h Argon durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden 0,1069 g (0,0925 mmol, 0,05 eq.) Pd(PPh_3)_4 unter Argongegenstrom zugegeben. Beim Erhitzen der Lösung auf 100 °C für 2 Tage wurde die Lösung allmählich gelb-braun. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit etwa 50 ml destilliertem Wasser versetzt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit reichlich Dioxan/Wasser (3:1) gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde zusammen mit Nebenprodukten als hellgrauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: $0,43 \,\mathrm{g}$ ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 10.26, 8.13, 8.11, 8.11, 8.08, 8.05, 8.04,
8.02, 7.80, 7.77.¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6) δ = -114,92 ppm (d, J = 10,8 Hz, 6F).

Synthese von 5"-(4'-Carboxy-3',5'-difluor[1,1'-biphenyl]-4-yl)-3,3"",5,5""-tetrafluor[1,1':4',1":3",1"':4"',1""-quinquephenyl]-4,4""-dicarbonsäure



0,70 g (1,04 mmol, 1,0 eq.) 1,3,5-Tris(3-fluoro-4'-formyl[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzol wurden mit $0,9867 \text{ g} (6,24 \text{ mmol}, 6 \text{ eq.}) \text{ KMnO}_4$, 24 ml Aceton und 8 ml Wasser in einen Rundkolben gegeben. Die Reaktion wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionssuspension abfiltriert und mit reichlich Wasser und Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck konzentriert, um alles Aceton und etwas Wasser zu entfernen. Anschließend wurde konz. HCl bis zu einem pH-Wert von 2 tropfenweise zugegeben, wobei kein Feststoff entstand. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Synthese von 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol



25 ml konzentrierte H₂SO₄ wurde auf 0 °C abgekühlt und langsam mit 2,1 g H₅IO₆ (9,3 mmol, 1,0 eq.) versetzt. Anschließend wurden 4,6 g KI (27,9 mmol, 3,0 eq.) über 30 min zugegeben. 1,0 ml 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol (1,4 g, 9,3 mmol, 1,0 eq.) wurden tropfenweise zugegeben und das Eisbad entfernt. Das Gemisch wurde 4 h lang bei 70 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Es wurde viermal mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (*c*-Hex) gereinigt. 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol (3,3 g, 8,21 mmol, 88 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel:	$C_6F_4I_2$
Molmasse:	$401,80 \mathrm{g/mol}$
Ausbeute:	3,3 g (8,21 mmol, 88 %)
 ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) 	$\begin{split} \delta \ (\rm{ppm}) &= 156.72, 151.70, 65.03. \\ \delta \ (\rm{ppm}) &= -76.41 \ (\rm{d}, J = 9,1 \rm{Hz}), -110.55 \ (\rm{d}, J = 22,22 \rm{Hz}), -158.25 \ (\rm{td}, J = 22.10, 9,1 \rm{Hz}). \end{split}$

Synthese von 2,3,4,6-Tetrafluor-1,5-di(4-formylphenyl)benzol



Es wurden 1,0 g 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol (2,3 mmol, 1,0 eq.) mit 1,8 g 4-Formylphenylboronsäure (9,2 mmol, 4,0 eq.) und 1,4 g K₂CO₃ (9,2 mmol, 4,0 eq.) in 26 ml 1,4-Dioxan und 5 ml H₂O gelöst. Die Lösung wurde 90 Minuten lang mit Argon durchströmt. Dann wurde 0,1 g Pd(PPh₃)₄ (0,1 mmol, 0,05 eq.) zugegeben und die Mischung 3 Tage lang bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde auf Kieselgel gegeben und durch Säulenchromatographie (*c*Hex:EtOAc 4:1 + 1% AcOH) gereinigt.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{10}\mathrm{F}_{4}\mathrm{O}_{2}$
Molmasse:	358,284 g/mol
Ausbeute:	0,77 g (2,15 mmol, 93 %)
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 10.10 (s, 2H), 8.09 (d, J = 8,3 Hz, 4H),
	7.82 (d, $J = 7.8 \mathrm{Hz}, 4\mathrm{H}$).
¹³ C-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 192.8, 136.3, 132.7, 131.1, 129.6, 114.7.
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -121.48 (d, J = 10,7 Hz, 1F), -136.13
	(d, $J = 23,5$ Hz, 2F), -164.21 (td, $J = 23.5$,
	10,7 Hz).

Synthese von 2,3,4,6-Tetrafluor-1,5-di(4-carboxyphenyl)benzol



1,1 g 2,3,4,6-Tetrafluor-1,5-di(4-formylphenyl)benzol (3,1 mmol, 1,0 eq.) und 3,0 g KMnO₄ (18,7 mmol, 6,0 eq.) wurden in 60 ml Aceton und 20 ml H₂O vorgelegt. Die Lösung wurde für 19 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde Aceton unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand auf pH = 1 mit konz. HCl angesäuert. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit reichlich H₂O gewaschen. Das Produkt wurde als grauer Feststoff erhalten.

Summenformel:	$\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{10}\mathrm{F}_{4}\mathrm{O}_{4}$
Molmasse:	390,283 g/mol
Ausbeute:	$0,66 ext{ g} (1,69 ext{ mmol}, 54 \%)$
¹ H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = 11.79 (s, 2H), 6.70 (d, J = 8,4 Hz, 4H),
	6.30 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H).
¹⁹ F-NMR (282 MHz, DMSO- d_6)	δ (ppm) = -121.70 (d, J = 10,7 Hz, 1F), -136.55 (d,
	$J = 23.4 \mathrm{Hz}, 2\mathrm{F}), -164.34 (\mathrm{td}, J = 23.7, 10.7 \mathrm{Hz}).$

6.5 Synthese von UCl₄

Eine Ampulle wurde mit 1,080 g UO₂ (4 mmol, 1,0 eq.) und 1,067 + 0,177 g AlCl₃ (8 mmol, 2,0 eq., + Transportmittel) befüllt und unter Vakuum $(1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar})$ mit einem Knallgasbrenner verschlossen. Die Ausgangsprodukte wurden 5 h lang bei 250 °C geheizt, bevor die Ampulle jeweils zur Hälfte in zwei unterschiedliche Öfen geschoben wurde. Der Ofen, indem sich der Ampullenteil mit dem Startmaterial befand, wurde auf 350 °C und der weitere Ofen auf 250 °C eingestellt. Nach dreitägigem Transport konnten 1,476 g (3,9 mmol, 97 %) dunkelgrüne Kristalle von UCl₄ erhalten werden.

6.6 Synthesen der CPs und MOFs

6.6.1 Solvothermalsynthesen

Für die solvothermalen Synthesen, sofern nicht anders angegeben, wurden Gläser mit Schraubdeckel oder 23 ml Teflon-Einsätze verwendet. Der Teflon-Einsatz wurde in einem Druckbehälter der Firma *Parr Instrument Company* fest verschraubt. Die Reaktionsgefäße wurden mit den Reaktanten und Lösungsmitteln gefüllt, fest verschlossen und in einen Ofen der Firma *Memmert* gestellt. Die Mischungen wurden über 2 Stunden auf eine Zieltemperatur erhitzt, bei dieser Temperatur für x Stunden gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die jeweiligen Reaktionsgefäße wurden in einem Ofen unter einem bestimmten Heizprogramm, das mit dem Programm *AtmoCONTROL* von *Memmert* erstellt wurde, platziert. Die Reaktionsmischungen wurden auf eine Zieltemperatur erhitzt, für eine bestimmte Zeit bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

$[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) und $[(UO_2)_2(4-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2)

 $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ wurde aus der solvothermalen Reaktion von 0,1004 g (0,2 mmol, 2 eq.) UO₂(NO₃)₂·6H₂O und 0,0348 g (0,1 mmol, 1 eq.) H₄-4-mF-BPTC in einer Mischung aus 3 ml H₂O und 2,5 ml DMA erhalten. Die Lösung wurde für 48 Stunden bei 100 °C in einem mit Teflon ausgekleideten 20 ml Parr-Druckbehälter erhitzt und dann für 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die resultierenden gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit der DMA/H₂O-Mischung gewaschen und an der Luft getrocknet.

 $[(UO_2)_2(4-dF-BPTC)(DMA)_3]$ wurde aus der solvothermalen Reaktion von 0,1004 g (0,2 mmol, 2 eq.) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,0366 g (0,1 mmol, 1 eq.) H_4 -4-4'-dF-BPTC in einer Mischung aus 3 ml H₂O und 2,5 ml DMA erhalten. Die Lösung wurde für 48 Stunden bei 100 °C in einem mit Teflon ausgekleideten 20 ml Parr-Druckbehälter erhitzt und dann für 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die resultierenden gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit der DMA/H₂O-Mischung gewaschen und an der Luft getrocknet.

$[UO_2(H-4F-BDB)(DMA)_2]$ (4)

 $0,0251 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 2 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0,0105 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ H}_3\text{-BTC}$ wurden in einer Mischung aus 3 ml DMA und 1 ml EtOH gelöst und 100 µl HCl (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde für 48 h bei 100 °C in einem mit Teflon ausgekleideten 20 ml Parr-Druckbehälter erhitzt und dann für 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die resultierenden gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit der DMA/H₂O-Mischung gewaschen und an der Luft getrocknet.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5)

Es wurden 0,0502 g (0,1 mmol, 1,0 eq.) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und 0,0210 g (0,1 mmol, 1,0 eq.) H_3 -BTC in einer Mischung aus 4 ml DMF und 1 ml dest. Wasser gelöst und 100 μ l HCl (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde für 24 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 96 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Reaktion wurde mit 300 μ l, 500 μ l bzw. 1000 μ l HCl (konz.) wiederholt. Aus dem Ansatz mit 1000 μ l HCl (konz.) konnten gelbe Kristalle von Verbindung 5 erhalten werden.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)]$ (6)

Es wurden 0,0502 g (0,10 mmol, 1,5 eq.) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,0266 g (0,10 mmol, 1,0 eq.) [K(H₂*mF*-BTC)] in einer Mischung aus 4 ml DMF und 1 ml dest. Wasser gelöst und 100 μ l HCl (konz.) hinzugetropft. Der Ansatz wurde für 24 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 96 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gelbe Pulver wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Reaktion wurde mit $300 \,\mu$ l, $500 \,\mu$ l bzw. $1000 \,\mu$ l HCl (konz.) wiederholt, wobei aus jedem Ansatz ein gelbes Pulver erhalten wurde.

Umsetzungen mit K[H₂-dF-BTC]

Es wurden 0,0502 g (0,1 mmol, 1,0 eq.) UO₂(NO₃)₂·6H₂O und 0,0284 g (0,10 mmol, 1,0 eq.) [K(H₂*dF*-BTC)] in einer Mischung aus 4 ml DMF und 1 ml dest. Wasser gelöst und 100 µl HCl (konz.) hinzugetropft. Der Ansatz wurde für 24 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 96 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gelbe Pulver wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Reaktion wurde mit $300 \,\mu$ l, $500 \,\mu$ l bzw. $1000 \,\mu$ l HCl (konz.) wiederholt, wobei aus jedem Ansatz ein gelbes Pulver erhalten wurde.

Umsetzungen mit NH₂-BTC

Es wurden 0,0502 g (0,10 mmol, 1,5 eq.) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,0225 g (0,10 mmol, 1,0 eq.) $\text{H}_2\text{-NH}_2\text{-BTC}$ in einer Mischung aus 4 ml DMF und 1 ml VE-Wasser gelöst und $100 \,\mu\text{l}$ HCl (konz.) hinzugetropft. Der Ansatz wurde für 24 h bei $100 \,^{\circ}\text{C}$ in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 96 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gelbe Pulver wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Reaktion wurde mit $300 \,\mu$ l, $500 \,\mu$ l bzw. $1000 \,\mu$ l HCl (konz.) wiederholt, wobei aus jedem Ansatz ein gelbes Pulver erhalten wurde.

$(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10)

Es wurden $0,0502 \text{ g} (0,1 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0,0278 \text{ g} (0,1 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ H}_3\text{-}\text{CF}_3\text{-}\text{BTC}$ in einer Mischung aus 2 ml EtOH und 2 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde für 48 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und anschließend über 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit EtOH/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

$[UO_2(H-CF_3-BTC)(DMA)] (11)$

Es wurden $0,0502 \text{ g} (0,1 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0,0278 \text{ g} (0,1 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ H}_3\text{-}\text{CF}_3\text{-}\text{BTC}$ in einer Mischung aus 2 ml DMA, 2 ml EtOH und 2 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde für 48 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und anschließend über 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltenen gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit EtOH/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Umsetzungen mit H₃-3F(o)-BTB und H₃-6F(o)-BTB

Es wurden 0,0176 g (0,035 mmol, 1,0 eq.) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 0,0172 g (0,035 mmol, 1,0 eq.) H_3 -3F(o)-BTB in 3 ml DMF und 100 μ l HCl (konz.) gelöst. Die Lösung wurde für 72 h bei 90 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,0176 g $(0,035 \,\mathrm{mmol},\,1,0\,\mathrm{eq.})$ UO₂(NO₃)₂·6H₂O und 0,0191 g $(0,035 \,\mathrm{mmol},\,1,0\,\mathrm{eq.})$ H₃-6F(o)-BTB wurden in 4 ml DMF gelöst und 100 μ l HCl (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde für 72 h bei 90 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Umsetzungen mit H₃-3F(i)-BTB

Es wurden 0,0753 g (0,15 mmol, 1,5 eq.) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und 0,0492 g (0,1 mmol, 1,0 eq.) H_3 -3F(i)-BTB in einer Mischung aus 4 ml DMF und 1 ml dest. Wasser gelöst und 100 μ l HNO₃ (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde für 48 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen gelben Kristalle der Verbindung **14** wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Diese Synthese wurde auch in anderen Lösungsmitteln bzw. mit Additiven unter gleichen Bedingungen durchgeführt. In Tabelle 6.2 sind diese Experimente zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Variation des Lösungsmittels bzw. der Additive bei der Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und $H_3-3F(i)$ -BTB.

Lösungsmittel	Verbindung
4 ml DMA, 1 ml H ₂ O, 100 μ l HNO ₃	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]$
4 ml DEF, 1 ml H ₂ O, 100 μ l HCl	$(C_2H_5)_2NH_2[UO_2(\Im F(i)-BTB)]$
4 ml DBF, 1 ml H ₂ O, 100μ l HCl	$(C_4H_9)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]$
4 ml 1-Formyl pyrrolidin, 1 ml H2O, 100 μl HCl	$(C_4H_8)NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)]$
5 ml EtOH, 1 ml H ₂ O, 0,0815 g (CH ₃) ₂ NH ₂ Cl	$(CH_3)_2NH_2[UO_2(\Im F(i)-BTB)]$
5 ml EtOH, 1 ml H ₂ O, 0,0373 g KCl	$K[UO_2(3F(i)-BTB)]$

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15)

Es wurden $0,0251 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0,0333 \text{ g} (0 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ H}_3\text{-BBC}$ in einer Mischung aus 4 ml DMF und 1 ml VE-Wasser gelöst und 1 ml HCl (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde für 24 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]$ (16)

Es wurden 0,0251 g (0,05 mmol, 1,0 eq.) UO₂(NO₃)₂·6 H₂O und 0,0360 g (0 mmol, 1,0 eq.) H₃-*3F*-BBC in einer Mischung aus 4 ml DMF und 1 ml VE-Wasser gelöst und 1 ml HCl (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde für 24 h bei 100 °C in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz erhitzt und dann über 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

6.6.2 Mechanochemische Synthese

 $0,0502 \text{ g} (0,1 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}, 0,0210 \text{ g} (0,1 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ H}_3\text{-BTC}$ und $0,0106 \text{ g} (0,2 \text{ mmol}, 2,0 \text{ eq.}) (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ wurden in einem Achatmörser so lange gemörsert, bis kein Essiggeruch mehr wahrgenommen werden konnte. Anschließend wurde das gelbe Pulver gründlich mit VE-Wasser gewaschen. Es konnte so ebenfalls Verbindung **5** erhalten werden. Dieser Vorgang wurde auch mit den Linkern $[K(H_2mF-BTC)], [K(H_2dF-BTC)]$ und H₂-NH₂-BTC durchgeführt, jedoch konnten die Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Pulver keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden.

6.6.3 Isothermes Verdampfen

$[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3)

 $0,0251 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0,012 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) \text{ H}_2-4F-BDC wurden in einer Mischung aus 2 ml DMF und 1,5 ml VE-Wasser gelöst und 10 <math>\mu$ l HCl (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt und zum langsamen Evaporieren stehen gelassen. Nach 4 Tagen konnten gelbe Kristalle erhalten werden, welche abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (7)

Es wurden $0,0251 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0,0105 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.})$ H₃-BTC in einer Mischung aus 2 ml DMF und 3 ml VE-Wasser gelöst und 100 μ l HCl (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt und zum langsamen Evaporieren stehen gelassen. Nach 5 Tagen konnten gelbe Kristalle der Verbindung 7 erhalten werden, welche abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)]$ (8)

Es wurden $0,0251 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0,0133 \text{ g} (0,05 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.})$ [K(H₂*mF*-BTC)] in einer Mischung aus 2 ml DMF und 3 ml VE-Wasser gelöst und 100 μ l HNO₃ (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt und zum langsamen Evaporieren stehen gelassen. Nach 5 Tagen konnten gelbe Kristalle von Verbindung **8** erhalten werden, welche abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)]$ (9)

 $0.0251 \text{ g} (0.05 \text{ mmol}, 2 \text{ eq.}) \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ und } 0.0113 \text{ g} (0.05 \text{ mmol}, 1.0 \text{ eq.}) \text{ H}_3\text{-}\text{NH}_2\text{-}$ BTC wurden in einer Mischung aus 2 ml DMF und 3 ml VE-Wasser gelöst und $100 \,\mu\text{l}$ HNO₃ (konz.) hinzugetropft. Die Lösung wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt und zum langsamen Evaporieren stehen gelassen. Nach 5 Tagen konnten gelbe Kristalle der Verbindung 9 erhalten werden, welche abfiltriert, mit DMF/H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

$((CH_3)_2NH_2)_4[(UO_2)_8(O_2)_3(OH)_6(H-dF-BTC)_4]$ "(17)

 $0,0569 \text{ g} (0,15 \text{ mmol}, 1,5 \text{ eq.}) \text{ UCl}_4$ und $0,0284 \text{ g} (0,1 \text{ mmol}, 1,0 \text{ eq.}) [\text{K}(\text{H}_2 dF-\text{BTC})]$ wurden in einer *Glovebox* unter Argonatmosphäre abgewogen und in 4 ml DMF gelöst. Die Lösung wurde in einem verschlossenen Schnappdeckelgefäß ausgeschleust und unter Standardbedingungen stehen gelassen. Nach zwei Jahren konnten gelbe Kristalle der Verbindung **17** erhalten werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. E. Skrabalak, R. Vaidhyanathan, *Chemistry of Materials* **2023**, *35*, 5713–5722.
- [2] G. Férey, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 191–214.
- [3] S. P. Shet, S. Shanmuga Priya, K. Sudhakar, M. Tahir, International Journal of Hydrogen Energy 2021, 46, 11782–11803.
- [4] S. Hiraide, Y. Sakanaka, H. Kajiro, S. Kawaguchi, M. T. Miyahara, H. Tanaka, *Nature Communications* 2020, 11, DOI 10.1038/s41467-020-17625-3.
- [5] A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, H. Garcia, *Chemical Society Reviews* 2018, 47, 8134–8172.
- [6] H. D. Lawson, S. P. Walton, C. Chan, ACS Appl Mater Interfaces 2021, 13, 7004–7020.
- [7] X. Fang, B. Zong, S. Mao, Nano-Micro Letters 2018, 10, DOI 10.1007/s40820-018-0218-0.
- [8] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, H.-L. Jiang, *Materials Today* 2019, 27, 43–68.
- [9] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2001, 291, 1021–1023.
- [10] A. Li, R. Bueno-Perez, S. Wiggin, D. Fairen-Jimenez, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 7152–7161.
- [11] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nature Reviews Materials* 2016, 1, DOI 10.1038/natrevmats.2015.18.
- [12] C. Montoro, F. Linares, E. Quartapelle Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, 11888–11891.
- [13] U. Ryu, S. Jee, P. C. Rao, J. Shin, C. Ko, M. Yoon, K. S. Park, K. M. Choi, *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *426*, 213544.
- [14] B. M. Connolly, D. G. Madden, A. E. H. Wheatley, D. Fairen-Jimenez, Journal of the American Chemical Society 2020, 142, 8541–8549.

- [15] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [16] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [17] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, Angew. Chem-int. Edit. 1997, 36, 1725–1727.
- [18] S. Kaskel, The Chemistry of Metal-Organic Frameworks, Synthesis, Characterization, and Applications, 1st ed., Description based on publisher supplied metadata and other sources., John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim, 2016, 11070 S.
- [19] M. Bosch, M. Zhang, H.-C. Zhou, Advances in Chemistry 2014, 2014, 1–8.
- [20] I. Boldog, K. V. Domasevitch, I. A. Baburin, H. Ott, B. Gil-Hernández, J. Sanchiz, C. Janiak, *CrystEngComm* 2013, 15, 1235–1243.
- [21] C. Zitzer, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers, C. Schwickert, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *CrystEngComm* 2014, 16, 11064–11077.
- T. A. Al-Attas, N. N. Marei, X. Yong, N. G. Yasri, V. Thangadurai, G. Shimizu,
 S. Siahrostami, M. G. Kibria, ACS Catalysis 2021, 11, 7350–7357.
- [23] B. B. Rath, J. J. Vittal, Journal of the American Chemical Society 2020, 142, 20117–20123.
- [24] X. Zhang, W. Zhang, R. Xiang, L. Lan, X. Dong, H. Sakiyama, M. Muddassir, *Polyhedron* 2023, 244, 116625.
- [25] A. Andreichenko, A. R. Willauer, T. Schertenleib, A. Curé, R. Scopelliti, F. Fadaei-Tirani, W. L. Queen, A.-S. Chauvin, M. Mazzanti, *Inorganic Chemistry* 2023, 62, 7982–7992.
- 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 and Applied Chemistry* 2013, 85, 1715–1724.
- M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069.
- [28] L. Yan, H.-T. Zheng, L. Song, Z.-W. Wei, J.-J. Jiang, C.-Y. Su, *Chemical Engi*neering Journal **2023**, 472, 145145.
- [29] Y. Liang, X. Yang, X. Wang, Z.-J. Guan, H. Xing, Y. Fang, Nature Communications 2023, 14, DOI 10.1038/s41467-023-40973-9.

- [30] L. Li, T. Wang, Z. Xu, W. Zhou, X.-F. Yu, *Nanoscale* **2022**, *14*, 3929–3934.
- [31] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, Journal of the American Chemical Society 2007, 129, 14176–14177.
- [32] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omidi, M. Khatami, TrAC Trends in Analytical Chemistry 2019, 118, 401–425.
- S. Abednatanzi, P. Gohari Derakhshandeh, H. Depauw, F.-X. Coudert, H. Vrielinck,
 P. Van Der Voort, K. Leus, *Chemical Society Reviews* 2019, 48, 2535–2565.
- [34] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2002, 295, 469–472.
- [35] B. Zhang, J. Zhang, C. Liu, X. Sang, L. Peng, X. Ma, T. Wu, B. Han, G. Yang, *RSC Advances* **2015**, *5*, 37691–37696.
- [36] R. Seetharaj, P. Vandana, P. Arya, S. Mathew, Arabian Journal of Chemistry 2019, 12, 295–315.
- [37] Z. Zhang, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5444–5455.
- [38] D. Jiang, C. Huang, J. Zhu, P. Wang, Z. Liu, D. Fang, Coordination Chemistry Reviews 2021, 444, 214064.
- [39] Y.-X. Sun, W.-Y. Sun, *Chinese Chemical Letters* **2014**, *25*, 823–828.
- [40] Z. Chen, K. O. Kirlikovali, P. Li, O. K. Farha, Accounts of Chemical Research 2022, 55, 579–591.
- [41] A. Dutta, Y. Pan, J.-Q. Liu, A. Kumar, Coordination Chemistry Reviews 2021, 445, 214074.
- [42] A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chemistry of Materials* 2016, 29, 26–39.
- [43] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang,
 T. Gentle III, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5561–5593.
- [44] N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller, S. Kaskel, Angew. Chem. - Int. Ed. 2009, 48, 9954–9957.
- [45] M. Usman, N. Iqbal, T. Noor, N. Zaman, A. Asghar, M. M. Abdelnaby, A. Galadima, A. Helal, *The Chemical Record* 2021, 22, DOI 10.1002/tcr.202100230.

- [46] N. Novendra, J. M. Marrett, A. D. Katsenis, H. M. Titi, M. Arhangelskis, T. Friščić, A. Navrotsky, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 21720–21729.
- [47] H.-M. Wen, G. Chang, B. Li, R.-B. Lin, T.-L. Hu, W. Zhou, B. Chen, Cryst Growth Des 2017, 17, 2172–2177.
- [48] M. Joharian, A. Morsali, J. Solid State Chem. 2019, 270, 135–146.
- [49] G. Lee, D. K. Yoo, I. Ahmed, H. J. Lee, S. H. Jhung, Chem. Eng. J. 2023, 451, 138538.
- [50] K. Sato, Langmuir **2024**, 40, 2809–2814.
- [51] Z. Zhang, O. Š. Miljanić, Organic Materials **2019**, 01, 019–029.
- [52] N. Nijem, P. Canepa, U. Kaipa, K. Tan, K. Roodenko, S. Tekarli, J. Halbert,
 I. W. H. Oswald, R. K. Arvapally, C. Yang, T. Thonhauser, M. A. Omary, Y. J. Chabal, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 12615–12626.
- [53] C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15454–15455.
- [54] B. E. Desveaux, Y. T. A. Wong, B. E. G. Lucier, V. V. Terskikh, P. D. Boyle,
 S. Jiang, Y. Huang, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 17798–17807.
- [55] W. Fan, S. Yuan, W. Wang, L. Feng, X. Liu, X. Zhang, X. Wang, Z. Kang, F. Dai,
 D. Yuan, D. Sun, H.-C. Zhou, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 8728–8737.
- [56] K. Peikert, F. Hoffmann, M. Fröba, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 353–360.
- [57] S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, H. T. Schaef, A. Kumar, M. Lusi, T. Pham, K. A. Forrest, B. Space, W. Xu, G. J. Halder, J. Liu, M. J. Zaworotko, P. K. Thallapally, *Chem. Commun.* 2015, *51*, 15530–15533.
- [58] A. S. Palakkal, R. S. Pillai, J. Phys. Chem. C 2020, 124, 16975–16989.
- [59] P. Pachfule, Y. Chen, S. C. Sahoo, J. Jiang, R. Banerjee, *Chem. Mater.* 2011, 23, 2908–2916.
- [60] P. S. Pachfule, CSIR-National Chemical Laboratory Pune 2014.
- [61] J. Krautwurst, D. Smets, R. Lamann, U. Ruschewitz, Inorg. Chem. 2019, 58, 8622–8632.
- [62] D. Smets, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2020**.

- [63] S. Ullah, M. A. Bustam, M. A. Assiri, A. G. Al-Sehemi, F. A. Abdul Kareem, A. Mukhtar, M. Ayoub, G. Gonfa, J. Nat. Gas Sci. Eng. 2019, 72, 103014.
- [64] S. Couck, E. Gobechiya, C. E. A. Kirschhock, P. Serra-Crespo, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez Joaristi, E. Stavitski, J. Gascon, F. Kapteijn, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 740–750.
- [65] K. Pirzadeh, A. A. Ghoreyshi, S. Rohani, M. Rahimnejad, Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 59, 366–378.
- [66] L. Yang, L. Yan, Y. Wang, Z. Liu, J. He, Q. Fu, D. Liu, X. Gu, P. Dai, L. Li, X. Zhao, Angew. Chem. - Int. Ed. 2021, 60, 4570–4574.
- [67] X. Luo, L. Ding, J. Luo, J Chem Eng Data 2015, 60, 1732–1743.
- [68] F. Vermoortele, R. Ameloot, A. Vimont, C. Serre, D. De Vos, Chem. Commun. 2011, 47, 1521–1523.
- [69] A. Taher, B. J. Lumbiny, I.-M. Lee, Inorg. Chem. Commun. 2020, 119, 108092.
- [70] R. M. Cedeno, R. Cedeno, M. A. Gapol, T. Lerdwiriyanupap, S. Impeng, A. Flood, S. Bureekaew, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 8908–8916.
- [71] K. Shen, M. Zhang, H. Zheng, CrystEngComm 2015, 17, 981–991.
- S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang,
 P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* 2018, *30*, DOI 10.1002/adma.201704303.
- [73] R. Cao, Z. Chen, Y. Chen, K. B. Idrees, S. L. Hanna, X. Wang, T. A. Goetjen, Q. Sun, T. Islamoglu, O. K. Farha, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 47747– 47753.
- [74] N. Bönisch, M. Maliuta, I. Senkovska, V. Bon, P. Petkov, C. Plätzer, P. Müller,
 S. Kaskel, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 1726–1737.
- [75] C. Healy, K. M. Patil, B. H. Wilson, L. Hermanspahn, N. C. Harvey-Reid, B. I. Howard, C. Kleinjan, J. Kolien, F. Payet, S. G. Telfer, P. E. Kruger, T. D. Bennett, *Coordin. Chem. Rev.* 2020, 419, 213388.
- [76] Y. Chen, X. Zhang, M. R. Mian, F. A. Son, K. Zhang, R. Cao, Z. Chen, S.-J. Lee, K. B. Idrees, T. A. Goetjen, J. Lyu, P. Li, Q. Xia, Z. Li, J. T. Hupp, T. Islamoglu, A. Napolitano, G. W. Peterson, O. K. Farha, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 21428–21438.

- [77] K. O. Kirlikovali, Z. Chen, X. Wang, M. R. Mian, S. Alayoglu, T. Islamoglu,
 O. K. Farha, ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 3048–3056.
- [78] G. Avci, C. Altintas, S. Keskin, The Journal of Physical Chemistry C 2021, 125, 17311–17322.
- [79] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10870–10871.
- [80] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1315.
- [81] X. Zhang, T. Xia, K. Jiang, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian, J. Solid State Chem. 2017, 253, 277–281.
- [82] S. M. Cohen, Chem. Rev. 2011, 112, 970–1000.
- [83] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 7341–7349.
- [84] G. C. Shearer, J. G. Vitillo, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* 2016, 28, 7190–7193.
- [85] D. Sun, W. Liu, M. Qiu, Y. Zhang, Z. Li, Chem. Commun. 2015, 51, 2056–2059.
- [86] G. Fagerlund, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption—BET method, 2010.
- [87] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309–319.
- [88] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol in Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005, Elsevier, 2007, S. 49–56.
- [89] R. Grünker, V. Bon, P. Müller, U. Stoeck, S. Krause, U. Mueller, I. Senkovska,
 S. Kaskel, *Chem. Commun.* 2014, 50, 3450.
- [90] T. Ben, C. Pei, D. Zhang, J. Xu, F. Deng, X. Jing, S. Qiu, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3991.
- [91] C. P. Raptopoulou, *Materials* **2021**, *14*, 310.
- [92] Z. Hu, Y. Wang, B. B. Shah, D. Zhao, Adv. Sustainable Syst. 2018, 3, DOI 10.1002/adsu.201800080.

- [93] S. Kayal, A. Chakraborty, Chem. Eng. J. 2018, 334, 780–788.
- [94] N. C. Chiu, D. Compton, A. Gładysiak, S. Simrod, K. Khivantsev, T. K. Woo, N. P. Stadie, K. C. Stylianou, ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, DOI 10.1021/ acsami.3c12139.
- [95] L. Lei, Y. Cheng, C. Chen, M. Kosari, Z. Jiang, C. He, J. Colloid Interf. Sci. 2022, 612, 132–145.
- [96] J. H. Choe, H. Kim, C. S. Hong, Mater. Chem. Front. 2021, 5, 5172–5185.
- [97] J. Wen, Y. Fang, G. Zeng, *Chemosphere* **2018**, *201*, 627–643.
- [98] Z. Mo, H. Zhang, A. Shahab, F. A. khan, J. Chen, C. Huang, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2023, 146, 104778.
- [99] S. Naghdi, M. M. Shahrestani, M. Zendehbad, H. Djahaniani, H. Kazemian, D. Eder, J. Hazard. Mater. 2023, 442, 130127.
- [100] X. Wang, H. Liu, Y. Li, X. Yang, F. Gao, X. Wang, Z. Kang, W. Fan, D. Sun, *Coordin. Chem. Rev.* 2023, 482, 215093.
- [101] W. Chen, Z. Zhang, L. Hou, C. Yang, H. Shen, K. Yang, Z. Wang, Sep. Purif. Technol. 2020, 250, 117198.
- [102] Z. Niu, X. Cui, T. Pham, P. C. Lan, H. Xing, K. A. Forrest, L. Wojtas, B. Space,
 S. Ma, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 10138–10141.
- [103] E. Martínez-Ahumada, M. L. Díaz-Ramírez, M. d. J. Velásquez-Hernández, V. Jancik, I. A. Ibarra, Chem. Sci. 2021, 12, 6772–6799.
- [104] C. Pettinari, A. Tombesi, MRS Energy & Sustainability 2020, 7, DOI 10.1557/ mre.2020.30.
- [105] A. M. Fracaroli, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gándara, J. A. Reimer, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 8863–8866.
- [106] R. C. K. Reddy, X. Lin, A. Zeb, C.-Y. Su, *Electrochem. Energy Rev.* 2021, 5, 312–347.
- [107] L. Ali, E. Mahmoud, J. Porous Mat. **2020**, 28, 213–230.
- [108] Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 6173–6174.
- [109] Y. Qin, X. Han, Y. Li, A. Han, W. Liu, H. Xu, J. Liu, ACS Catal. 2020, 10, 5973–5978.
- [110] A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, *Chem. Rev.* 2020, 120, 8468–8535.
- [111] N. Aljammal, J. Lauwaert, B. Biesemans, T. Vandevyvere, M. K. Sabbe, P. M. Heynderickx, J. W. Thybaut, J. Catal. 2024, 433, 115471.
- [112] C. Wang, A.-R. Li, Y.-L. Ma, Fuel Process. Technol. 2021, 212, 106629.
- [113] E. N. Koukaras, T. Montagnon, P. Trikalitis, D. Bikiaris, A. D. Zdetsis, G. E. Froudakis, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 8885–8890.
- [114] R. C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, Curr. Opin. Chem. Biol. 2010, 14, 262– 268.
- [115] M. Nazari, A. S. Saljooghi, M. Ramezani, M. Alibolandi, M. Mirzaei, J. Mater. Chem. B 2022, 10, 8824–8851.
- [116] F. Zhao, X. Zhou, Y. Liu, Y. Shi, Y. Dai, G. Yu, Adv. Mater. 2019, 31, DOI 10.1002/adma.201806446.
- [117] The World's Water, Island Press/Center for Resource Economics, 2014.
- [118] N. Hanikel, M. S. Prévot, F. Fathieh, E. A. Kapustin, H. Lyu, H. Wang, N. J. Diercks, T. G. Glover, O. M. Yaghi, ACS Cent. Sci. 2019, 5, 1699–1706.
- [119] Z. Zheng, H. L. Nguyen, N. Hanikel, K. K.-Y. Li, Z. Zhou, T. Ma, O. M. Yaghi, *Nature Protocols* **2022**, 18, 136–156.
- [120] N. Hanikel, X. Pei, S. Chheda, H. Lyu, W. Jeong, J. Sauer, L. Gagliardi, O. M. Yaghi, *Science* **2021**, *374*, 454–459.
- [121] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, 495, 461–466.
- [122] M. Hoshino, A. Khutia, H. Xing, Y. Inokuma, M. Fujita, *IUCrJ* **2016**, *3*, 139–151.
- [123] N. Wada, R. D. Kersten, T. Iwai, S. Lee, F. Sakurai, T. Kikuchi, D. Fujita, M. Fujita, J.-K. Weng, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 3671–3675.
- [124] N. Zigon, V. Duplan, N. Wada, M. Fujita, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 25204–25222.
- [125] J. Chen, T. Kikuchi, K. Takagi, H. Kiyota, K. Adachi, T. Mitsuhashi, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2021**, *51*, 85–87.

- [126] L. Rosenberger, C. von Essen, A. Khutia, C. Kühn, K. Urbahns, K. Georgi, R. W. Hartmann, L. Badolo, *Drug Metab. Dispos.* **2020**, *48*, 587–593.
- [127] Nature Chemistry **2016**, *8*, 987–987.
- [128] Y. Khabzina, J. Dhainaut, M. Ahlhelm, H.-J. Richter, H. Reinsch, N. Stock, D. Farrusseng, *Ind Eng Chem Res* 2018, 57, 8200–8208.
- [129] N. Notman, Proc. Natl. Acad. Sci. 2019, 116, 6513–6516.
- [130] T. Faust, Nat. Chem. 2016, 8, 990–991.
- [131] J. Arno, O. K. Farha, W. Morris, P. W. Siu, G. M. Tom, M. H. Weston, P. E. Fuller in 2018 22nd International Conference on Ion Implantation Technology (IIT), IEEE, 2018.
- [132] C. Volkringer, I. Mihalcea, J.-F. Vigier, A. Beaurain, M. Visseaux, T. Loiseau, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 11865–11867.
- [133] E. A. Dolgopolova, A. M. Rice, N. B. Shustova, Chemical Communications 2018, 54, 6472–6483.
- K. Kromer, C. Lyu, J. Bieroń, M. Door, L. Enzmann, P. Filianin, G. Gaigalas,
 Z. Harman, J. Herkenhoff, W. Huang, C. H. Keitel, S. Eliseev, K. Blaum, *Phys. Rev. C* 2024, 109, 1021301.
- [135] I. Grenthe, J. Drożdżynński, T. Fujino, E. C. Buck, T. E. Albrecht-Schmitt, S. F. Wolf in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer Netherlands, S. 253–698.
- [136] L. Barluzzi, S. R. Giblin, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 18229–18233.
- B. S. Billow, B. N. Livesay, C. C. Mokhtarzadeh, J. McCracken, M. P. Shores,
 J. M. Boncella, A. L. Odom, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 17369–17373.
- [138] P. Wang, I. Douair, Y. Zhao, S. Wang, J. Zhu, L. Maron, C. Zhu, Angew. Chem-ger. Edit. 2020, 133, 477–483.
- [139] J. G. Knapp, X. Wang, A. S. Rosen, X. Wang, X. Gong, M. Schneider, T. Elkin, K. O. Kirlikovali, M. Fairley, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, N. C. Gianneschi, R. Q. Snurr, O. K. Farha, Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, DOI 10.1002/anie.202305526.

- [140] C. Deng, J. Liang, R. Sun, Y. Wang, P.-X. Fu, B.-W. Wang, S. Gao, W. Huang, Nat. Commun. 2023, 14, DOI 10.1038/s41467-023-40403-w.
- [141] P. J. Cobb, A. J. Wooles, S. T. Liddle, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10034–10041.
- [142] P. C. Burns, The Canadian Mineralogist 2005, 43, 1839–1894.
- [143] Y. Dai, H.-M. Chai, R.-X. Zhang, J.-A. Min, Z. Wang, M. Zhang, Y. Zhang,
 J. Feng, C. Zhang, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* 2020, 111, 107628.
- [144] S. L. Hanna, O. K. Farha, Chem. Sci. 2023, 14, 4219–4229.
- [145] Y. Zhang, I. Karatchevtseva, M. Bhadbhade, T. T. Tran, I. Aharonovich, D. J. Fanna, N. D. Shepherd, K. Lu, F. Li, G. R. Lumpkin, J. Solid State Chem. 2016, 234, 22–28.
- [146] L. A. Borkowski, C. L. Cahill, Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online 2004, 60, m198–m200.
- Y. Y. Wang, Z. Liu, Y. Li, Z. Bai, W. Liu, Y. Y. Wang, X. Xu, C. Xiao, D. Sheng, J. Diwu, J. Su, Z. Chai, T. E. Albrecht-Schmitt, S. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 6144–6147.
- P. Li, N. A. Vermeulen, C. D. Malliakas, D. A. Gómez-Gualdrón, A. J. Howarth,
 B. L. Mehdi, A. Dohnalkova, N. D. Browning, M. O'Keeffe, O. K. Farha, *Science* 2017, 356, 624–627.
- [149] T. Sun, R. Fan, R. Xiao, T. Xing, M. Qin, Y. Liu, S. Hao, W. Chen, Y. Yang, Journal of Materials Chemistry A 2020, 8, 5587–5594.
- [150] P. Izak, P. Hrma, B. W. Arey, T. J. Plaisted, J. Non-Cryst. Solids 2001, 289, 17–29.
- [151] K. Patra, S. A. Ansari, P. K. Mohapatra, J. Chromatogr. A 2021, 1655, 462491.
- [152] B. Parmar, K. K. Bisht, G. Rajput, E. Suresh, *Dalton T.* **2021**, *50*, 3083–3108.
- [153] P. Li, N. A. Vermeulen, X. Gong, C. D. Malliakas, J. F. Stoddart, J. T. Hupp,
 O. K. Farha, Angew. Chem-ger. Edit. 2016, 128, 10514–10518.
- [154] L. Mei, K. Liu, S. Wu, X.-H. Kong, K.-Q. Hu, J.-P. Yu, C.-M. Nie, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 10309–10313.
- [155] T.-F. Liu, J. Lü, C. Tian, M. Cao, Z. Lin, R. Cao, *Inorganic Chemistry* 2011, 50, 2264–2271.

- [156] S. Sharma, A. V. Desai, B. Joarder, S. K. Ghosh, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 7788–7792.
- [157] J. C. Jin, X. Y. Liu, G. P. Yang, L. Hou, Y. Y. Wang, New Journal of Chemistry 2022, 46, 5201–5205.
- [158] I. Kim, H.-M. Yang, C. W. Park, I.-H. Yoon, B.-K. Seo, E.-K. Kim, B.-G. Ryu, Scientific Reports 2019, 9, DOI 10.1038/s41598-019-46586-x.
- S. Zhuang, J. Wang, Frontiers of Environmental Science & Engineering 2023, 18, DOI 10.1007/s11783-024-1798-1.
- [160] H. Liu, L. Tong, M. Su, D. Chen, G. Song, Y. Zhou, Science of The Total Environment 2023, 869, 161664.
- [161] J. Ai, F.-Y. Chen, C.-Y. Gao, H.-R. Tian, Q.-J. Pan, Z.-M. Sun, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 4419–4426.
- [162] C. Stastny, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2018**.
- [163] W. Fan, X. Zhang, Z. Kang, X. Liu, D. Sun, Coordination Chemistry Reviews 2021, 443, 213968.
- [164] I. Popov, H.-Q. Do, O. Daugulis, The Journal of Organic Chemistry 2009, 74, 8309–8313.
- [165] H. H. Wenk, W. Sander, Eur. J. Org. Chem. 2002, 2002, 3927–3935.
- [166] R. Lamann, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2012**.
- [167] J. Krautwurst, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2017**.
- [168] H. N. Rubin, M. M. Reynolds, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5266–5274.
- [169] Y.-B. Zhang, H. Furukawa, N. Ko, W. Nie, H. J. Park, S. Okajima, K. E. Cordova, H. Deng, J. Kim, O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137, 2641–2650.
- S. B. Alahakoon, G. T. McCandless, A. A. K. Karunathilake, C. M. Thompson,
 R. A. Smaldone, *Chemistry A European Journal* 2017, 23, 4255–4259.
- [171] S. S. Sebastian, *Masterarbeit*, Universität zu Köln, **2021**.
- [172] H. Jiang, J. Jia, A. Shkurenko, Z. Chen, K. Adil, Y. Belmabkhout, L. J. Weselinski, A. H. Assen, D.-X. Xue, M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 8858–8867.

- [173] D. Rajwar, X. Sun, S. J. Cho, A. C. Grimsdale, D. Fichou, *CrystEngComm* 2012, 14, 5182–5187.
- [174] R. Christoffels, *Masterarbeit*, Universität zu Köln, **2018**.
- [175] R. L. Frost, J. Čejka, G. Ayoko, J. Raman Spectrosc. 2007, 39, 495–502.
- [176] G. Lu, A. J. Haes, T. Z. Forbes, Coordination Chemistry Reviews 2018, 374, 314–344.
- [177] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, University of Barcelona: Barcelona Spain 2013.
- [178] A. L. Spek, Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry 2015, 71, 9–18.
- [179] A. L. Spek, Structure validation in chemical crystallography, Bd. 65, International Union of Crystallography, 2009, S. 148–155.
- [180] T. Cottineau, M. Richard-Plouet, J.-Y. Mevellec, L. Brohan, The Journal of Physical Chemistry C 2011, 115, 12269–12274.
- [181] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, Crystal Growth & Design 2014, 14, 3576–3586.
- [182] A. K. Cheetham, G. Kieslich, H. H.-M. Yeung, Accounts Chem. Res. 2018, 51, 659–667.
- [183] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 2015, 71, 3–8.
- [184] P. Thuéry, Y. Atoini, J. Harrowfield, Cryst Growth Des 2018, 18, 3167–3177.
- [185] L.-T. Chen, H.-H. Tian, G.-F. Hu, J.-S. Zhao, C.-Y. Liu, N. S. Weng, J. Solid State Chem. 2021, 300, 122217.
- [186] I. Farkas, I. Bányai, Z. Szabó, U. Wahlgren, I. Grenthe, *Inorg. Chem.* 2000, 39, 799–805.
- [187] A. D. Burrows, K. Cassar, R. M. W. Friend, M. F. Mahon, S. P. Rigby, J. E. Warren, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 548.
- [188] J. I. Bullock, Journal of the Chemical Society A: Inorganic Physical Theoretical 1969, 781.
- [189] M. Kakihana, T. Nagumo, M. Okamoto, H. Kakihana, The Journal of Physical Chemistry 1987, 91, 6128–6136.

- [190] AS1Win, Version 2.11, Quantachrome, Odelzhausen, 2009.
- [191] J. Lehto, R. Koivula, H. Leinonen, E. Tusa, R. Harjula, Separation & Purification Reviews 2019, 48, 122–142.
- [192] I. M. Hauptvogel, V. Bon, R. Grünker, I. A. Baburin, I. Senkovska, U. Mueller, S. Kaskel, *Dalton Transactions* 2012, 41, 4172.
- [193] D. Kratzert, I. Krossing, J. Appl. Crystallogr. 2018, 51, 928–934.
- [194] G. E. Sigmon, J. Ling, D. K. Unruh, L. Moore-Shay, M. Ward, B. Weaver, P. C. Burns, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16648–16649.
- [195] Z. Liao, J. Ling, L. R. Reinke, J. E. S. Szymanowski, G. E. Sigmon, P. C. Burns, *Dalton T.* 2013, 42, 6793.
- [196] P. C. Burns, *Mineral. Mag.* **2011**, *75*, 1–25.
- [197] J. Ling, M. Ozga, M. Stoffer, P. C. Burns, *Dalton T.* **2012**, *41*, 7278.
- [198] Bruker AXS Inc., *SAINT*, Madison Wisconsin USA, **2016**.
- [199] G. M. Sheldrick, University of Göttingen 2003.
- [200] Bruker AXS Inc., *APEX3*, Madison Wisconsin USA, **2016**.
- [201] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 2015, 71, 3–8.
- [202] WinXPOW, Version 3.0.1.13, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 2010.
- [203] Gnuplot, Version 4.6, **2014**.
- [204] MestReNova, Version 6.0.2-5475, Mestrelab, Santiago de Compostela, 2009.

8 Anhang

NMR-Spektren

Monokalium-2-fluorbenzol-1,3,5-tricarboxylat



Abbildung 8.1: ¹H-NMR-Spektrum von $[K(H_2mF-BTC)]$ in D_2O .



Abbildung 8.2: $^{19}\mathrm{F}\text{-}\mathrm{NMR}\text{-}\mathrm{Spektrum}$ von $[\mathrm{K}(\mathrm{H}_2mF\text{-}\mathrm{BTC})]$ in $\mathrm{D}_2\mathrm{O}.$

Monokalium-2,4-difluorbenzol-1,3,5-tricarboxylat



Abbildung 8.3: ¹H-NMR-Spektrum von $[\mathrm{K}(\mathrm{H}_2dF\text{-}\mathrm{BTC})]$ in $\mathrm{D}_2\mathrm{O}.$



Abbildung 8.4: ¹⁹F-NMR-Spektrum von $[K(H_2dF-BTC)]$ in D_2O .

2-Aminobenzol-1,3,5-Tricarbonsäure



Abbildung 8.5: ¹H-NMR-Spektrum von H₂-NH₂-BTC in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.6: ¹³C-NMR-Spektrum von H_2 -NH₂-BTC in DMSO- d_6 .

Biphenyl-4-fluor-3,3',5,5'-tetracarbonsäure



Abbildung 8.7: ¹H-NMR-Spektrum von H₄-4-mF-BPTC in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.8: ¹⁹F-NMR-Spektrum von H₄-4-mF-BPTC in DMSO- d_6 .

Biphenyl-4,4'-difluor-3,3',5,5'-tetracarbonsäure



Abbildung 8.9: ¹H-NMR-Spektrum von H₄-4,4'-dF-BPTC in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.10: ¹⁹F-NMR-Spektrum von H₄-4,4'-dF-BPTC in DMSO- d_6 .

1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodbenzol



Abbildung 8.11: 13 C-NMR-Spektrum von 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodbenzol in CDCl₃.



Abbildung 8.12: ¹⁹F-NMR-Spektrum von 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodbenzol in CDCl₃.

1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzol



Abbildung 8.13: ¹H-NMR-Spektrum des 3F(i)-BTB-Aldehyds in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.14: ¹⁹F-NMR-Spektrum des 3F(i)-BTB-Aldehyds in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.15: ¹³C-NMR-Spektrum des 3F(i)-BTB-Aldehyds in DMSO- d_6 .

5'-(4-Carboxyphenyl)-2',4',6'-Trifluor-[1,1',3',1"-terphenyl]-4,4"dicarbonsäure



Abbildung 8.16: ¹H-NMR-Spektrum von H_3 -3F(i)-BTB in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.17: ¹⁹F-NMR-Spektrum von H_3 -3F(i)-BTB in DMSO- d_6 .

1,3,5-Tris(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)benzol



Abbildung 8.18: ¹H-NMR-Spektrum von 1,3,5-Tris
(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)
benzol in CDCl_3.

1,3,5-Tris(3-fluor-4-formylphenyl)benzol



Abbildung 8.19: ¹H-NMR-Spektrum des 3F(o)-BTB-Aldehyds in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.20: ¹⁹F-NMR-Spektrum des 3F(o)-BTB-Aldehyds in DMSO- d_6 .

1,3,5-Tris(3-fluor-4-benzoyl)benzol



Abbildung 8.21: ¹H-NMR-Spektrum von H_3 -3F(o)-BTB in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.22: ¹⁹F-NMR-Spektrum von H_3 -3F(o)-BTB in DMSO- d_6 .

1,3,5-Tris(3,5-difluo-4-formylphenyl)benzol



Abbildung 8.23: ¹H-NMR-Spektrum des 6F(o)-BTB-Aldehyds in DMSO- d_6 .



1,3,5-Tris(3,5-difluor-4-benzoyl)benzol

Abbildung 8.24: ¹H-NMR-Spektrum von $H_3-6F(o)$ -BTB in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.25: ¹⁹F-NMR-Spektrum von $H_3-6F(o)$ -BTB in DMSO- d_6 .

4-(4-(3,5-bis(4-(4-Formylphenyl)phenyl)phenyl)phenyl)benzaldehyd



Abbildung 8.26: ¹H-NMR-Spektrum des BBC-Aldehyds in DMSO- d_6 .

4-(4-(3,5-bis(4-(4-Carboxyphenyl)phenyl)phenyl)phenyl)benzoesäure



Abbildung 8.27: ¹H-NMR-Spektrum von H₃-BBC in DMSO-*d*₆.



Abbildung 8.28: ¹³C-NMR-Spektrum von H₃-BBC in DMSO- d_6 .

1,3,5-Tris(3-fluoro-4'-formyl[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzol



Abbildung 8.29: ¹H-NMR-Spektrum des 3F-BBC-Aldehyds in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.30: $^{19}\mathrm{F}\text{-}\mathrm{NMR}\text{-}\mathrm{Spektrum}$ des $3F\text{-}\mathrm{BBC}\text{-}\mathrm{Aldehyds}$ in DMSO- $d_6.$

4-(4-(3,5-Bis(4-(4-carboxy-3-fluorophenyl)-phenyl)phenyl)phenyl)-2-fluorbenzoesäure



Abbildung 8.31: ¹H-NMR-Spektrum von H_3 -3F-BBC-Aldehyds in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.32: ¹⁹F-NMR-Spektrum von H_3 -3F-BBC-Aldehyds in DMSO- d_6 .

1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol



Abbildung 8.33: ¹³C-NMR-Spektrum von 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol in CDCl₃.



Abbildung 8.34: $^{19}\mathrm{F}\text{-}\mathrm{NMR}\text{-}\mathrm{Spektrum}$ von 1,2,3,5-Tetrafluor-4,6-diiodbenzol in CDCl3.

2,3,4,6-Tetrafluor-1,5-di(4-formylphenyl)benzol



Abbildung 8.35: ¹H-NMR-Spektrum des 4F-BDB-Aldehyds in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.36: $^{19}\mathrm{F}\text{-}\mathrm{NMR}\text{-}\mathrm{Spektrum}$ des 4
 $F\text{-}\mathrm{BDB}\text{-}\mathrm{Aldehyds}$ in DMSO- $d_6.$

2,3,4,6-Tetrafluor-1,5-di(4-carboxyphenyl)benzol



Abbildung 8.37: ¹H-NMR-Spektrum von H₂-4*F*-BDB in DMSO- d_6 .



Abbildung 8.38: $^{19}{\rm F-NMR-Spektrum}$ von H2-4F-BDB in DMSO- $d_6.$

Koordinationspolymere und MOFs

 $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) und $[(UO_2)_2(4,4'-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2)



Abbildung 8.39: DSC/TG-Analyse von $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1).



Abbildung 8.40: DSC/TG-Analyse von $[(UO_2)_2(4,4) - dF$ -BPTC $)(DMA)_3]$ (2).



Abbildung 8.41: Röntgenpulverdiffraktogramme von $[(UO_2)_2(4-mF-BPTC)(DMA)_3]$ (1) und $[(UO_2)_2(4,4'-dF-BPTC)(DMA)_3]$ (2) nach DSC/TG-Messung bis 1000 °C (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UO₂ dargestellt.

$[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3)

Tabelle 8.1: $[UO_2(4F-BDC)(DM)]$	$(\mathrm{AF})_2(\mathrm{H}_2\mathrm{O})$] (3): Details zur	r Einkristallstrukturanalyse.
Summenformel		$\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{16}\mathrm{F}_4\mathrm{N}_2\mathrm{O}_9\mathrm{U}$
Kristallform/ -größe (mm)		Nadeln/ $0.1\ge0.05\ge0.01$
Molare Masse (g/mol)		670,311
Raumgruppe (Nr.), Z		$P\bar{1}$ (2), 2
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	9,2591(4)
	b (Å)	10,9830(5)
	c (Å)	11,2111(7)
	lpha $(lpha)$	63,978(5)
	$\beta~(eta)$	67,288(5)
	$\gamma~(\gamma)$	77,281(4)
Zellvolumen (Å ³)		943,29(10)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		2,353
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})		8,695
$\label{eq:absorptions} Absorptions korrekturmethode$		Multiscan
Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		2,1/28,4
Indexparameter		
	$\rm h_{min/max}$	-12/12
	$k_{\min/\max}$	-14/14
	$l_{min/max}$	-14/14
F(000)		624
Zahl der Reflexe		
	gemessen	26768
	unabhängig	26768
	beobachtet	23493
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0611
	R_1 (beob./ alle Daten)	0,0809/0,0923

8 Anhang

	wR_2 (beob./ alle Daten)	0,2093/0,2150
	GooF (beob./ alle Daten)	0,970/0,969
Anzahl der Parameter		279
Anzahl der Restraints		0
$\Delta \rho_{\rm min/max}~[10^{\text{-6}}~{\rm e/pm^{\text{-3}}}]$		-7,5/6,08

Tabelle 8.2: $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente
thermische Auslenkungsparameter [Å²].

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	\mathbf{Z}	$\rm U_{iso^*/eq}$
U1	2i	0.32677(8)	0.69661(7)	0.75419(7)	0.01228(19)
O1	2i	0.4457(15)	0.7573(13)	0.8054(14)	0.017(3)
O2	2i	0.2058(16)	0.6438(14)	0.6994(14)	0.019(3)
O3	2i	0.7253(15)	1.0730(12)	0.3890(13)	0.018(3)
O4	2i	0.9582(17)	0.9775(15)	0.2986(15)	0.024(3)
O5	2i	0.8708(17)	0.6084(14)	1.0283(13)	0.019(3)
O6	2i	0.7467(16)	0.4695(13)	1.0074(14)	0.019(3)
07	2i	0.0909(15)	0.7847(13)	0.8992(14)	0.017(3)
08	2i	0.4962(17)	0.5006(14)	0.7560(15)	0.024(3)
O9	2i	0.5210(17)	0.7448(14)	0.5261(14)	0.023(3)
C1	2i	0.829(2)	0.8766(19)	0.544(2)	0.018(4)
C2	2i	0.872(2)	0.7434(19)	0.5671(19)	0.016(4)
C3	2i	0.864(2)	0.6427(18)	0.702(2)	0.014(3)
C4	2i	0.816(2)	0.6829(17)	0.816(2)	0.015(4)
C5	2i	0.773(2)	0.8157(16)	0.7923(19)	0.012(3)
C6	2i	0.778(2)	0.9119(17)	0.660(2)	0.017(4)
C7	2i	0.841(2)	0.9847(18)	0.398(2)	0.017(4)
C8	2i	0.812(2)	0.5793(19)	0.9641(19)	0.020(4)
C9	2i	0.572(2)	0.4048(19)	0.824(2)	0.018(4)
H9	2i	0.553267	0.388781	0.918993	0.022*
C10	2i	0.773(3)	0.222(2)	0.846(2)	0.029(5)
H10A	2i	0.768850	0.134917	0.844530	0.043*
]	Fortsetzung au:	f der nächsten	Seite	

8 Anhang

Atom	Wyckoff-Lage	X	у	Z	U _{iso*/eq}
H10B	2i	0.733736	0.214324	0.944085	0.043*
H10C	2i	0.882206	0.248415	0.802935	0.043*
C11	2i	0.716(2)	0.353(2)	0.619(2)	0.020(4)
H11A	2i	0.794958	0.420604	0.561649	0.030*
H11B	2i	0.621030	0.387740	0.592355	0.030*
H11C	2i	0.756935	0.268785	0.604384	0.030*
C12	2i	0.562(2)	0.8390(19)	0.410(2)	0.019(4)
H12	2i	0.522523	0.928677	0.402023	0.023*
C13	2i	0.698(3)	0.935(2)	0.161(2)	0.036(6)
H13A	2i	0.812680	0.934882	0.117870	0.054^{*}
H13B	2i	0.657135	1.019354	0.174562	0.054^{*}
H13C	2i	0.653007	0.926798	0.098629	0.054^{*}
C14	2i	0.724(3)	0.688(2)	0.294(2)	0.025(4)
H14A	2i	0.695138	0.670652	0.227635	0.037^{*}
H14B	2i	0.683001	0.617699	0.388669	0.037^{*}
H14C	2i	0.838313	0.685442	0.265818	0.037^{*}
N1	2i	0.657(2)	0.8208(16)	0.2949(17)	0.018(3)
N2	2i	0.6768(19)	0.3259(17)	0.7684(17)	0.018(3)
F1	2i	0.9143(14)	0.6983(12)	0.4639(12)	0.023(3)
F2	2i	0.9106(14)	0.5169(11)	0.7146(12)	0.021(2)
F3	2i	0.7194(16)	0.8574(12)	0.8994(12)	0.025(3)
F4	2i	0.7364(15)	1.0408(11)	0.6457(13)	0.023(3)

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{c} \mbox{Tabelle 8.2: } [UO_2(\mbox{${}/$F-BDC})(DMF)_2(H_2O)] \mbox{(3): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter $U_{iso}*/eq$ $[Å^2]$ - Fortsetzung. \\ \end{array}$

Tabelle 8.3: $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

	parame	(11)				
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.0138(3)	0.0104(3)	0.0105(3)	-0.0010(2)	-0.0051(2)	-0.00123(19)
01	0.014(6)	0.018(7)	0.018(7)	-0.008(5)	-0.004(5)	-0.004(5)
Fortsetzung auf der nächsten Seite						

8	Anhang
---	--------

	parame	ter Uij (A)	ronsetzui	ig.		
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O2	0.019(7)	0.026(8)	0.016(7)	-0.005(6)	-0.007(6)	-0.009(6)
O3	0.012(6)	0.012(6)	0.015(6)	-0.001(5)	-0.005(5)	0.007(5)
O4	0.018(7)	0.029(8)	0.016(7)	0.001(6)	-0.002(6)	-0.004(6)
O5	0.027(8)	0.020(7)	0.011(6)	-0.005(6)	-0.008(6)	-0.003(5)
O6	0.023(7)	0.013(6)	0.015(6)	-0.001(5)	-0.009(6)	0.002(5)
07	0.019(7)	0.014(6)	0.014(6)	0.001(5)	-0.002(5)	-0.005(5)
08	0.030(8)	0.018(7)	0.023(7)	0.011(6)	-0.014(6)	-0.009(6)
O9	0.022(7)	0.022(7)	0.017(7)	-0.001(6)	-0.005(6)	-0.003(6)
C1	0.015(9)	0.014(9)	0.025(10)	-0.002(7)	-0.007(8)	-0.008(8)
C2	0.017(9)	0.016(9)	0.012(8)	-0.008(7)	-0.001(7)	-0.004(7)
C3	0.016(9)	0.007(8)	0.020(9)	0.000(6)	-0.008(7)	-0.003(7)
C4	0.018(9)	0.008(8)	0.020(9)	-0.005(7)	-0.011(7)	-0.001(7)
C5	0.014(8)	0.004(7)	0.017(9)	0.003(6)	-0.007(7)	-0.002(7)
C6	0.023(10)	0.004(7)	0.024(10)	-0.003(7)	-0.008(8)	-0.003(7)
C7	0.021(10)	0.008(8)	0.021(9)	-0.005(7)	-0.014(8)	0.002(7)
C8	0.033(11)	0.012(9)	0.008(8)	0.005(8)	-0.009(8)	0.002(7)
C9	0.021(10)	0.016(9)	0.014(9)	-0.002(7)	-0.003(8)	-0.004(7)
C10	0.032(12)	0.021(10)	0.028(11)	0.011(9)	-0.014(9)	-0.007(9)
C11	0.024(10)	0.016(9)	0.020(10)	-0.001(8)	-0.008(8)	-0.007(8)
C12	0.023(10)	0.014(9)	0.018(9)	0.002(7)	-0.010(8)	-0.004(7)
C13	0.061(17)	0.021(11)	0.017(10)	-0.012(11)	-0.002(11)	-0.005(9)
C14	0.031(12)	0.022(10)	0.019(10)	-0.003(9)	-0.004(9)	-0.009(9)
N2	0.021(8)	0.016(8)	0.013(7)	-0.008(6)	-0.001(6)	-0.001(6)
N3	0.018(8)	0.020(8)	0.017(8)	-0.003(7)	-0.004(7)	-0.008(6)
F1	0.026(6)	0.023(6)	0.019(6)	0.002(5)	-0.007(5)	-0.009(5)
F2	0.031(7)	0.011(5)	0.018(6)	0.002(5)	-0.011(5)	-0.003(4)
F3	0.035(7)	0.024(6)	0.020(6)	0.003(5)	-0.013(5)	-0.010(5)
F4	0.035(7)	0.007(5)	0.027(6)	0.000(5)	-0.015(5)	-0.002(5)

Tabelle 8.3: $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ii} (Å²) – Fortsetzung.

8 Anhang

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1-O2	1.760(13)	C3–C4	1.42(3)
U1–O1	1.770(13)	C4-C5	1.36(2)
U1–O8	2.365(13)	C4–C8	1.54(2)
$U1-O3^i$	2.389(12)	C5-F3	1.35(2)
U1–O9	2.394(14)	C5-C6	1.39(3)
U1–O6 ⁱⁱ	2.408(12)	C6-F4	1.34(2)
U1–O7	2.461(13)	C8–O6	1.28(2)
O3–C7	1.28(2)	C9–O8	1.25(2)
O4–C7	1.24(2)	C9–N3	1.31(2)
O5–C8	1.22(3)	C10–N3	1.46(3)
C1–C2	1.36(3)	C11–N3	1.47(2)
C1–C6	1.40(3)	C12–O9	1.24(2)
C1–C7	1.52(3)	C12–N2	1.32(3)
C2–F1	1.34(2)	C13–N2	1.44(3)
C2–C3	1.41(3)	C14–N2	1.46(3)
C3–F2	1.31(2)		
(i) -x+1,	-y+2, -z+1; (ii) -x+1, -y	y+1, -z+2.	

Tabelle 8.4: $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Tabelle 8.5: $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)		
O2–U1–O1	177.4(7)	F2-C3-C4	122.4(16)		
O2–U1–O8	90.0(6)	C2-C3-C4	118.5(17)		
O1–U1–O8	92.3(6)	C5-C4-C3	118.6(17)		
$O2-U1-O3^i$	89.6(6)	C5-C4-C8	120.2(17)		
$O1-U1-O3^i$	87.9(5)	C3-C4-C8	121.3(16)		
$O8-U1-O3^i$	144.0(5)	F3-C5-C4	120.6(16)		
O2–U1–O9	89.0(6)	F3-C5-C6	117.8(15)		
O1–U1–O9	90.6(6)	C4-C5-C6	121.6(18)		
O8–U1–O9	71.0(5)	F4-C6-C5	117.5(17)		
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

8 Anhan	g
---------	---

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O3i–U1–O9	73.0(5)	F4-C6-C1	121.1(17)
$O2-U1-O6^{ii}$	96.4(6)	C5-C6-C1	121.4(16)
$O1-U1-O6^{ii}$	85.5(5)	O4-C7-O3	125.8(17)
$O8-U1-O6^{ii}$	72.8(5)	O4-C7-C1	117.9(17)
$O3i-U1-O6^{ii}$	142.9(5)	O3-C7-C1	116.2(17)
$O9-U1-O6^{ii}$	143.4(5)	O5–C8–O6	126.6(17)
O2–U1–O7	89.1(6)	O5-C8-C4	118.2(17)
O1–U1–O7	89.8(5)	O6-C8-C4	115.3(17)
O8–U1–O7	143.3(5)	O8-C9-N3	122.2(18)
O3i-U1-O7	72.7(4)	O9-C12-N2	123.1(18)
O9–U1–O7	145.7(5)	C12-N2-C13	120.7(18)
O6ii–U1–O7	70.8(4)	C12-N2-C14	123.1(16)
$C7-O3-U1^{i}$	139.3(12)	C13-N2-C14	116.2(17)
C2-C1-C6	117.0(18)	C9-N3-C10	120.9(17)
C2-C1-C7	122.4(18)	C9-N3-C11	120.2(17)
C6-C1-C7	120.5(17)	C10-N3-C11	118.2(16)
F1-C2-C1	121.4(17)	C8–O6–U1 ⁱⁱ	125.2(12)
F1-C2-C3	115.6(16)	C9-O8-U1	145.0(13)
C1-C2-C3	122.8(18)	C12-O9-U1	140.3(13)
F2-C3-C2	118.9(17)		
(i) $-x+1$, $-y+2$	2, -z+1; (ii) -x+1	l, -y+1, -z+2.	

Tabelle 8.5: $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.



Abbildung 8.42: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus der Synthese von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit H_2 -4F-BDC in DMF/H_2O (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, Stoe Stadi P). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $[UO_2(4F-BDC)(DMF)_2(H_2O)]$ (3) dargestellt.

$[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4)

Tabelle 8.6: $[UO_2(4F-BDB)]$	$(DMA)_2$] (4): Details zur Ein	nkristallstrukturanalyse.
Summenformel		$\mathrm{C}_{28}\mathrm{H}_{26}\mathrm{F}_4\mathrm{N}_2\mathrm{O}_8\mathrm{U}$
Kristallform/ -größe (mm)		Nadeln/ 0,02 x 0,02 x 0,1
Molare Masse (g/mol)		3779,58
Raumgruppe (Nr.), Z		$P2_1/c$ (14), 4
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	13,0732(1)
	b (Å)	8,2401(1)
	c (Å)	27,4567(3)
	eta (eta)	95,502(1)
Zellvolumen (Å ³)		2944,04(5)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		1,867
Absorptionskoeffizient $[mm^{-1}]$		$3,\!50$
Absorptionskorrekturmethode		Multiscan
Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		2,0/27,5
Indexparameter		
	$\mathrm{h}_{\mathrm{min}/\mathrm{max}}$	-23/23
	$k_{\min/\max}$	-14/14
	$l_{min/max}$	-43/43
F(000)		1592
Zahl der Reflexe		
	gemessen	59422
	unabhängig	15100
	beobachtet	10808
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0339
	R_1 (beob./ alle Daten)	$0,\!0611/0,\!0799$
	wR_2 (beob./ alle Daten)	$0,\!1721/0,\!1879$
	GooF (beob./ alle Daten)	0,1227/0,1226
8 Anhang

Anzahl der Parameter	395
Anzahl der Restraints	0
$\Delta ho_{ m min/max} (10^{-6} \ { m e/pm^{-3}})$	-2,23/13,33

Tabelle 8.7: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
U1	4e	0.25455(2)	0.75130(2)	0.49818(2)	0.02627(6)	0.980(4)
01	4e	0.1433(2)	0.6919(4)	0.52573(12)	0.0373(6)	
O2	4e	0.3649(2)	0.8122(4)	0.46942(11)	0.0337(6)	
O3	4e	0.3672(2)	0.6235(4)	0.55761(11)	0.0368(6)	
04	4e	0.2903(2)	0.6654(5)	0.62566(12)	0.0453(8)	
O5	4e	1.1570(2)	0.5217(4)	0.95960(11)	0.0417(7)	
O6	4e	1.1616(3)	0.7380(4)	0.91338(13)	0.0402(8)	
07	4e	0.2820(3)	0.9756(4)	0.55020(11)	0.0412(7)	
08	4e	0.2589(3)	0.4936(4)	0.46409(11)	0.0418(7)	
F1	4e	0.75951(17)	0.5178(3)	0.75279(8)	0.0309(5)	
F2	4e	0.6197(2)	0.0232(3)	0.69231(9)	0.0375(6)	
F3	4e	0.7700(2)	-0.1396(3)	0.74523(9)	0.0432(6)	
F4	4e	0.9119(2)	0.0191(3)	0.80371(9)	0.0347(5)	
N1	4e	0.2155(4)	1.1815(6)	0.5897(2)	0.0611(14)	
N2	4e	0.3233(9)	0.2833(8)	0.4316(5)	0.166(7)	
C1	4e	0.3611(3)	0.6116(5)	0.60357(15)	0.0321(7)	
C2	4e	0.4490(3)	0.5255(5)	0.63195(13)	0.0279(6)	
C3	4e	0.5164(3)	0.4252(4)	0.61038(12)	0.0262(6)	
H3	4e	0.510037	0.412458	0.575831	0.031^*	
C4	4e	0.5934(3)	0.3428(4)	0.63879(12)	0.0265(6)	
H4	4e	0.637788	0.271021	0.623779	0.032^{*}	
C5	4e	0.6055(3)	0.3656(4)	0.68965(12)	0.0250(6)	
C6	4e	0.5401(3)	0.4712(6)	0.71092(14)	0.0363(8)	
H6	4 <i>e</i>	0.549179	0.489776	0.745214	0.044^{*}	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Atom	Wyckoff-Lage	Х	у	Z	$U_{iso^*/eq}$	Bes. (< 1)		
C7	4e	0.4619(3)	0.5498(5)	0.68270(15)	0.0357(8)			
H7	4e	0.416890	0.620345	0.697739	0.043^*			
C8	4e	0.6878(3)	0.2763(5)	0.71975(13)	0.0252(6)			
C9	4e	0.6926(3)	0.1073(4)	0.71920(13)	0.0282(6)			
C10	4e	0.7683(3)	0.0229(5)	0.74698(13)	0.0310(7)			
C11	4e	0.8396(3)	0.1059(4)	0.77749(13)	0.0278(6)			
C12	4e	0.8398(3)	0.2750(4)	0.78100(14)	0.0250(6)			
C13	4e	0.7627(3)	0.3535(4)	0.75088(11)	0.0251(6)			
C14	4e	0.9139(3)	0.3615(4)	0.81568(12)	0.0255(6)			
C15	4e	0.9258(3)	0.3124(5)	0.86492(12)	0.0277(6)			
H15	4e	0.885403	0.225943	0.875597	0.033^*			
C16	4e	0.9963(3)	0.3897(5)	0.89783(13)	0.0304(7)			
H16	4e	$1,\!005,\!182$	0.354287	0.930893	0.036^{*}			
C17	4e	1.0538(3)	0.5177(5)	0.88307(13)	0.0288(6)			
C18	4e	1.0406(3)	0.5719(5)	0.83452(14)	0.0320(7)			
H18	4e	$1,\!078,\!941$	0.661881	0.824583	0.038^{*}			
C19	4e	0.9709(3)	0.4934(5)	0.80088(14)	0.0319(7)			
H19	4e	0.962131	0.529306	0.767865	0.038^{*}			
C20	4e	1.1290(3)	0.5986(5)	0.92052(15)	0.0332(7)			
C21	4e	0.2749(6)	0.3857(7)	0.4336(3)	0.085(3)			
C22	4e	0.1977(5)	0.4021(7)	0.3802(2)	0.0553(13)			
H22A	4e	0.147304	0.488584	0.383200	0.083^*			
H22B	4e	0.161858	0.299032	0.373211	0.083^*			
H22C	4e	0.239663	0.427940	0.353518	0.083^*			
C23	4e	0.3443(6)	0.1609(7)	0.3951(3)	0.087(3)			
H23A	4e	0.364711	0.215018	0.365753	0.131^{*}			
H23B	4e	0.282274	0.096303	0.386502	0.131^{*}			
H23C	4e	0.399995	0.089728	0.408645	0.131^{*}			
C24	4e	0.3981(5)	0.2685(6)	0.4831(3)	0.0507(13)			
	Fortsetzung auf der nächsten Seite							

Tabelle 8.7: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter $U_{iso^*/eq}$ (Å²) – Fortsetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	X	у	Z	U _{iso*/eq}	Bes. (< 1)
H24A	4e	0.468420	0.299035	0.477457	0.076^{*}	
H24B	4e	0.397445	0.156456	0.495057	0.076^*	
H24C	4e	0.372970	0.341271	0.507584	0.076^{*}	
C25	4e	0.2816(5)	1.0625(6)	0.5883(2)	0.0534(13)	
C26	4e	0.3623(5)	1.0290(7)	0.63226(19)	0.0575(14)	
H26A	4e	0.327369	0.992940	0.660376	0.086^*	
H26B	4e	0.400877	$1,\!128,\!582$	0.640800	0.086^*	
H26C	4e	0.409699	0.944181	0.623397	0.086^*	
C27	4e	0.2119(8)	1.2713(8)	0.6368(3)	0.084(3)	
H27D	4e	0.197777	$1,\!386,\!295$	0.629952	0.126^*	
H27E	4e	0.278115	1,260,603	0.656536	0.126^*	
H27F	4e	0.157374	1,226,000	0.654866	0.126^*	
C28	4e	0.1424(5)	1.2213(8)	0.5473(3)	0.0536(14)	
H28A	4e	0.072004	$1,\!212,\!381$	0.556529	0.080^*	
H28B	4e	0.151692	$1,\!145,\!677$	0.520554	0.080^*	
H28C	4e	0.154696	$1,\!332,\!460$	0.536596	0.080^*	

Tabelle 8.7: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter $U_{iso^*/eq}$ (Å²) – Fortsetzung.

Tabelle 8.8: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}	
U1	0.02566(8)	0.02953(9)	0.02334(8)	0.00809(3)	0.00088(5)	-0.00304(3)	
01	0.0326(14)	0.0435(17)	0.0362(16)	0.0075(13)	0.0053(11)	-0.0036(13)	
O2	0.0301(12)	0.0407(16)	0.0300(14)	0.0048(12)	0.0008(10)	0.0003(12)	
O3	0.0340(13)	0.0454(16)	0.0309(14)	0.0099(12)	0.0027(11)	0.0044(11)	
O4	0.0307(13)	0.064(2)	0.0429(17)	0.0122(14)	0.0094(12)	0.0019(15)	
O5	0.0431(16)	0.0458(16)	0.0344(15)	-0.0178(13)	-0.0051(12)	0.0042(12)	
O6	0.0405(18)	0.0449(17)	0.0343(17)	-0.0126(12)	-0.0015(14)	0.0053(11)	
07	0.0556(19)	0.0390(15)	0.0299(14)	0.0003(14)	0.0092(13)	-0.0080(11)	
	Fortsetzung auf der nächsten Seite						

	0 * (A) FOLISEIZU	ing.			
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
08	0.0561(19)	0.0337(14)	0.0364(16)	0.0073(13)	0.0082(13)	-0.0078(11)
F1	0.0364(12)	0.0201(10)	0.0351(13)	-0.0007(8)	-0.0020(9)	-0.0009(7)
F2	0.0474(14)	0.0312(11)	0.0313(12)	-0.0075(10)	-0.0095(10)	-0.0045(9)
F3	0.0650(17)	0.0223(11)	0.0399(14)	-0.0022(10)	-0.0076(12)	0.0016(8)
F4	0.0426(13)	0.0304(11)	0.0298(11)	0.0063(9)	-0.0035(9)	0.0061(8)
N1	0.078(3)	0.048(3)	0.063(3)	-0.017(2)	0.039(3)	-0.015(2)
N2	0.224(12)	0.051(3)	0.262(14)	-0.069(5)	0.218(12)	-0.079(6)
C1	0.0252(14)	0.0359(18)	0.0351(19)	0.0017(13)	0.0019(13)	0.0052(14)
C2	0.0253(14)	0.0315(16)	0.0269(15)	0.0016(12)	0.0019(11)	0.0036(12)
C3	0.0240(13)	0.0322(16)	0.0224(14)	0.0037(12)	0.0019(11)	0.0027(11)
C4	0.0288(14)	0.0313(15)	0.0194(13)	0.0051(12)	0.0016(11)	0.0008(11)
C5	0.0264(13)	0.0283(14)	0.0207(13)	0.0003(11)	0.0032(10)	-0.0001(11)
C6	0.0320(17)	0.053(2)	0.0238(16)	0.0097(16)	0.0039(13)	-0.0062(15)
C7	0.0299(16)	0.045(2)	0.0327(19)	0.0094(15)	0.0032(14)	-0.0042(15)
C8	0.0308(16)	0.0263(13)	0.0183(13)	-0.0007(12)	0.0008(11)	0.0002(10)
C9	0.0382(17)	0.0251(14)	0.0204(14)	-0.0042(13)	-0.0020(12)	-0.0008(11)
C10	0.0431(19)	0.0222(15)	0.0273(18)	-0.0014(14)	0.0005(14)	0.0002(11)
C11	0.0360(17)	0.0249(14)	0.0221(14)	0.0021(12)	0.0002(12)	0.0029(11)
C12	0.0293(15)	0.0250(13)	0.0208(14)	-0.0021(12)	0.0020(11)	0.0002(10)
C13	0.0311(14)	0.0236(14)	0.0202(14)	-0.0004(11)	0.0005(11)	0.0011(10)
C14	0.0259(13)	0.0280(14)	0.0231(14)	-0.0032(12)	0.0041(11)	-0.0006(11)
C15	0.0260(14)	0.0354(17)	0.0218(14)	-0.0085(13)	0.0024(11)	-0.0021(12)
C16	0.0246(14)	0.0430(19)	0.0234(15)	-0.0074(13)	0.0013(11)	-0.0011(13)
C17	0.0237(13)	0.0341(17)	0.0285(16)	-0.0035(12)	0.0013(12)	-0.0040(13)
C18	0.0311(16)	0.0326(17)	0.0324(18)	-0.0056(13)	0.0038(13)	0.0036(13)
C19	0.0306(16)	0.0368(18)	0.0284(16)	-0.0084(14)	0.0037(13)	0.0032(13)
C20	0.0249(14)	0.0360(18)	0.038(2)	-0.0048(13)	-0.0014(13)	0.0026(15)
C21	0.102(5)	0.042(3)	0.127(6)	-0.034(3)	0.087(5)	-0.034(3)
C22	0.061(3)	0.052(3)	0.053(3)	-0.015(2)	0.004(2)	-0.003(2)
		Fortse	etzung auf de	er nächsten Sei	te	

Tabelle 8.8: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

8	Anhang
-	- ()

Tabelle 8.8: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

Atom	U ¹¹	U^{22}	U ³³	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C23	0.110(6)	0.049(3)	0.116(6)	-0.024(3)	0.079(5)	-0.041(3)
C24	0.051(3)	0.044(3)	0.058(4)	0.001(2)	0.011(3)	0.000(2)
C25	0.071(3)	0.039(2)	0.055(3)	-0.020(2)	0.031(3)	-0.010(2)
C26	0.079(4)	0.056(3)	0.036(2)	-0.013(3)	0.003(2)	-0.007(2)
C27	0.132(8)	0.055(3)	0.074(5)	-0.022(4)	0.059(5)	-0.034(3)
C28	0.054(3)	0.047(2)	0.063(4)	-0.009(2)	0.021(3)	-0.015(3)

Tabelle 8.9: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)		
U1–O1	1.772(3)	C8–C9	1.394(5)		
U1–O2	1.782(3)	C9–C10	1.379(5)		
U1-08	2.323(3)	C10–C11	1.373(5)		
U1–O3	2.341(3)	C11–C12	1.397(5)		
U1–O7	2.342(3)	C12–C13	1.399(5)		
$U1-O5^{i}$	2.447(3)	C12–C14	1.474(5)		
$U1-O6^{i}$	2.522(3)	C14–C19	1.400(5)		
$U1-C20^{i}$	2.846(4)	C14-C15	1.405(5)		
O3–C1	1.276(5)	C15–C16	1.382(5)		
O4–C1	1.237(5)	O5–C20	1.270(5)		
C16–C17	1.378(5)	O6–C20	1.247(5)		
O7–C25	1.268(6)	C17–C18	1.401(5)		
O8–C21	1.253(6)	C17–C20	1.508(5)		
F1-C13	1.355(4)	C18–C19	1.392(5)		
F2-C9	1.341(4)	F3-C10	1.341(5)		
F4-C11	1.339(4)	C21-C22	1.703(11)		
N1-C25	1.310(8)	N1-C28	1.471(10)		
N1-C27	1.495(8)	N2-C21	1.059(12)		
N2-C23	1.466(8)	N2-C24	1.645(16)		
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

8	Anhang

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)	
C1–C2	1.503(5)	C2–C3	1.383(5)	
C2–C7	1.402(5)	C3–C4	1.390(5)	
C25-C26	1.549(8)	C4-C5	1.403(5)	
C5–C6	1.387(5)	C5-C8	1.487(5)	
C6–C7	1.383(5)	C8–C13	1.391(5)	
(i) $x - 1$, $-y + 3/2$, $z - 1/2$; (ii) $x + 1$, $-y + 3/2$, $z - 1/2$.				

Tabelle 8.9: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Tabelle 8.10: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)		
O1–U1–O2	178.87(11)	C11-C12-C13	115.1(3)		
O1–U1–O8	88.43(14)	C11-C12-C14	121.6(3)		
O2–U1–O8	91.52(14)	C13-C12-C14	123.3(3)		
O1–U1–O3	93.76(13)	F1-C13-C8	117.3(3)		
O2–U1–O3	87.35(12)	F1-C13-C12	117.5(3)		
O8–U1–O3	80.29(11)	C8-C13-C12	125.2(4)		
O1–U1–O7	92.38(14)	C19-C14-C15	119.3(3)		
O2–U1–O7	87.99(13)	C19-C14-C12	121.5(3)		
O8–U1–O7	163.44(12)	C15-C14-C12	119.2(3)		
O3–U1–O7	83.15(11)	C16-C15-C14	120.1(3)		
$O1-U1-O5^i$	88.89(14)	$O2-U1-O5^{i}$	90.19(13)		
$O8-U1-O5^{i}$	123.79(11)	C17-C16-C15	120.5(3)		
$O3-U1-O5^i$	155.87(11)	$O7-U1-O5^{i}$	72.77(11)		
$O1-U1-O6^i$	93.50(14)	C16-C17-C18	120.2(3)		
$O2-U1-O6^i$	85.41(13)	C16-C17-C20	118.4(3)		
$O8-U1-O6^{i}$	71.85(10)	C18-C17-C20	121.4(3)		
$O3-U1-O6^{i}$	150.96(10)	C19-C18-C17	119.7(3)		
$O7-U1-O6^{i}$	124.56(10)	$O5^{i}$ – $U1$ – $O6^{i}$	52.32(10)		
$O1-U1-C20^{i}$	90.09(13)	C18-C19-C14	120.0(3)		
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

8	Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
$\overline{\text{O2-U1-C20^i}}$	88.79(12)	O8-U1-C20 ⁱ	97.48(12)
$O3-U1-C20^{i}$	175.48(11)	O6-C20-O5	121.1(4)
$O7-U1-C20^{i}$	99.06(12)	O6-C20-C17	120.7(4)
$O5^{i}$ – $U1$ – $C20^{i}$	26.40(11)	O5-C20-C17	118.2(4)
$O6^{i}$ – $U1$ – $C20^{i}$	25.98(10)	$O6-C20-U1^{ii}$	62.4(2)
C1-O3-U1	129.0(2)	$O5-C20-U1^{ii}$	59.0(2)
$C20 – O5 – U1^{ii}$	94.6(2)	$C17C20U1^{ii}$	173.9(3)
$C20O6U1^{\mathrm{ii}}$	91.7(3)	N2-C21-O8	137.7(13)
C25–O7–U1	159.4(3)	N2-C21-C22	109.0(10)
C21–O8–U1	158.5(4)	O8-C21-C22	113.3(6)
C25–N1–C28	121.6(5)	C25–N1–C27	118.2(7)
C28–N1–C27	120.1(6)	C21-N2-C23	137.3(16)
C21-N2-C24	108.8(9)	C23-N2-C24	113.7(9)
O4-C1-O3	125.3(4)	O4-C1-C2	119.1(4)
O3–C1–C2	115.6(3)	C3-C2-C7	119.4(3)
C3-C2-C1	123.2(3)	C7-C2-C1	117.5(3)
C2-C3-C4	120.6(3)	C3-C4-C5	120.0(3)
C6-C5-C4	119.2(3)	O7-C25-N1	120.2(6)
C6-C5-C8	121.2(3)	O7-C25-C26	119.0(5)
C4-C5-C8	119.5(3)	N1-C25-C26	120.8(5)
C7-C6-C5	120.6(3)	C6-C7-C2	120.2(4)
C13-C8-C9	115.7(3)	C13-C8-C5	123.0(3)
C9–C8–C5	121.3(3)	F2-C9-C10	118.6(3)
F2-C9-C8	119.4(3)	С10-С9-С8	121.9(3)
F3-C10-C11	120.5(3)	F3-C10-C9	119.8(3)
C11-C10-C9	119.7(4)	F4-C11-C10	117.7(3)
F4-C11-C12	119.9(3)	C10-C11-C12	122.4(3)
(i) $x - 1$, $-y + 3/$	/2, z - 1/2; (ii) x	+1, -y+3/2, z-1/2.	

Tabelle 8.10: $[UO_2(4F-BDB)(DMA)_2]$ (4): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5)

$_{2}(BTC)]$ (5): Details zur Ein	${ m hkristall strukturanalyse.}$
	$\mathrm{C}_{11}\mathrm{H}_{11}\mathrm{NO}_8\mathrm{U}$
	Plättchen/ $0,\!2\mathrm{x}0,\!2\mathrm{x}0,\!01$
	523,24
	C2/c (14), 4
	Bruker D8 Venture
	100
	0,71073
a (Å)	9,984(2)
b (Å)	17,003(4)
c (Å)	8,777(2)
β (β)	115,702(8)
	1342,6(6)
	2,589
	12,13
	Multiscan
	2,4/32,2
$\rm h_{min/max}$	-14/14
$k_{\min/\max}$	-25/25
$l_{min/max}$	-13/13
	960
gemessen	31396
unabhängig	2362
beobachtet	1890
$R_{ m int}$	0,2005
R_1 (beob./ alle Daten)	0,0785/0,1087
wR_2 (beob./ alle Daten)	$0,\!1519/0,\!1622$
GooF (beob./ alle Daten)	1,201/1,202
	a (Å) b (Å) c (Å) β (β) β (β) h _{min/max} $k_{min/max}$ $l_{min/max}$ gemessen unabhängig beobachtet R_{int} R_1 (beob./ alle Daten) wR_2 (beob./ alle Daten) GooF (beob./ alle Daten)

8	Anhang
---	--------

Anzahl der Parameter	94
Anzahl der Restraints	6
$\Delta ho_{ m min/max} \ (10^{-6} \ { m e/pm^{-3}})$	-7,49/7,79

Tabelle 8.12: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

	Unermise	ne rusienkung	Sparameter (· ·)·		
Atom	Wyckoff-Lage	х	У	Z	$U_{iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
U1	4e	0.000000	0.37416(4)	0.250000	0.01166(17)	
01	<i>8f</i>	0.0766(9)	0.3744(6)	0.4726(11)	0.0163(16)	
O2	<i>8f</i>	0.1435(9)	0.4943(5)	0.2624(12)	0.0119(18)	
O3	<i>8f</i>	0.2496(9)	0.3849(6)	0.2585(10)	$0.0131(18)^*$	
O4	8f	0.6008(11)	0.7435(6)	0.2391(15)	0.023(2)	
N1	4e	0.000000	0.3556(9)	0.750000	0.022(4)	
H1A	8f	0.035564	0.387070	0.692019	0.027*	0.5
H1B	8f	-0.035564	0.387070	0.807981	0.027^{*}	0.5
C1	8f	0.2537(12)	0.4562(7)	0.2629(17)	0.013(2)	
C2	8f	0.3763(12)	0.4965(6)	0.2556(16)	0.008(2)	
C3	4e	0.500000	0.4579(9)	0.250000	0.015(3)	
H3	4e	0.500000	0.402055	0.250000	0.018*	
C4	8f	0.3838(13)	0.5791(7)	0.2585(17)	0.014(2)	
H4	8f	0.305493	0.607756	0.266774	0.017^{*}	
C5	4e	0.500000	0.6212(12)	0.250000	0.018(3)	
C6	4e	0.500000	0.7084(10)	0.250000	0.017(3)	
C7	8f	-0.1219(16)	0.3069(9)	0.630(2)	0.025(3)	
H7A	8f	-0.199988	0.340942	0.549916	0.037^{*}	
H7B	8f	-0.162959	0.274417	0.691449	0.037^{*}	
H7C	<i>8f</i>	-0.083729	0.272755	0.567321	0.037^{*}	

8	Anhang

	- ()					
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.0117(3)	0.0025(2)	0.0243(3)	0.000	0.0111(2)	0.000
O1	0.020(4)	0.011(3)	0.020(4)	0.001(4)	0.010(3)	0.003(4)
O2	0.005(3)	0.002(3)	0.031(5)	0.003(3)	0.010(4)	0.001(3)
O4	0.013(4)	0.018(5)	0.042(7)	-0.015(4)	0.014(4)	-0.006(4)
N1	0.017(7)	0.017(8)	0.037(10)	0.000	0.015(7)	0.000
C1	0.010(5)	0.003(4)	0.028(7)	-0.001(3)	0.010(5)	0.000(4)
C2	0.008(4)	0.000(4)	0.018(5)	0.000(3)	0.007(4)	0.003(4)
C3	0.015(7)	0.005(6)	0.024(10)	0.000	0.007(7)	0.000
C4	0.012(5)	0.006(4)	0.024(7)	-0.001(4)	0.008(5)	-0.003(4)
C5	0.019(7)	0.007(6)	0.026(9)	0.000	0.008(7)	0.000
C6	0.022(9)	0.006(6)	0.021(9)	0.000	0.009(7)	0.000
C7	0.025(7)	0.024(7)	0.030(8)	-0.008(5)	0.016(6)	-0.001(6)

Tabelle 8.13: (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] (**5**): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

Tabelle 8.14: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1-01	1.762(9)	O2–C1	1.275(13)
U1–O1 ⁱ	1.762(9)	O3–C1	1.213(15)
U1–O4 ⁱⁱ	2.457(11)	O4–C6	1.209(12)
U1–O4 ⁱⁱⁱ	2.457(11)	$N1-C7^{iv}$	1.473(17)
U1–O3	2.467(8)	N1-C7	1.473(17)
$U1-O3^{i}$	2.467(8)	C1-C2	1.429(15)
U1–O2	2.470(8)	C2-C4	1.406(15)
$U1-O2^i$	2.470(8)	C2–C3	1.418(13)
U1–C6 ⁱⁱⁱ	2.819(17)	C4-C5	1.392(16)
U1-C1	2.850(11)	C5-C6	1.48(3)
$U1-C1^i$	2.850(11)		
(i) - x, y, -	-z + 1/2; (ii) - x + 1/2,	y - 1/2, -z + 1/2;	;(iii)x - 1/2, y -
1/2, z; (iv)	-x, y, -z + 3/2; (v)x + 1/2	2, y + 1/2, z; (vi) -	-x+1, y, -z+1/2.

8 Anhan	g
---------	---

Atome	$\frac{1}{1} $ Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O1–U1–O1 ⁱ	179.8(6)	O3–U1–C1	25.1(3)
O1–U1–O4 ⁱⁱ	87.0(4)	O3 ⁱ –U1–C1	146.5(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	93.3(4)	O2–U1–C1	26.5(3)
$O1-U1-O4^{iii}$	93.3(4)	$O2^{i}$ – $U1$ – $C1$	94.9(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	87.0(4)	$C6^{iii}$ –U1–C1	119.3(2)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	50.7(4)	$O1-U1-C1^{i}$	89.7(4)
O1–U1–O3	91.1(3)	$O1^{i}$ – $U1$ – $C1^{i}$	90.2(4)
O1 ⁱ -U1-O3	88.9(3)	$O4^{ii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	94.1(3)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O3$	119.4(3)	$O4^{iii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	144.3(3)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $O3$	69.1(3)	$O3-U1-C1^{i}$	146.5(3)
$O1-U1-O3^i$	88.9(3)	$O3^{i}$ – $U1$ – $C1^{i}$	25.1(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O3^{i}$	91.1(3)	$O2-U1-C1^{i}$	94.9(3)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O3^{i}$	69.1(3)	$O2^{i}$ – $U1$ – $C1^{i}$	26.5(3)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $O3^{i}$	119.4(3)	$C6^{iii}$ – $U1$ – $C1^i$	119.3(2)
$O3-U1-O3^i$	171.5(5)	$C1-U1-C1^{i}$	121.4(5)
O1–U1–O2	89.1(4)	C1-O2-U1	93.6(6)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2$	90.7(4)	C1-O3-U1	95.4(7)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O2$	170.1(3)	$C6-O4-U1^{v}$	94.3(9)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $O2$	120.6(3)	$C7^{iv}$ –N1–C7	111.5(16)
O3–U1–O2	51.6(3)	O3-C1-O2	119.4(10)
$O3^{i}$ – $U1$ – $O2$	120.0(3)	O3-C1-C2	119.8(10)
$O1-U1-O2^i$	90.7(4)	O2–C1–C2	120.7(10)
$O1^i$ – $U1$ – $O2^i$	89.1(4)	O3C1U1	59.5(6)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O2^{i}$	120.6(3)	O2–C1–U1	59.9(6)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $O2^{i}$	170.1(3)	C2C1U1	175.6(9)
$O3-U1-O2^i$	120.0(3)	C4-C2-C3	115.0(11)
$O3^i$ – $U1$ – $O2^i$	51.6(3)	C4-C2-C1	121.3(10)
$O2-U1-O2^i$	68.4(4)	C3-C2-C1	123.7(10)
$O1-U1-C6^{iii}$	90.1(3)	$C2-C3-C2^{vi}$	124.8(14)
O1 ⁱ -U1-C6 ⁱⁱⁱ	90.1(3)	C5-C4-C2	123.4(12)
	Fortsetzung	g auf der nächsten Seit	e

Tabelle 8.15: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

8 Anhar	ıg
---------	----

$\begin{array}{cccc} (2) & C4^{vi}-C5-C4 \\ (2) & C4^{vi}-C5-C6 \\ (2) & C4-C5-C6 \\ (2) & O4-C6-O4^{vi} \\ .8) & O4-C6-C5 \end{array}$	118.2(18) $120.9(9)$ $120.7(17)$ $119.6(9)$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$120.9(9) \\ 120.9(9) \\ 120.7(17) \\ 119.6(9)$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$120.9(9) \\ 120.7(17) \\ 119.6(9)$
$\begin{array}{ll} (2) & O4-C6-O4^{vi} \\ (.8) & O4-C6-C5 \end{array}$	120.7(17) 119.6(9)
(a) O4–C6–C5	110.6(0)
	110.0(J)
$O4^{vi}-C6-C5$	119.6(9)
(4) $O4-C6-U1^{v}$	60.4(9)
(4) $O4^{vi}$ -C6-U1 ^v	60.4(9)
(3) $C5-C6-U1^{v}$	180.0
(3)	
	$\begin{array}{cccc} (4) & 04^{-1}-0-0&-0&-0&-0&-0&-0&-0&-0&-0&-0&-0&-0&-0$

Tabelle 8.15: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.



Abbildung 8.43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5). entlang der kristallographischen *c*-Achse. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).



Abbildung 8.44: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus den Synthesen von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ mit H₃-NH₂=BTC bzw. [KH₂-*dF*-BTC] (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5) dargestellt.



Abbildung 8.45: DSC/TG-Analyse von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)]$ (5).



Abbildung 8.46: DSC/TG-Analyse von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)]$ (6).

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7)

Tabelle 8.16: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7): Details zur Einkristallstrukturanalyse. Summenformel $C_{11}H_{11}NO_8U$ (+ LM) Kristallform/ -größe (mm) $Plättchen/0,2 \ge 0,2 \ge 0,01$ Molare Masse (g/mol) 523,24 Raumgruppe (Nr.), Z P63/mmc (194), 2 Messgerät Bruker D8 Venture 100 Messtemperatur (K) Wellenlänge (Å) 0,71073 a (Å) Gitterparameter: 9,8833(4)*b* (Å) 13,4312(11)Zellvolumen (Å³) 1136, 19(13)Dichte_{ber.} (g/cm^3) 1,395 Absorptionskoeffizient (mm⁻¹) 7,16 Absorptionskorrekturmethode Multiscan Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°) 2,4/28,5Indexparameter

8 Anhang

	$ m h_{min/max}$	-13/13
	$k_{\min/\max}$	-13/13
	$l_{\min/\max}$	-17/17
F(000)		426
Zahl der Reflexe		
	gemessen	24280
	unabhängig	585
	beobachtet	565
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0611
	R_1 (beob./ alle Daten)	0,0369/0,0398
	wR_2 (beob./ alle Daten)	0,1016/0,1027
	GooF (beob./ alle Daten)	$1,\!363/1,\!363$
Anzahl der Parameter		26
Anzahl der Restraints		0
$\Delta ho_{ m min/max}~(10^{-6}~{ m e/pm^{-3}})$		-7,49/7,79

Tabelle 8.17: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$
U1	2d	0.333333	0.666667	0.750000	0.0223(3)
O1	4f	0.333333	0.666667	0.6204(10)	0.043(3)
O2	12j	0.3140(6)	0.9050(7)	0.750000	0.0382(16)
C1	6h	0.1691(6)	0.8309(6)	0.750000	0.034(3)
C2	6h	0.0812(6)	0.9188(6)	0.750000	0.034(3)
C3	6h	0.1638(12)	1.0819(6)	0.750000	0.035(3)
H3	6h	0.274748	$1,\!137,\!374$	0.750000	0.042^{*}

Tabelle 8.18: (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] · x LM (7): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

	-					
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.0088(3)	0.0088(3)	0.0493(5)	0.00442(13)	0.000	0.000
O1	0.036(4)	0.036(4)	0.057(7)	0.018(2)	0.000	0.000
O2	0.010(2)	0.013(2)	0.092(5)	0.006(2)	0.000	0.000
C1	0.016(4)	0.016(4)	0.074(8)	0.012(4)	0.000	0.000
C2	0.020(4)	0.020(4)	0.071(8)	0.018(4)	0.000	0.000
C3	0.006(4)	0.020(4)	0.074(9)	0.003(2)	0.000	0.000

Tabelle 8.19: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge $(Å)$	
U1-01	1.740(14)	U1–C1 ^{vi}	2.811(10)	
$U1-O1^i$	1.740(14)	$U1-C1^{iii}$	2.811(10)	
$U1-O2^{ii}$	2.457(6)	U1C1	2.811(10)	
$U1-O2^{iii}$	2.457(6)	O2–C1	1.240(7)	
$U1-O2^{iv}$	2.457(6)	C1–C2	1.506(13)	
$U1-O2^v$	2.457(6)	C2–C3	1.396(6)	
$U1-O2^{vi}$	2.457(6)	$C2-C3^{vii}$	1.396(6)	
U1–O2	2.457(6)			
(i) $x, y, -z + 3/2$; (ii) $-y + 1, -x + 1, z$; (iii) $-y + 1, x - y + 1, z$; (iv)				
-x + y, y, z;(v) $x, x - y + 1, z;$ (vi) $-x + y, -x + 1, z;$ (vii) $-x + y - 1, -x + y$				
1, z; (viii) - z	y + 1, x - y + 2, z.			

Tabelle 8.20: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)	
O1–U1–O1 ⁱ	180.0	O2 ^v -U1-C1 ^{vi}	93.86(12)	
$O1-U1-O2^{ii}$	90.000(2)	$O2^{vi}$ – $U1$ – $C1^{vi}$	26.14(12)	
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{ii}$	90.001(3)	$O2-U1-C1^{vi}$	93.86(12)	
$O1-U1-O2^{iii}$	90.000(4)	$O1-U1-C1^{iii}$	90.000(5)	
Fortsetzung auf der nächsten Seite				

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O1 ⁱ –U1–O2 ⁱⁱⁱ	90.000(5)	O1 ⁱ –U1–C1 ⁱⁱⁱ	89.999(5)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{iii}$	67.7(2)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	93.86(12)
$O1-U1-O2^{iv}$	90.000(5)	$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	26.14(12)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	90.000(5)	$O2^{iv}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	146.14(12)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	120.000(1)	$O2^v$ -U1-C1 ⁱⁱⁱ	26.14(12)
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	172.3(2)	$O2^{vi}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	93.86(12)
O1–U1–O2 ^v	90.000(2)	O2–U1–C1 ⁱⁱⁱ	146.14(12)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{v}$	89.999(2)	$C1^{vi}\!-\!U1\!-\!C1^{iii}$	120.0
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{v}$	120.000(1)	O1–U1–C1	90.000(1)
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{v}$	52.3(2)	O1 ⁱ –U1–C1	90.002(1)
$O2^{iv}$ – $U1$ – $O2^{v}$	120.000(1)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1$	26.14(12)
$O1-U1-O2^{vi}$	90.000(3)	$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1$	93.86(12)
O1 ⁱ –U1–O2 ^{vi}	89.999(3)	$O2^{iv}$ –U1–C1	93.86(12)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{vi}$	172.3(2)	O2v-U1-C1	146.14(12)
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{vi}$	120.0	O2 ^{vi} –U1–C1	146.14(12)
$O2^{iv}$ – $U1$ – $O2^{vi}$	52.3(2)	O2–U1–C1	26.14(12)
O2 ^v –U1–O2 ^{vi}	67.7(2)	$C1^{vi}$ – $U1$ – $C1$	119.999(1)
O1–U1–O2	90.000(1)	C1 ⁱⁱⁱ –U1–C1	119.999(1)
O1 ⁱ –U1–O2	90.001(1)	C1-O2-U1	93.1(5)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2$	52.3(2)	$O2^{ii}$ -C1-O2	121.6(10)
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2$	120.000(3)	$O2^{ii}$ -C1-C2	119.2(5)
$O2^{iv}$ – $U1$ – $O2$	67.7(2)	O2-C1-C2	119.2(5)
O2 ^v -U1-O2	172.3(2)	$O2^{ii}$ -C1-U1	60.8(5)
O2 ^{vi} –U1–O2	120.000(3)	O2-C1-U1	60.8(5)
O1–U1–C1 ^{vi}	90.000(6)	C2-C1-U1	180.0(3)
O1 ⁱ –U1–C1 ^{vi}	89.999(5)	$C3-C2-C3^{vii}$	120.9(11)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1^{vi}$	146.14(12)	C3-C2-C1	119.6(6)
$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1^{vi}$	146.14(12)	$C3^{vii}$ – $C2$ – $C1$	119.6(6)
$O2^{iv}$ – $U1$ – $C1^{vi}$	26.14(12)	$C2^{viii}$ – $C3$ – $C2$	119.1(11)

Tabelle 8.20: (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] · x LM (7): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang
0	Annang

Tabelle 8.20: (CH₃)₂NH₂[UO₂(BTC)] · x LM (7): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
(i) $x, y, -z +$	3/2; (ii) $-y + 1, -x +$	-1, z; (iii)	-y + 1, x - y + 1, z; (iv)
-x+y, y, z; (v) $x, x - y + 1, z;$ (vi) -	-x + y, -x +	1, z; (vii) - x + y - 1, -x +
1, z; (viii)-y +	1, x - y + 2, z.		



Abbildung 8.47: Darstellung der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BTC)] \cdot x LM$ (7) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (links) und entlang der kristallographischen *b*-Achse (rechts). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), N (blau), H (grau)..

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM (8)$

Tabelle 8.21: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(n_1)_2NH_2]UO_2(n_2)$	nF-BTC)] · x LM (8): Details	s zur Einkristallstrukturana-
Summenformel		$C_{11}H_{10}O_8FNU$ (+ LM)
Kristallform/ -größe (mm)		Plättchen/ $0,2 \ge 0,2 \ge 0,02$
Molare Masse (g/mol)		541,23
Raumgruppe (Nr.), Z		P63/mmc (194), 2
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	9,9212(3)
	b (Å)	13,4446(8)
Zellvolumen (Å ³)		1146,06(10)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		1,429
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})		7,11
$\ \ Absorptions korrekturmethode$		Multiscan
Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		2,4/34,4
Indexparameter		
	$h_{\min/\max}$	-15/15
	$k_{\min/max}$	-12/15
	$l_{min/max}$	-21/21
F(000)		438
Zahl der Reflexe		
	gemessen	36642
	unabhängig	955
	beobachtet	765
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0930
	R_1 (beob./ alle Daten)	$0,\!0430/0,\!0547$
	wR_2 (beob./ alle Daten)	0,0992/0,1037
	GooF (beob./ alle Daten)	1,126/1,126
Anzahl der Parameter		29

Anzahl der Restraints	0
$\Delta ho_{ m min/max} (10^{-6} { m e/pm^{-3}})$	-2,59/3,22

Tabelle 8.22: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
U1	2d	0.333333	0.666667	0.250000	0.02904(19)	
F1	6h	-0.1583(9)	0.1583(9)	0.250000	0.070(8)	0.3333
01	4f	0.333333	0.666667	0.1266(12)	0.062(3)	
O2	12j	0.3140(5)	0.4092(5)	0.250000	0.0478(15)	
C1	6h	0.1686(5)	0.3372(10)	0.250000	0.039(2)	
C2	6h	0.0816(4)	0.1631(8)	0.250000	0.037(2)	
C3	6h	-0.0811(4)	0.0811(4)	0.250000	0.041(3)	

Tabelle 8.23: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.01054(15)	0.01054(15)	0.0661(4)	0.00527(8)	0.000	0.000
F1	0.019(5)	0.019(5)	0.18(3)	0.013(6)	0.000	0.000
O1	0.031(3)	0.031(3)	0.122(10)	0.0156(14)	0.000	0.000
O2	0.0107(16)	0.0154(17)	0.115(5)	0.0050(13)	0.000	0.000
C1	0.014(2)	0.014(3)	0.089(7)	0.0072(15)	0.000	0.000
C2	0.014(2)	0.009(3)	0.085(7)	0.0045(14)	0.000	0.000
C3	0.014(2)	0.014(2)	0.100(8)	0.011(3)	0.000	0.000

Tabelle 8.24: (CH₃)₂NH₂[UO₂(mF-BTC)] · x LM (8): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)		
U1–O1 ⁱ	1.659(15)	U1–C1 ^{iv}	2.831(8)		
U101	1.659(15)	U1–C1	2.831(8)		
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1–O2 ⁱⁱ	2.464(4)	U1–C1 ⁱ	2.831(8)
$U1-O2^{i}$	2.464(4)	F1-C3	1.326(17)
U1–O2 ⁱⁱⁱ	2.464(4)	O2–C1	1.249(5)
$U1-O2^{iv}$	2.464(4)	C1-C2	1.496(10)
U1–O2 ^v	2.464(4)	C2–C3	1.398(5)
U1-O2	2.464(4)	$C2-C3^{vi}$	1.398(5)
(i) - x + y, -	-x+1, -z+1/2; (ii) $x, x-y$	+1, -z + 1/2; (iii)	-x+y, y, z; (iv)
-y + 1, x -	y + 1, z; (v) $-y + 1, -x +$	-z + 1/2; (vi) $-x$	+y, -x, -z + 1/2;
(vii) $-y, x$	-y, z.		

Tabelle 8.24: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8): Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Tabelle 8.25: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O1 ⁱ –U1–O1	180.0	O2v-U1-C1 ^{iv}	26.13(9)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{ii}$	90.0	$O2-U1-C1^{iv}$	93.87(9)
$O1-U1-O2^{ii}$	90.0	O1 ⁱ –U1–C1	89.999(2)
$O1^i$ – $U1$ – $O2^i$	90.001(1)	O1–U1–C1	90.000(2)
$O1-U1-O2^i$	90.000(1)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1$	146.13(9)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{i}$	52.25(18)	$O2^{i}$ – $U1$ – $C1$	93.87(9)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{iii}$	90.000(2)	O2 ⁱⁱⁱ –U1–C1	26.13(9)
$O1-U1-O2^{iii}$	90.000(2)	$O2^{iv}$ –U1–C1	146.13(9)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{iii}$	120.000(1)	O2v–U1–C1	93.87(9)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O2^{iii}$	67.75(18)	O2–U1–C1	26.13(9)
$O1^i\!\!-\!\!U1\!\!-\!\!O2^{iv}$	90.000(3)	$C1^{iv}$ – $U1$ – $C1$	120.0
$O1-U1-O2^{iv}$	90.000(2)	$O1^i$ – $U1$ – $C1^i$	90.001(1)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	67.75(18)	$O1-U1-C1^{i}$	90.000(1)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	120.000(1)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	26.13(9)
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	172.25(18)	$O2^{i}$ – $U1$ – $C1^{i}$	26.13(9)
$O1^{i}-U1-O2^{v}$	89.999(2)	$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	93.87(9)
	Fortsetzung a	uf der nächsten Seite	

8 Anhan	g
---------	---

Winkel (°)	Atome	Winkel (°)	Atome
93.87(9)	O2 ^{iv} -U1-C1 ⁱ	90.000(2)	O1–U1–O2 ^v
146.13(9)	$O2^v$ – $U1$ – $C1^i$	120.000(1)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{v}$
146.13(9)	$O2-U1-C1^{i}$	172.25(18)	$O2^{i}-U1-O2^{v}$
120.0	$C1^{iv}$ – $U1$ – $C1^{i}$	120.0	$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{v}$
120.0	$C1-U1-C1^{i}$	52.25(18)	$O2^{iv}$ – $U1$ – $O2^{v}$
93.6(4)	C1-O2-U1	89.999(1)	O1 ⁱ –U1–O2
120.6(8)	$O2-C1-O2^{iii}$	90.000(1)	O1–U1–O2
119.7(4)	O2-C1-C2	172.25(18)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2$
119.7(4)	$O2^{iii}$ – $C1$ – $C2$	120.0	$O2^{i}-U1-O2$
60.3(4)	O2-C1-U1	52.25(18)	$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2$
60.3(4)	$O2^{iii}$ -C1-U1	120.000(1)	O2 ^{iv} –U1–O2
180.0	C2-C1-U1	67.75(18)	O2 ^v -U1-O2
119.5(8)	$C3-C2-C3^{vi}$	89.999(3)	O1 ⁱ –U1–C1 ^{iv}
120.3(4)	C3-C2-C1	90.000(3)	$O1-U1-C1^{iv}$
120.3(4)	$C3^{vi}$ – $C2$ – $C1$	93.87(9)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1^{iv}$
119.7(4)	$F1-C3-C2^{vii}$	146.13(9)	$O2^{i}$ – $U1$ – $C1^{iv}$
119.7(4)	F1-C3-C2	146.13(9)	$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1^{iv}$
120.5(8)	$C2^{vii}$ – $C3$ – $C2$	26.13(9)	$O2^{iv}$ – $U1$ – $C1^{iv}$
180.0	$O2^{iii}$ -C1-C2-C3 ^{vi}	0.0	$U1-O2-C1-O2^{iii}$
180.0	$C3^{vi}$ -C2-C3-F1	180.0	U1-O2-C1-C2
0.0	C1-C2-C3-F1	180.0	O2-C1-C2-C3
0.0	$C3^{vi}\!-\!C2\!-\!C3\!-\!C2^{vii}$	0.0	$O2^{iii}$ -C1-C2-C3
180.0	$C1-C2-C3-C2^{vii}$	0.0	$O2-C1-C2-C3^{vi}$
, ,	$\frac{C1-C2-C3-C2^{vii}}{+1, -z+1/2; (iii) -x+y},$ -z+1/2; (vi)-x+y, -x,	0.0 + 1/2; (ii) x, x - y (v) -y + 1, -x + 1,	$\frac{\text{O2-C1-C2-C3^{vi}}}{(i)-x+y, -x+1, -z} \\ -y+1, x-y+1, z; \\ (\text{vii}) -y, x-y, z.$

Tabelle 8.25: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(mF-BTC)] \cdot x LM$ (8): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2\text{-}BTC)] \cdot x \text{ LM } (9)$

Tabelle 8.26: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(2)]$	$\mathrm{NH}_2\text{-}\mathrm{BTC})] \cdot \mathrm{x} \mathrm{LM} (9)$: Det	tails zur Einkristallstruktur-
Summenformel		$C_{11}H_{12}N_2O_8U$ (+ LM)
Kristallform/ -größe (mm)		Plättchen/0,15 x 0,15 x 0,01
Molare Masse (g/mol)		538,25
Raumgruppe (Nr.), Z		P63/mmc (194), 2
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	9,9146(2)
	b (Å)	13,5422(6)
Zellvolumen (Å ³)		1152,84(6)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		1,406
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})		7,06
Absorptionskorrekturmethode		Multiscan
Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		2,4/27,9
Indexparameter		
	${ m h_{min/max}}$	-13/13
	$k_{\min/max}$	-12/13
	$l_{min/max}$	-17/17
F(000)		426
Zahl der Reflexe		
	gemessen	24280
	unabhängig	585
	beobachtet	565
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0575
	R_1 (beob./ alle Daten)	0,0369/0,0398
	wR_2 (beob./ alle Daten)	0,1016/0,1027
	GooF (beob./ alle Daten)	1,363/1,363
Anzahl der Parameter		26

Anzahl der Restraints	0
$\Delta ho_{ m min/max} \ (10^{-6} \ { m e/pm^{-3}})$	-1,68/2,00

Tabelle 8.27: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM (9)$: Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
U1	2d	0.333333	0.666667	0.250000	0.0259(3)	
01	4f	0.333333	0.666667	0.3802(11)	0.049(3)	
O2	12j	0.3136(7)	0.4095(8)	0.250000	0.045(2)	
N1	6h	-0.160(3)	0.160(3)	0.250000	0.08(2)	0.3333
C1	6h	0.1689(7)	0.3377(14)	0.250000	0.038(3)	
C2	6h	0.0820(7)	0.1640(14)	0.250000	0.035(3)	
C3	6h	-0.0818(8)	0.0818(8)	0.250000	0.039(3)	

Tabelle 8.28:
$$(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM$$

Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

хLM	(9):	Anisotrope	thermische
2)			

		• •				
Atom	U ¹¹	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.0173(3)	0.0173(3)	0.0430(5)	0.00867(16)	0.000	0.000
O1	0.050(5)	0.050(5)	0.047(7)	0.025(3)	0.000	0.000
O2	0.018(3)	0.017(3)	0.099(6)	0.007(2)	0.000	0.000
N1	0.022(13)	0.022(13)	0.17(6)	-0.005(17)	0.000	0.000
C1	0.021(4)	0.022(6)	0.070(9)	0.011(3)	0.000	0.000
C2	0.023(4)	0.019(6)	0.063(8)	0.010(3)	0.000	0.000
C3	0.022(4)	0.022(4)	0.068(9)	0.007(5)	0.000	0.000

Tabelle 8.29: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM (9)$: Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1-01	1.763(15)	U1–C1 ⁱⁱⁱ	2.824(12)
U1–O1 ⁱ	1.763(15)	$U1-C1^v$	2.824(12)
	Fortsetzung au	uf der nächsten Seit	e

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1-O2	2.458(7)	U1C1	2.824(12)
$U1-O2^{ii}$	2.458(7)	O2–C1	1.242(8)
$U1-O2^{iii}$	2.458(7)	N1–C3	1.34(4)
$U1-O2^{iv}$	2.458(7)	C1-C2	1.492(16)
$U1-O2^v$	2.458(7)	C2–C3	1.406(8)
$U1-O2^{vi}$	2.458(7)	$C2-C3^{vii}$	1.406(8)
(i) $x, y, -z$	z + 1/2; (ii) $x, x - y + 1$,z; (iii) $-x +$	+ $y, -x + 1, z;$ (iv)
-x + y, y, z	z;(v) -y + 1, x - y + 1, z;	(vi) $-y + 1, -y + 1,$	-x + 1, z; (vii) - x +
y, -x, z; (vi	iii)-y, x-y, z.		

Tabelle 8.29: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM$ (9): Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Tabelle 8.30: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(NH_2-BTC)] \cdot x LM$ (9): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O1–U1–O1 ⁱ	180.0	$O2^v$ – $U1$ – $C1^{iii}$	93.96(14)
O1–U1–O2	90.000(1)	$O2^{vi}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	146.04(14)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2$	89.999(1)	O1–U1–C1 ^v	90.000(4)
$O1-U1-O2^{ii}$	90.0	$O1^{i}$ – $U1$ – $C1^{v}$	89.999(4)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{ii}$	90.001(1)	$O2-U1-C1^{v}$	93.96(14)
$O2-U1-O2^{ii}$	172.1(3)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1^v$	93.96(14)
$O1-U1-O2^{iii}$	90.000(2)	$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1^v$	146.04(14)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{iii}$	90.001(2)	$O2^{iv}$ – $U1$ – $C1^{v}$	146.04(14)
$O2-U1-O2^{iii}$	120.000(2)	$O2^v$ – $U1$ – $C1^v$	26.04(14)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{iii}$	52.1(3)	$O2^{vi}$ – $U1$ – $C1^{v}$	26.04(14)
$O1-U1-O2^{iv}$	90.000(3)	$C1^{iii}$ – $U1$ – $C1^v$	120.000(1)
$O1^i\!\!-\!\!U1\!\!-\!\!O2^{iv}$	90.000(2)	O1–U1–C1	90.000(3)
$O2-U1-O2^{iv}$	52.1(3)	O1 ⁱ -U1-C1	89.999(2)
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	120.000(1)	O2–U1–C1	26.04(14)
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{iv}$	67.9(3)	$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1$	146.04(14)
O1–U1–O2 ^v	90.000(3)	$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1$	93.96(14)
	Fortsetzung	g auf der nächsten Seite	

8	Anhang	5

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)	
O1 ⁱ –U1–O2 ^v	90.000(3)	O2 ^{iv} -U1-C1	26.04(14)	
$O2-U1-O2^{v}$	120.000(1)	$O2^{v}$ –U1–C1	146.04(14)	
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{v}$	67.9(3)	$O2^{vi}$ –U1–C1	93.96(14)	
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{v}$	120.000(1)	$C1^{iii}$ – $U1$ – $C1$	120.000(1)	
$O2^{iv}$ – $U1$ – $O2^{v}$	172.1(3)	$C1^v$ – $U1$ – $C1$	120.0	
$O1-U1-O2^{vi}$	90.000(2)	C1-O2-U1	93.7(6)	
$O1^i$ – $U1$ – $O2^{vi}$	89.999(2)	$O2^{iv}$ – $C1$ – $O2$	120.6(12)	
$O2-U1-O2^{vi}$	67.9(3)	$O2^{iv}$ – $C1$ – $C2$	119.7(6)	
$O2^{ii}$ – $U1$ – $O2^{vi}$	120.000(1)	O2-C1-C2	119.7(6)	
$O2^{iii}$ – $U1$ – $O2^{vi}$	172.1(3)	$O2^{iv}$ $C1$ $U1$	60.3(6)	
$O2^{iv}$ – $U1$ – $O2^{vi}$	120.0	O2-C1-U1	60.3(6)	
$O2^v$ – $U1$ – $O2^{vi}$	52.1(3)	C2C1U1	180.0	
$O1-U1-C1^{iii}$	90.000(1)	$C3-C2-C3^{vii}$	119.8(14)	
$O1^{i}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	90.002(1)	C3-C2-C1	120.1(7)	
$O2-U1-C1^{iii}$	146.04(14)	$C3^{vii}$ – $C2$ – $C1$	120.1(7)	
$O2^{ii}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	26.04(14)	$N1-C3-C2^{viii}$	119.9(7)	
$O2^{iii}$ – $U1$ – $C1^{iii}$	26.04(14)	N1-C3-C2	119.9(7)	
$O2^{iv}\!\!-\!\!U1\!\!-\!\!C1^{iii}$	93.96(14)	$C2^{viii}$ – $C3$ – $C2$	120.2(14)	
(i) $x, y, -z + 1/$	2; (ii) $x, x - y$ -	+ 1, z; (iii) $-x + y, -x$	+ 1, z; (iv)	
-x + y, y, z; (v)	-x + y, y, z;(v) $-y + 1, x - y + 1, z;$ (vi) $-y + 1, -x + 1, z;$ (vii) $-x + 1, z;$			
y, -x, z; (viii) - y, x - y, z.				

Tabelle 8.30: (CH₃)₂NH₂[UO₂(NH₂-BTC)] \cdot x LM (9): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.





Abbildung 8.48: Cs⁺-Adsorptionsisotherme von Verbindung **9**. Der Wendepunkt liegt bei 50 % der Ionenaustauschkapazität (IEC). Dies entspricht einer IEC von etwa 5 μ mol Cs⁺-Ionen in 2 ml einer Lösung, die ca. 10 mg der Verbindung **9** (10,5 μ mol) enthält.

$(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10)

$O_2(CF_3-BTC)]$ (10): Details	zur Einkristallstrukturana-
	$C_{10}H_{2}F_{3}O_{10}U_{2}$
	Quader/ $0.3\ge0.2\ge0.05$
	815,17
	Pnnm (58), 4
	Bruker D8 Venture
	100
	0,71073
a (Å)	16,2808(10)
b (Å)	9,5780(6)
c (Å)	10,0683(7)
	1570,03(18)
	3,013
	D ₂ (CF ₃ -BTC)] (10): Details <i>a</i> (Å) <i>b</i> (Å) <i>c</i> (Å)

Absorptionskoeffizient (mm^{-1})		15,56
Absorptionskorrekturmethode		Multiscan
Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		2,4/31,5
Indexparameter		
	$h_{\min/\max}$	-23/23
	$k_{\min/\max}$	-14/14
	$l_{min/max}$	-14/14
F(000)		1260
Zahl der Reflexe		
	gemessen	44009
	unabhängig	2749
	beobachtet	2418
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0545
	R_1 (beob./ alle Daten)	0,0463/0,0538
	wR_2 (beob./ alle Daten)	0,1205/0,1240
	GooF (beob./ alle Daten)	$1,\!179/1,\!179$
Anzahl der Parameter		143
Anzahl der Restraints		0
$\Delta \rho_{\rm min/max}~(10^{\text{-}6}~{\rm e/pm^{\text{-}3}})$		-7,64/6,78

Tabelle 8.32: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter[Å²].

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
U1	4g	0.63940(2)	0.16471(4)	0.500000	0.01012(11)	
U2	$\mathscr{D}b$	0.500000	0.500000	0.000000	0.02738(18)	
F1	4g	0.9227(4)	0.6029(9)	0.500000	0.0243(17)	
F2	8h	0.8628(3)	0.4348(6)	0.3922(6)	0.0225(11)	
01	4g	0.6821(6)	0.3342(10)	0.500000	0.0221(18)	
O2	4g	0.5976(6)	-0.0041(9)	0.500000	0.0193(17)	
O3	8h	0.7443(4)	0.5784(7)	0.8543(6)	0.0165(11)	
	Fo	ortsetzung au	f der nächster	n Seite		

8	Anhang
---	--------

				0150 /	eq []	0000-00-0
Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
04	8h	0.8498(4)	0.6774(7)	0.7570(6)	0.0189(12)	
O5	8h	0.4861(3)	0.7441(8)	0.3927(6)	0.0200(13)	
O6	4g	0.5506(8)	0.6622(10)	0.000000	0.039(3)	
07	8h	0.3759(9)	0.6033(16)	0.0923(18)	0.032(4)	0.5
08	8h	0.5845(13)	0.4356(17)	0.1736(18)	0.043(5)	0.5
C1	8h	0.7786(5)	0.6226(8)	0.7511(8)	0.0128(13)	
C2	8h	0.7352(4)	0.6247(8)	0.6197(8)	0.0123(13)	
C3	4g	0.7744(6)	0.5956(12)	0.500000	0.0117(18)	
C4	8h	0.6126(7)	0.6855(12)	0.500000	0.0124(19)	
C5	8h	0.6535(4)	0.6686(9)	0.6194(8)	0.0126(13)	
H5	8h	0.626065	0.686942	0.700882	0.015^*	
C6	4g	0.5241(7)	0.7275(12)	0.500000	0.0136(19)	
C7	4g	0.8569(7)	0.5196(13)	0.500000	0.016(2)	

Tabelle 8.32: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{iso*/eq} [Å²] – Fortsetzung.

Tabelle 8.33:	$(\mathrm{UO}_2(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_n)_{1/2}[\mathrm{UO}_2(\mathrm{CF}_3\text{-}\mathrm{B}_1\mathrm{TC})]$
	Auglophungsparameter Uii $(\text{\AA}2)$

	Ausien	kungsparamet	$er = 0.5 (A^{-}).$			
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.00758(17)	0.01206(17)	0.01072(17)	-0.00039(14)	0.000	0.000
U2	0.0211(3)	0.0157(3)	0.0454(4)	-0.0017(3)	0.000	0.000
F1	0.007(3)	0.034(4)	0.032(4)	-0.002(3)	0.000	0.000
F2	0.021(3)	0.025(3)	0.021(3)	0.009(2)	0.002(2)	-0.003(2)
01	0.022(4)	0.016(4)	0.028(5)	-0.004(4)	0.000	0.000
O2	0.019(4)	0.014(4)	0.025(4)	-0.001(3)	0.000	0.000
O3	0.012(2)	0.026(3)	0.011(2)	-0.001(2)	0.000(2)	0.001(2)
O4	0.011(2)	0.030(3)	0.016(3)	-0.005(2)	-0.001(2)	0.000(3)
O5	0.007(2)	0.037(4)	0.016(3)	0.003(2)	-0.001(2)	-0.006(3)
O6	0.034(6)	0.010(4)	0.073(9)	-0.009(4)	0.000	0.000
07	0.025(7)	0.025(7)	0.047(9)	-0.004(6)	0.027(7)	0.007(7)
		Fortsetz	ung auf der na	ächsten Seite		

(10):

Anisotrope

thermische

8	Anhang

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
08	0.073(13)	0.026(8)	0.031(8)	0.022(8)	-0.025(9)	-0.008(7)
C1	0.012(3)	0.014(3)	0.012(3)	0.002(3)	-0.002(3)	0.000(3)
C2	0.007(3)	0.016(3)	0.013(3)	-0.002(2)	-0.005(2)	0.002(3)
C3	0.008(4)	0.018(5)	0.009(4)	0.002(4)	0.000	0.000
C4	0.007(4)	0.014(5)	0.016(5)	-0.002(4)	0.000	0.000
C5	0.007(3)	0.016(3)	0.015(3)	-0.002(3)	0.001(2)	-0.002(3)
C6	0.013(5)	0.010(4)	0.017(5)	-0.002(4)	0.000	0.000
C7	0.008(4)	0.020(5)	0.020(5)	0.000(4)	0.000	0.000

Tabelle 8.33: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

Tabelle 8.34: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)			
U1–O2	1.754(9)	$U2-O7^{iii}$	2.433(14)			
U1–O1	1.766(9)	$U2-O7^{vi}$	2.433(14)			
$U1-O4^{i}$	2.456(6)	$U2-O7^{v}$	2.433(14)			
$U1-O4^{ii}$	2.456(6)	U2–O7	2.434(14)			
$U1-O5^{iii}$	2.470(6)	F1-C7	1.336(14)			
$U1-O5^{iv}$	2.470(6)	F2-C7	1.359(9)			
$U1-O3^{i}$	2.533(6)	O3–C1	1.253(10)			
U1–O3 ⁱⁱ	2.533(6)	O4–C1	1.274(9)			
$U1-C6^{iv}$	2.856(12)	O5–C6	1.255(8)			
$U1-C1^{i}$	2.868(8)	C1-C2	1.500(11)			
$U1-C1^{ii}$	2.868(8)	C2–C3	1.392(10)			
U2-O6	1.758(10)	C2-C5	1.395(10)			
$U2-O6^{v}$	1.758(10)	C3–C7	1.528(15)			
U2-O8	2.308(16)	$C4-C5^{vii}$	1.384(9)			
$U2-O8^{v}$	2.308(16)	C4-C5	1.384(9)			
$U2-O8^{vi}$	2.308(16)	C4-C6	1.496(16)			
U2–O8 ⁱⁱⁱ	2.308(16)					
	Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Tabelle 8.34: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
(i) $-x + 3$	/2, y - 1/2, -z + 3/2; (ii) $-x$	+3/2, y-1/	2, z - 1/2; (iii) $-x +$
1, -y + 1, z	z; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1;$ (v) $-x+1, -y$	+1, -z; (vi) $x, y, -z;$
(vii) $x, y,$	-z + 1; (viii) $-x + 3/2, y + 1$	/2, -z + 3/2	

Tabelle 8.35: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O2–U1–O1	179.7(4)	$O6-U2-O6^{v}$	180.0
$O2-U1-O4^{i}$	94.22(16)	O6–U2–O8	87.5(5)
$O1-U1-O4^{i}$	85.76(16)	O6 ^v -U2-O8	92.4(5)
$O2-U1-O4^{ii}$	94.22(16)	$O6-U2-O8^{v}$	92.5(5)
$O1-U1-O4^{ii}$	85.76(16)	$O6^{v}-U2-O8^{v}$	87.6(5)
$O4^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	170.0(3)	$O6-U2-O8^{vi}$	87.6(5)
$O2-U1-O5^{iii}$	90.3(3)	$O6^v$ -U2-O8 vi	92.4(5)
$O1–U1–O5^{iii}$	90.0(3)	$O6-U2-O8^{iii}$	92.4(5)
$O4^{i}$ – $U1$ – $O5^{iii}$	118.5(2)	$O6^v$ – $U2$ – $O8^{iii}$	87.6(5)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O5^{iii}$	66.8(2)	$O6-U2-O7^{iii}$	88.3(5)
$O2-U1-O5^{iv}$	90.3(3)	$O6^v$ – $U2$ – $O7^{iii}$	91.7(5)
$O1–U1–O5^{iv}$	90.0(3)	$O6-U2-O7^{vi}$	91.7(5)
$O4^{i}\!-\!U1\!-\!O5^{iv}$	66.8(2)	$O6^{v}-U2-O7^{vi}$	88.3(5)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O5^{iv}$	118.5(2)	$O7^{iii}$ – $U2$ – $O7^{vi}$	180.0(4)
$O5^{iii}$ – $U1$ – $O5^{iv}$	51.9(3)	$O6-U2-O7^{v}$	88.3(5)
$O2-U1-O3^i$	89.4(3)	$O6^{v}-U2-O7^{v}$	91.7(5)
$O1-U1-O3^{i}$	90.3(3)	$O7^{iii}$ – $U2$ – $O7^{v}$	44.9(9)
$O4^{i}$ – $U1$ – $O3^{i}$	52.10(19)	$O7^{vi}$ – $U2$ – $O7^{v}$	135.1(9)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O3^{i}$	122.65(19)	O6–U2–O7	91.7(5)
$O5^{iii}$ – $U1$ – $O3^{i}$	170.54(19)	$O6^{v}-U2-O7$	88.3(5)
$O5^{iv}$ – $U1$ – $O3^{i}$	118.7(2)	$O7^{iii}$ – $U2$ – $O7$	135.1(9)
$O2-U1-O3^{ii}$	89.4(3)	O7 ^{vi} –U2–O7	44.9(9)
	Fortsetzun	g auf der nächsten Seite	

8	Anhang	5

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O1–U1–O3 ⁱⁱ	90.3(3)	O7 ^v -U2-O7	180.0
$O4^{i}$ – $U1$ – $O3^{ii}$	122.65(19)	$C1-O3-U1^{viii}$	92.2(5)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O3^{ii}$	52.10(19)	$C1-O4-U1^{viii}$	95.2(5)
$O5^{iii}$ – $U1$ – $O3^{ii}$	118.7(2)	$C6-O5-U1^{iv}$	94.4(6)
$O5^{iv}$ – $U1$ – $O3^{ii}$	170.54(19)	O3-C1-O4	120.4(7)
O3 ⁱ –U1–O3 ⁱⁱ	70.8(3)	O3-C1-C2	121.8(7)
$O2-U1-C6^{iv}$	88.4(4)	O4-C1-C2	117.7(7)
$O1-U1-C6^{iv}$	92.0(4)	O3–C1–U1 ^{viii}	62.0(4)
$O4^{i}$ – $U1$ – $C6^{iv}$	92.80(14)	O4–C1–U1 ^{viii}	58.5(4)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C6^{iv}$	92.80(14)	$C2-C1-U1^{viii}$	171.2(5)
$O5^{iii}$ – $U1$ – $C6^{iv}$	26.00(14)	C3-C2-C5	119.8(7)
$O5^{iv}$ – $U1$ – $C6^{iv}$	26.00(14)	C3-C2-C1	123.0(7)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C6^{iv}$	144.55(13)	C5-C2-C1	117.0(7)
$O3^{ii}$ – $U1$ – $C6^{iv}$	144.55(13)	C2–C3–C2 ^{vii}	119.9(10)
$O2-U1-C1^{i}$	92.9(2)	C2-C3-C7	119.9(5)
O1–U1–C1 ⁱ	86.9(2)	$C2^{vii}$ – $C3$ – $C7$	119.9(5)
$O4^{i}$ – $U1$ – $C1^{i}$	26.3(2)	$C5^{vii}$ -C4-C5	120.7(10)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	147.6(2)	$C5^{vii}$ -C4-C6	119.6(5)
$O5^{iii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	144.8(2)	C5-C4-C6	119.6(5)
$O5^{iv}-U1-C1^{i}$	93.0(2)	C4-C5-C2	119.7(8)
O3i–U1–C1i	25.9(2)	$O5-C6-O5^{vii}$	118.7(10)
$O3^{ii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	96.4(2)	O5-C6-C4	120.6(5)
$C6^{iv}$ – $U1$ – $C1^{i}$	119.01(16)	O5 ^{vii} –C6–C4	120.6(5)
$O2-U1-C1^{ii}$	92.9(2)	$O5-C6-U1^{iv}$	59.6(5)
O1–U1–C1 ⁱⁱ	86.9(2)	$O5^{vii}$ -C6-U1 ^{iv}	59.6(5)
O4 ⁱ –U1–C1 ⁱⁱ	147.6(2)	$C4-C6-U1^{iv}$	174.4(8)
O4 ⁱⁱ –U1–C1 ⁱⁱ	26.3(2)	F1-C7-F2	107.5(6)
$O5^{iii}$ – $U1$ – $C1^{ii}$	93.0(2)	$F1-C7-F2^{vii}$	107.5(6)
$O5^{iv}$ – $U1$ – $C1^{ii}$	144.8(2)	$F2-C7-F2^{vii}$	106.0(10)

Tabelle 8.35: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

Fortset	zung.				
Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)		
O3 ⁱ –U1–C1 ⁱⁱ	96.4(2)	F1-C7-C3	114.9(10)		
$O3^{ii}$ – $U1$ – $C1^{ii}$	25.9(2)	F2-C7-C3	110.3(6)		
$C6^{iv}$ – $U1$ – $C1^{ii}$	119.01(16)	$F2^{vii}$ -C7-C3	110.3(6)		
$C1^{i}$ – $U1$ – $C1^{ii}$	121.8(3)				
(i) $-x + 3/2, y -$	1/2, -z + 3/2; (ii)	-x + 3/2, y - 1/2, z - 1/2;	(iii) $-x +$		
1, -y+1, z; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1;$ (v) $-x+1, -y+1, -z;$ (vi) $x, y, -z;$					
(vii) $x, y, -z + 1$; (viii) $-x + 3/2, y$	y + 1/2, -z + 3/2.			

Tabelle 8.35: $(UO_2(H_2O)_n)_{1/2}[UO_2(CF_3-BTC)]$ (10): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11)

CF_3 -BTC)(DMA)] (11): De	tails zur Einkristallstruktur-
	$\mathrm{C_{16}H_{19}F_3N_2O_9U}$
	Quader/ $0{,}12 \times 0{,}07 \times 0{,}03$
	678,36
	$P\bar{1}$ (2), 2
	Bruker D8 Venture
	100
	0,71073
a (Å)	9,3543(5)
b (Å)	9,6099(5)
c (Å)	14,6564(7)
α (°)	100,595(2)
β (°)	99,020(2)
γ (°)	104,820 (2)
	1222,84 (11)
	1,717
	6,70
	Multiscan
	CF_3 -BTC)(DMA)] (11): De a (Å) b (Å) c (Å) α (°) β (°) γ (°)

Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		2,3/38,9
Indexparameter		
	$\rm h_{min/max}$	-16/16
	$k_{\min/max}$	-16/16
	$l_{min/max}$	-25/25
F(000)		586
Zahl der Reflexe		
	gemessen	224164
	unabhängig	13664
	beobachtet	11200
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,058
	R_1 (beob./ alle Daten)	$0,\!0351/0,\!0514$
	wR_2 (beob./ alle Daten)	0,0771/0,0819
	GooF (beob./ alle Daten)	0,104/0,104
Anzahl der Parameter		256
Anzahl der Restraints		0
$\Delta \rho_{ m min/max} \ [10^{-6} \ { m e/pm^{-3}}]$		-3,01/3,31

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{c} \mbox{Tabelle 8.37: (CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3\text{-}BTC)(DMA)] (11): Atomlagen und isotrope bzw.} \\ \mbox{Aquivalente thermische Auslenkungsparameter}(\mbox{\AA}^2). \end{array}$

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$		
U1	2i	0.07018(2)	0.29108(2)	0.30879(2)	0.01964(3)		
O1	2i	-0.0101(3)	0.4162(2)	0.37261(18)	0.0322(5)		
O2	2i	0.1474(3)	0.1650(3)	0.24336(16)	0.0275(4)		
O3	2i	0.2434(2)	0.4957(3)	0.28519(17)	0.0305(5)		
O4	2i	0.3345(4)	0.4608(3)	0.15330(17)	0.0449(7)		
O5	2i	0.7970(3)	0.9304(2)	0.16080(15)	0.0296(4)		
O6	2i	0.8442(2)	1.1053(2)	0.29483(14)	0.0213(3)		
O7	2i	0.9031(3)	0.8248(2)	0.55494(15)	0.0292(4)		
08	2i	0.7102(2)	0.6371(2)	0.55575(15)	0.0280(4)		
	Fortsetzung auf der nächsten Seite						

8	Anhang	

Atom	Wyckoff-Lage	х	У	Z	$U_{iso^*/eq}$		
O9	2i	-0.0706(3)	0.3147(3)	0.16873(18)	0.0346(5)		
F1	2i	0.3118(2)	0.7485(3)	0.15343(17)	0.0408(5)		
F2	2i	0.4943(2)	0.9394(2)	0.16042(16)	0.0333(4)		
F3	2i	0.4851(3)	0.7274(2)	0.07571(13)	0.0385(5)		
N1	2i	-0.2117(14)	0.4446(13)	0.1229(5)	0.208(7)		
C1	2i	0.3432(3)	0.5258(3)	0.23513(19)	0.0250(5)		
C2	2i	0.4844(3)	0.6500(3)	0.28537(17)	0.0186(4)		
C3	2i	0.5503(3)	0.7657(3)	0.24487(17)	0.0192(4)		
C4	2i	0.6938(3)	0.8634(3)	0.28929(17)	0.0178(4)		
C5	2i	0.7658(3)	0.8521(3)	0.37717(18)	0.0201(4)		
H5	2i	0.862029	0.919670	0.408150	0.024^*		
C6	2i	0.6972(3)	0.7420(3)	0.41981(18)	0.0204(4)		
C7	2i	0.5582(3)	0.6405(3)	0.37366(17)	0.0200(4)		
H7	2i	0.513000	0.564235	0.402305	0.024^{*}		
C8	2i	0.4615(3)	0.7931(3)	0.1585(2)	0.0263(5)		
C9	2i	0.7834(3)	0.9738(3)	0.24249(18)	0.0190(4)		
C10	2i	0.7737(3)	0.7344(3)	0.51502(18)	0.0235(5)		
C11	2i	-0.1695(11)	0.3801(9)	0.1485(3)	0.091(3)		
C12	2i	-0.3516(6)	0.2712(9)	0.1514(6)	0.091(3)		
H12A	2i	-0.418747	0.248902	0.088772	0.137^{*}		
H12B	2i	-0.392500	0.325828	0.199017	0.137^{*}		
H12C	2i	-0.344590	0.178603	0.167985	0.137^*		
C13	2i	-0.3090(8)	0.5324(7)	0.0960(4)	0.086(3)		
H13A	2i	-0.324528	0.524131	0.027245	0.129^{*}		
H13B	2i	-0.261416	0.636258	0.129558	0.129^*		
H13C	2i	-0.406842	0.496135	0.112863	0.129^{*}		
C14	2i	-0.0193(8)	0.5627(13)	0.1250(13)	0.219(9)		
H14A	2i	0.039737	0.500522	0.098788	0.328^*		
H14B	2i	0.031380	0.615037	0.190622	0.328^{*}		
	Fortsetzung auf der nächsten Seite						

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{c} \mbox{Tabelle 8.37: (CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3\text{-}BTC)(DMA)] (11): Atomlagen und isotrope bzw.} \\ \mbox{Aquivalente thermische Auslenkungsparameter } U_{iso^*/eq} (\mbox{\AA}^2) - \mbox{Fortsetzung}. \end{array}$

Tabelle 8.37: (CH₃)₂NH₂[UO₂(CF₃-BTC)(DMA)] (**11**): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter $U_{iso^*/eq}$ (Å²) – Fortsetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	х	У	Z	$U_{iso^*/eq}$
H14C	2i	-0.027518	0.634928	0.086624	0.328^*

 ${\rm thermische}$

Anisotrope

Tabelle 8.38: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11): Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

Ausienkungsparameter U-3 (A ²).										
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}				
U1	0.02061(4)	0.01575(4)	0.01657(4)	-0.00557(3)	0.00246(3)	0.00581(3)				
01	0.0324(11)	0.0209(9)	0.0367(12)	-0.0015(8)	0.0093(9)	0.0018(8)				
O2	0.0279(10)	0.0300(10)	0.0253(9)	0.0061(8)	0.0082(8)	0.0091(8)				
O3	0.0233(9)	0.0283(10)	0.0332(11)	-0.0088(7)	0.0019(8)	0.0177(9)				
O4	0.0648(18)	0.0292(11)	0.0181(9)	-0.0161(11)	-0.0006(10)	-0.0001(8)				
O5	0.0378(11)	0.0242(9)	0.0203(9)	-0.0037(8)	0.0120(8)	0.0025(7)				
O6	0.0220(8)	0.0148(7)	0.0209(8)	-0.0043(6)	0.0036(6)	0.0038(6)				
07	0.0271(9)	0.0277(10)	0.0202(8)	-0.0108(8)	-0.0035(7)	0.0090(7)				
08	0.0269(9)	0.0267(9)	0.0201(8)	-0.0101(7)	-0.0006(7)	0.0105(7)				
O9	0.0310(11)	0.0414(13)	0.0308(11)	0.0038(10)	0.0015(9)	0.0206(10)				
F1	0.0229(8)	0.0437(12)	0.0460(12)	-0.0087(8)	-0.0060(8)	0.0239(10)				
F2	0.0315(9)	0.0221(8)	0.0424(11)	-0.0011(7)	0.0001(8)	0.0172(8)				
F3	0.0540(13)	0.0335(10)	0.0169(7)	-0.0037(9)	0.0012(8)	0.0078(7)				
N1	0.310(14)	0.267(12)	0.070(4)	0.259(12)	-0.082(6)	-0.049(6)				
C1	0.0284(12)	0.0185(10)	0.0187(10)	-0.0088(9)	-0.0006(9)	0.0080(8)				
C2	0.0197(10)	0.0154(9)	0.0153(9)	-0.0048(7)	0.0048(7)	0.0035(7)				
C3	0.0212(10)	0.0150(9)	0.0166(9)	-0.0037(7)	0.0032(8)	0.0050(7)				
C4	0.0207(10)	0.0130(8)	0.0159(9)	-0.0021(7)	0.0049(7)	0.0034(7)				
C5	0.0206(10)	0.0166(9)	0.0171(9)	-0.0036(8)	0.0032(8)	0.0026(7)				
C6	0.0232(10)	0.0168(9)	0.0164(9)	-0.0025(8)	0.0036(8)	0.0046(8)				
C7	0.0238(10)	0.0165(9)	0.0142(9)	-0.0041(8)	0.0041(8)	0.0041(7)				
C8	0.0258(12)	0.0225(11)	0.0234(11)	-0.0050(9)	-0.0006(9)	0.0097(9)				
C9	0.0182(9)	0.0149(9)	0.0191(9)	-0.0034(7)	0.0028(7)	0.0052(7)				

Fortsetzung auf der nächsten Seite
8	Anhang
---	--------

	11000101	man 8-param		1 01 00 01 amo.		
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C10	0.0251(11)	0.0208(10)	0.0169(10)	-0.0053(9)	0.0004(8)	0.0058(8)
C11	0.154(7)	0.115(6)	0.0267(19)	0.095(6)	0.000(3)	0.012(3)
C12	0.045(3)	0.121(6)	0.146(7)	0.026(3)	0.033(3)	0.114(6)
C13	0.102(5)	0.083(4)	0.060(3)	0.068(4)	-0.034(3)	-0.028(3)
C14	0.032(3)	0.161(9)	0.46(2)	-0.031(4)	-0.035(7)	0.221(14)

Tabelle 8.39: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1-O2	1.774(2)	F2-C8	1.354(3)
U1-O1	1.775(2)	F3-C8	1.338(4)
U1–O3	2.3255(19)	N1-C11	0.919(8)
U1–O9	2.340(2)	N1–C13	1.449(7)
$U1-O6^{i}$	2.3445(18)	N1-C14	1.858(16)
$U1-O7^{ii}$	2.469(2)	C1–C2	1.509(3)
$U1-O8^{ii}$	2.476(2)	C2–C7	1.398(4)
$U1-C10^{ii}$	2.845(3)	C2–C3	1.406(3)
O3–C1	1.284(4)	C3-C4	1.401(3)
O4–C1	1.226(4)	C3–C8	1.506(4)
O5–C9	1.231(3)	C4–C5	1.394(4)
O6–C9	1.284(3)	C4–C9	1.513(3)
O7–C10	1.271(3)	C5–C6	1.394(3)
O8–C10	1.271(3)	C6-C7	1.390(3)
O9–C11	1.272(7)	C6-C10	1.489(4)
F1-C8	1.341(4)	C11–C12	1.768(11)
(i) $x - 1, y - 1$	1, z; (ii) $-x + 1, -y + 1, -x$	z+1; (iii) $x+1, y+1,$	<i>z</i> .

8	Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O2–U1–O1	178.98(11)	O4-C1-O3	126.0(3)
O2–U1–O3	92.62(10)	O4-C1-C2	118.9(3)
O1–U1–O3	87.74(10)	O3-C1-C2	115.1(2)
O2–U1–O9	91.26(10)	C7-C2-C3	119.3(2)
O1–U1–O9	87.85(11)	C7-C2-C1	117.0(2)
O3–U1–O9	81.57(8)	C3-C2-C1	123.5(2)
$O2-U1-O6^{i}$	92.06(9)	C4-C3-C2	120.1(2)
$O1-U1-O6^{i}$	87.30(9)	C4-C3-C8	119.7(2)
$O3-U1-O6^{i}$	161.29(8)	C2-C3-C8	120.1(2)
$O9-U1-O6^{i}$	80.22(8)	C5-C4-C3	119.7(2)
$O2-U1-O7^{ii}$	90.57(9)	C5-C4-C9	116.9(2)
$O1-U1-O7^{ii}$	89.99(11)	C3-C4-C9	123.1(2)
$O3-U1-O7^{ii}$	126.64(7)	C4-C5-C6	120.3(2)
$O9-U1-O7^{ii}$	151.60(8)	C7-C6-C5	120.1(2)
$O6^{i}$ – $U1$ – $O7^{ii}$	71.40(7)	C7-C6-C10	120.4(2)
$O2-U1-O8^{ii}$	91.28(10)	C5-C6-C10	119.5(2)
$O1-U1-O8^{ii}$	89.74(10)	C6-C7-C2	120.4(2)
O3–U1–O8 ⁱⁱ	73.73(7)	F3-C8-F1	106.8(2)
O9–U1–O8 ⁱⁱ	155.26(8)	F3-C8-F2	106.4(2)
$O6^{i}$ – $U1$ – $O8^{ii}$	124.26(7)	F1-C8-F2	104.9(3)
O7 ⁱⁱ –U1–O8 ⁱⁱ	52.95(6)	F3-C8-C3	114.5(3)
$O2-U1-C10^{ii}$	91.91(10)	F1-C8-C3	112.2(2)
O1–U1–C10 ⁱⁱ	88.97(11)	F2-C8-C3	111.5(2)
O3–U1–C10 ⁱⁱ	100.16(8)	O5-C9-O6	125.8(2)
O9–U1–C10 ⁱⁱ	176.32(9)	O5-C9-C4	118.7(2)
$O6^{i}$ – $U1$ – $C10^{ii}$	97.78(7)	O6-C9-C4	115.5(2)
$O7^{ii}$ – $U1$ – $C10^{ii}$	26.48(7)	O8-C10-O7	120.3(2)
$O8^{ii}$ – $U1$ – $C10^{ii}$	26.49(7)	O8-C10-C6	120.0(2)
C1-O3-U1	139.4(2)	O7-C10-C6	119.7(2)
C9–O6–U1 ⁱⁱⁱ	134.26(17)	O8-C10-U1 ⁱⁱ	60.34(14)

 $Tabelle \ 8.40: \ (CH_3)_2 NH_2 [UO_2 (CF_3-BTC) (DMA)] \ (\textbf{11}): \ Ausgewählte \ Bindungswinkel \ (^\circ).$

8 Anhan	g
---------	---

- Fortse	etzung.		
Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
$\overline{\text{C10-O7-U1}^{\text{ii}}}$	93.50(16)	$O7-C10-U1^{ii}$	60.02(14)
$C10 – O8 – U1^{ii}$	93.16(16)	$C6-C10-U1^{ii}$	176.5(2)
C11-O9-U1	135.6(3)	N1-C11-O9	157.5(15)
C11–N1–C13	164.7(17)	N1-C11-C12	90.1(12)
C11–N1–C14	89.8(11)	O9-C11-C12	110.8(6)
C13–N1–C14	103.4(9)		
(i) $x - 1, y - 1, z$; (ii) $-x + 1, -y +$	1, -z + 1; (iii) $x + 1, y + 1, z.$	

Tabelle 8.40: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(CF_3-BTC)(DMA)]$ (11): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot LM (12)$

Tabelle 8.41: $(CH_3)_2NH_2[UO_2($	3F(o)-BTB)] · LM (12): Det	ails zur Einkristallstruktur-
analyse.		
Summenformel		$\mathrm{C}_{29}\mathrm{H}_{20}\mathrm{F}_3\mathrm{NO}_8\mathrm{U}$
Kristallform/ -größe (mm)		Quader/ $0{,}12$ \times $0{,}07$ \times $0{,}03$
Molare Masse (g/mol)		805,50
Raumgruppe (Nr.), Z		$P3_121 (152), 6$
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	17,4112(11)
	c (Å)	19,143(2)
Zellvolumen (Å ³)		5025,7(8)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		1,581
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})		4,90
Absorptionskorrekturmethode		Multiscan
Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		2,3/38,9
Indexparameter		
	$h_{\min/\max}$	-22/22
	$k_{\min/\max}$	-22/22

	$l_{min/max}$	-24/25
F(000)		2256
Zahl der Reflexe		
	gemessen	102982
	unabhängig	7985
	beobachtet	5566
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,1106
	R_1 (beob./ alle Daten)	$0,\!1219/0,\!1567$
	wR_2 (beob./ alle Daten)	$0,\!3432/0,\!3785$
	GooF (beob./ alle Daten)	1,527/1,538
Anzahl der Parameter		386
Anzahl der Restraints		257
$\Delta \rho_{\rm min/max}~(10^{\text{-6}}~{\rm e/pm^{\text{-3}}})$		-4, 14/4, 73

Tabelle 8.42: (CH3)2NH2[UO2(3F(o)-BTB)] · LM (**12**): Atomlagen und isotrope bzw.Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å2).

Atom	Wyckoff-Lage	X	У	Z	$U_{iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
U1	<i>6c</i>	-0.30255(7)	0.52161(6)	0.23287(10)	0.0738(8)	
F1A	bc	-0.041(6)	0.788(5)	0.244(5)	2.2(3)	2.0(2)
F1B	bc	-0.296(2)	0.823(2)	0.230(3)	0.13(2)	0.78(11)
F2A	bc	0.404(5)	1.510(2)	0.274(4)	0.09(3)	0.33(8)
F2B	bc	0.399(2)	1.228(2)	0.237(2)	0.14(2)	0.89(13)
F3A	6c	-0.0189(18)	0.5118(17)	0.254(3)	0.14(2)	0.87(12)
F3B	bc	-0.277(3)	0.248(3)	0.189(3)	0.10(2)	0.45(8)
C2	bc	-0.0686(14)	0.8572(15)	0.243(2)	0.067(9)	
C3	bc	-0.0216(16)	0.9473(13)	0.2521(14)	0.046(6)	
C4	bc	-0.0663(13)	0.9945(13)	0.2464(17)	0.058(7)	
C5	bc	-0.1538(16)	0.9500(13)	0.235(3)	0.093(14)	
C6	bc	-0.2030(18)	0.8589(13)	0.234(2)	0.080(11)	
04	bc	-0.1662(12)	0.6665(12)	0.2355(6)	0.034(4)	
	Fo	ortsetzung auf	der nächsten	Seite		

8 Anhang

Atom	Wyckoff-Lage	Х	у	Z	U _{iso*/eq}	Bes. (< 1)
O5	<i>6c</i>	-0.1669(17)	0.5098(16)	0.236(2)	0.134(17)	
O6	6c	-0.2956(12)	0.3824(13)	0.2318(6)	0.040(5)	
07	6c	-0.4470(14)	0.3848(14)	0.233(3)	0.15(2)	
08	6c	-0.4419(19)	0.5142(14)	0.2349(7)	0.065(8)	
C1	6c	-0.1584(14)	0.8117(13)	0.237(2)	0.082(11)	
C7	6c	-0.207(2)	0.7165(17)	0.238(2)	0.085(11)	
C8	6c	-0.0117(13)	1.0985(13)	0.2517(15)	0.052(6)	
C9	6c	0.0813(15)	1.1446(14)	0.2529(12)	0.052(6)	
C10	bc	0.1261(15)	1.2388(14)	0.2555(14)	0.051(6)	
C11	bc	0.0759(16)	1.2810(16)	0.2543(16)	0.059(7)	
C12	6c	-0.0170(15)	1.2345(15)	0.2569(17)	0.063(7)	
C13	6c	-0.0624(16)	1.1408(15)	0.2529(16)	0.055(6)	
C14	6c	0.2227(15)	1.2850(16)	0.2543(15)	0.059(7)	
C15	bc	0.2666(19)	1.239(2)	0.244(2)	0.105(12)	
C16	bc	0.3578(17)	1.2829(16)	0.237(2)	0.112(12)	
C17	bc	0.4100(16)	1.3742(17)	0.241(2)	0.082(9)	
C18	bc	0.3626(13)	1.4188(15)	0.2523(19)	0.066(8)	
C19	6c	0.2699(13)	1.3762(16)	0.2562(17)	0.060(7)	
C20	6c	-0.4886(19)	0.427(2)	0.2366(14)	0.053(7)	
C21	6c	-0.1609(16)	0.3763(15)	0.242(3)	0.106(17)	
C22	bc	-0.2023(15)	0.2836(14)	0.229(2)	0.079(10)	
C23	bc	-0.1577(15)	0.2365(15)	0.242(3)	0.105(18)	
C24	6c	-0.0666(14)	0.2812(14)	0.254(2)	0.080(12)	
C25	6c	-0.024(2)	0.3723(15)	0.265(3)	0.096(13)	
C26	6c	-0.0702(15)	0.4184(15)	0.258(3)	0.089(13)	
C27	bc	-0.2049(16)	0.4304(18)	0.232(2)	0.078(11)	
01	6c	-0.3037(8)	0.5202(8)	0.3136(8)	0.033(3)	
O2	6c	-0.3022(8)	0.5228(8)	0.1533(8)	0.031(3)	
O3	6c	-0.2888(17)	0.6712(15)	0.239(3)	0.146(19)	

Tabelle 8.42: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(o)-BTB)] · LM (**12**): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{iso*/eq} (Å²) – Fortsetzung.

8 Anhang	
----------	--

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.0209(5)	0.0190(5)	0.182(2)	0.0105(4)	-0.0049(6)	-0.0078(6)
F1A	1.0(2)	2.0(2)	2.0(2)	-0.4(2)	-0.2(2)	2.0(2)
F1B	0.038(18)	0.021(15)	0.31(6)	0.007(12)	0.00(2)	0.002(18)
F2A	0.08(5)	0.01(2)	0.18(8)	0.03(3)	-0.04(4)	-0.02(3)
F2B	0.06(2)	0.040(18)	0.33(7)	0.032(16)	-0.01(2)	0.003(19)
F3A	0.029(14)	0.031(15)	0.37(6)	0.024(11)	-0.04(2)	-0.06(2)
F3B	0.04(2)	0.03(2)	0.24(5)	0.025(19)	0.01(2)	0.03(3)
C2	0.017(11)	0.039(17)	0.12(3)	-0.003(12)	-0.006(12)	0.003(16)
C3	0.048(16)	0.027(12)	0.055(15)	0.014(11)	0.011(11)	0.002(10)
C4	0.013(11)	0.008(9)	0.13(2)	-0.009(9)	0.005(13)	-0.008(11)
C5	0.025(15)	0.000(10)	0.24(5)	-0.003(10)	-0.018(19)	-0.012(16)
C6	0.06(2)	0.010(12)	0.12(3)	-0.014(13)	-0.006(19)	0.013(13)
O4	0.050(10)	0.041(10)	0.001(5)	0.015(8)	-0.003(5)	-0.008(5)
O5	0.019(11)	0.012(10)	0.38(5)	0.016(9)	0.005(17)	0.002(17)
O6	0.067(13)	0.064(13)	0.000(5)	0.043(11)	0.003(6)	-0.003(6)
07	-0.001(8)	0.000(8)	0.46(7)	0.000(7)	-0.011(16)	-0.016(15)
O8	0.11(2)	0.061(14)	0.002(6)	0.027(13)	0.002(8)	-0.011(7)
C1	0.039(15)	0.001(9)	0.20(3)	0.008(10)	0.031(18)	0.009(13)
C7	0.022(13)	0.006(9)	0.20(3)	-0.013(10)	-0.015(17)	0.009(13)
C8	0.019(9)	0.017(9)	0.12(2)	0.008(7)	0.004(10)	-0.009(10)
C9	0.028(9)	0.030(10)	0.097(17)	0.012(8)	-0.018(11)	-0.004(11)
C10	0.026(10)	0.028(10)	0.097(17)	0.012(8)	-0.011(10)	-0.008(11)
C11	0.038(11)	0.032(10)	0.11(2)	0.020(9)	-0.010(13)	-0.019(11)
C12	0.040(11)	0.033(10)	0.14(2)	0.036(9)	-0.002(13)	-0.005(13)
C13	0.025(10)	0.025(10)	0.12(2)	0.017(8)	-0.004(11)	-0.006(11)
C14	0.024(10)	0.048(11)	0.12(2)	0.028(9)	-0.002(11)	0.000(13)
C15	0.043(14)	0.041(14)	0.23(3)	0.019(11)	0.010(19)	-0.011(19)
C16	0.047(14)	0.036(12)	0.28(3)	0.040(12)	0.017(19)	-0.012(18)
C17	0.015(10)	0.040(12)	0.20(3)	0.021(10)	-0.012(13)	-0.037(16)
	Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Tabelle 8.43: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot LM$ (12): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

	Auslenl	kungsparame	eter U ^{ij} (Å ²)	– Fortsetzung		
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C18	0.009(9)	0.025(11)	0.16(2)	0.008(8)	-0.016(11)	-0.026(13)
C19	0.010(9)	0.052(11)	0.12(2)	0.018(9)	0.003(11)	-0.015(13)
C20	0.040(14)	0.06(2)	0.052(15)	0.025(15)	-0.007(10)	-0.018(14)
C21	0.014(13)	0.004(11)	0.28(6)	-0.007(9)	-0.02(2)	-0.012(18)
C22	0.005(9)	0.017(12)	0.21(3)	0.002(9)	-0.011(13)	-0.020(15)
C23	0.023(15)	-0.001(9)	0.29(6)	0.002(10)	0.02(2)	-0.003(16)
C24	0.005(10)	0.004(10)	0.23(4)	0.003(8)	-0.022(15)	-0.028(15)
C25	0.05(2)	0.009(13)	0.19(4)	-0.017(13)	-0.02(2)	-0.023(18)
C26	0.014(12)	0.004(10)	0.23(4)	-0.009(10)	-0.019(17)	0.000(14)

Tabelle 8.43: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot LM$ (12): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

Tabelle 8.44: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot LM$ (**12**): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

0.22(4)

0.099(12)

0.095(12)

0.42(6)

0.003(8)

-0.001(4)

0.000(4)

0.008(8)

-0.010(14)

0.009(5)

-0.003(6)

0.007(18)

-0.011(15)

-0.004(5)

-0.007(5)

-0.004(16)

0.005(10)

0.000(5)

-0.001(5)

0.017(11)

0.012(11)

-0.001(5)

0.000(5)

0.004(9)

C27

O1

O2

O3

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)		
U1–O2	1.523(14)	O6–C27	1.37(3)		
U1–O1	1.545(14)	O7–C20	1.27(4)		
U1–O8	2.37(3)	O8–C20	1.32(4)		
U1–O7	2.45(2)	C1-C7	1.44(3)		
U1–O4	2.452(18)	C7–O3	1.23(4)		
U1–O5	2.47(2)	C8–C9	1.403(18)		
U1-O6	2.49(2)	C8–C13	1.403(18)		
U1–O3	2.50(2)	C9–C10	1.422(19)		
U1-C20	2.81(3)	C10–C11	1.395(19)		
U1–C27	2.85(2)	C10–C14	1.46(3)		
U1-C7	2.94(3)	C11-C12	1.402(19)		
	Fortsetzung auf der nächsten Seite				

8	Anhang

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
F1A–C2	1.49(2)	C12–C13	1.414(18)
F1B-C6	1.42(4)	$C12-C24^{i}$	1.45(3)
F2A–C18	1.45(2)	C14–C15	1.37(2)
F2B-C16	1.45(2)	C14–C19	1.38(2)
F3A-C26	1.41(3)	C15–C16	1.38(2)
F3B-C22	1.37(6)	C16–C17	1.38(2)
F3B-C21	2.37(6)	C17–C18	1.405(18)
C2-C1	1.36(2)	$C17-C20^{ii}$	1.53(4)
C2-C3	1.37(2)	C18–C19	1.401(18)
C3–C4	1.39(2)	C21 - C26	1.404(19)
C4-C5	1.34(2)	C21-C22	1.422(19)
C4–C8	1.57(3)	C21-C27	1.50(4)
C5-C6	1.375(19)	C22–C23	1.405(19)
C6–C1	1.38(2)	C23–C24	1.392(19)
O4–C7	1.38(4)	C24-C25	1.391(18)
(i) $x, y + 1, x$	z; (ii) $x + 1, y + 1, z;$ (iii) z	x - 1, y - 1, z; (iv) x, y	y - 1, z.

Tabelle 8.44: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(o)-BTB)] · LM (**12**): Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Tabelle 8.45: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BTB)] \cdot LM$ (12): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
02–U1–O1	179.5(6)	C27-O6-U1	90.5(14)
O2–U1–O8	90.8(5)	C20–O7–U1	92.4(18)
O1–U1–O8	88.8(5)	C20-O8-U1	95(2)
O2–U1–O7	90.6(12)	C2-C1-C6	118.7(17)
O1–U1–O7	89.0(12)	C2-C1-C7	121.0(19)
O8–U1–O7	54.6(7)	C6–C1–C7	120.1(19)
O2–U1–O4	90.7(5)	O3-C7-O4	113(2)
O1–U1–O4	89.6(5)	O3-C7-C1	125(3)
O8–U1–O4	119.7(7)	O4-C7-C1	122(2)
	Fortsetzung auf	der nächsten Seite	

8 Anhan	g
---------	---

	willkei ()	Atome	Winkel (°)
O7–U1–O4	174.2(6)	O3-C7-U1	57.1(15)
O2–U1–O5	91.5(11)	O4-C7-U1	56.0(11)
O1–U1–O5	88.9(11)	C1-C7-U1	177(3)
O8–U1–O5	172.8(8)	C9-C8-C13	123.3(19)
O7–U1–O5	118.5(7)	C9-C8-C4	121.2(18)
O4–U1–O5	67.1(7)	C13-C8-C4	115.5(19)
O2–U1–O6	90.2(5)	C8-C9-C10	118(2)
O1–U1–O6	90.0(5)	С11-С10-С9	118.7(19)
O8–U1–O6	119.7(7)	C11-C10-C14	124(2)
O7–U1–O6	65.1(6)	C9-C10-C14	117(2)
O4–U1–O6	120.6(6)	C10-C11-C12	123(2)
O5–U1–O6	53.5(7)	C11-C12-C13	118.8(18)
O2–U1–O3	91.9(12)	$C11 – C12 – C24^i$	121(2)
O1–U1–O3	88.0(12)	$C13 – C12 – C24^i$	120(2)
O8–U1–O3	67.4(7)	C8-C13-C12	118.1(19)
O7–U1–O3	122.0(7)	C15-C14-C19	120(2)
O4–U1–O3	52.2(7)	C15-C14-C10	120(2)
O5–U1–O3	119.3(7)	C19-C14-C10	119.6(19)
O6–U1–O3	172.5(8)	C14-C15-C16	121(3)
O2–U1–C20	91.6(7)	C15-C16-C17	123(2)
O1–U1–C20	87.9(7)	C15–C16–F2B	116(2)
O8–U1–C20	27.8(9)	C17-C16-F2B	120(2)
O7–U1–C20	26.8(9)	C16-C17-C18	114(2)
O4–U1–C20	147.4(9)	$C16-C17-C20^{ii}$	126(2)
O5–U1–C20	145.2(10)	$C18-C17-C20^{ii}$	120(2)
O6–U1–C20	91.9(9)	C19–C18–C17	123.7(19)
O3–U1–C20	95.2(10)	C19–C18–F2A	112(3)
O2–U1–C27	90.0(10)	C17–C18–F2A	123(3)
O1–U1–C27	90.3(10)	C14-C19-C18	118(2)

Tabelle 8.45: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(o)-BTB)] · LM (**12**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8 Anhan	g
---------	---

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
08–U1–C27	148.4(7)	O7-C20-O8	118(3)
O7–U1–C27	93.8(7)	$O7-C20-C17^{iii}$	118(3)
O4–U1–C27	91.9(7)	$O8-C20-C17^{iii}$	124(3)
O5–U1–C27	24.8(8)	O7-C20-U1	60.8(15)
O6–U1–C27	28.7(7)	O8-C20-U1	57.1(17)
O3–U1–C27	144.1(8)	$C17^{iii}$ – $C20$ – $U1$	178(2)
C20-U1-C27	120.6(8)	C26-C21-C22	116(2)
O2–U1–C7	91.1(10)	C26-C21-C27	119.8(19)
O1–U1–C7	89.0(10)	C22–C21–C27	124(2)
O8–U1–C7	91.9(9)	C26-C21-F3B	143(3)
O7–U1–C7	146.5(9)	C22–C21–F3B	31.3(17)
O4–U1–C7	27.8(8)	C27–C21–F3B	94.0(19)
O5–U1–C7	94.9(9)	F3B-C22-C23	121(3)
O6–U1–C7	148.3(8)	F3B-C22-C21	116(3)
O3–U1–C7	24.5(9)	C23-C22-C21	121(2)
C20-U1-C7	119.7(10)	C24-C23-C22	121(2)
C27–U1–C7	119.6(8)	C23-C24-C25	118(2)
C22–F3B–C21	32.5(16)	$C23C24C12^{\mathrm{iv}}$	121.6(19)
C1-C2-C3	122.2(19)	$C25C24C12^{\mathrm{iv}}$	121(2)
C1-C2-F1A	106(4)	C26-C25-C24	121(2)
C3–C2–F1A	132(4)	C21-C26-C25	122(2)
C2-C3-C4	118.5(18)	C21–C26–F3A	119(2)
C5-C4-C3	118.9(16)	C25–C26–F3A	117(2)
C5-C4-C8	122.2(18)	O5-C27-O6	120(2)
C3-C4-C8	118.8(17)	O5-C27-C21	124(2)
C4-C5-C6	122.7(19)	O6-C27-C21	114(2)
C5-C6-C1	118.3(18)	O5-C27-U1	59.8(15)
C5–C6–F1B	115(2)	O6-C27-U1	60.8(12)
C1-C6-F1B	126(2)	C21-C27-U1	171(3)
	Fortsetzung auf	der nächsten Seite	

Tabelle 8.45: (CH₃)₂NH₂[UO₂($\Im F(o)$ -BTB)] · LM (**12**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8 Anhan	g
---------	---

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C7-O4-U1	96.2(14)	C7-O3-U1	98.4(19)
C27-O5-U1	95.5(18)		
C1-C2-C3-C4	-7(5)	F2B-C16-C17-C18	-170(4)
F1A-C2-C3-C4	178(5)	$C15-C16-C17-C20^{ii}$	177(3)
C2-C3-C4-C5	2(5)	$F2B-C16-C17-C20^{ii}$	7(6)
C2-C3-C4-C8	-176(3)	C16-C17-C18-C19	-3(5)
C3-C4-C5-C6	6(7)	$C20^{ii}$ -C17-C18-C19	179(3)
C8-C4-C5-C6	-176(4)	C16-C17-C18-F2A	164(5)
C4-C5-C6-C1	-9(7)	$C20^{ii}$ C17C18F2A	-13(6)
C4-C5-C6-F1B	173(5)	C15-C14-C19-C18	-4(4)
C3-C2-C1-C6	4(6)	C10-C14-C19-C18	-178(3)
F1A-C2-C1-C6	-180(5)	C17-C18-C19-C14	5(5)
C3-C2-C1-C7	-171(4)	F2A-C18-C19-C14	-164(4)
F1A-C2-C1-C7	5(6)	U1-O7-C20-O8	3(3)
C5-C6-C1-C2	4(6)	$U1-O7-C20-C17^{iii}$	-178(2)
F1B-C6-C1-C2	-178(4)	U1-O8-C20-O7	-3(3)
C5-C6-C1-C7	179(4)	$U1-O8-C20-C17^{iii}$	178(3)
F1B-C6-C1-C7	-3(7)	C21-F3B-C22-C23	-165(7)
U1-O4-C7-O3	1(4)	C26-C21-C22-F3B	-156(5)
U1-O4-C7-C1	-177(4)	C27-C21-C22-F3B	17(7)
C2-C1-C7-O3	173(5)	C26-C21-C22-C23	9(7)
C6-C1-C7-O3	-2(7)	C27-C21-C22-C23	-178(5)
C2-C1-C7-O4	-9(7)	F3B-C21-C22-C23	165(7)
C6-C1-C7-O4	176(4)	F3B-C22-C23-C24	151(5)
C5-C4-C8-C9	-170(3)	C21-C22-C23-C24	-14(7)
C3-C4-C8-C9	8(4)	C22-C23-C24-C25	12(7)
C5-C4-C8-C13	8(5)	$C22-C23-C24-C12^{iv}$	-171(4)
C3-C4-C8-C13	-174(3)	C23-C24-C25-C26	-6(7)
C13-C8-C9-C10	0(2)	$C12^{iv}$ -C24-C25-C26	177(4)
	Fortsetzung auf	der nächsten Seite	

Tabelle 8.45: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(o)-BTB)] · LM (**12**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang	5

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C4-C8-C9-C10	178(3)	C22-C21-C26-C25	-3(8)
C8-C9-C10-C11	-2(2)	C27-C21-C26-C25	-176(5)
C8-C9-C10-C14	-178(3)	F3B-C21-C26-C25	-23(10)
C9-C10-C11-C12	6(4)	C22–C21–C26–F3A	163(5)
C14-C10-C11-C12	-179(3)	C27-C21-C26-F3A	-10(8)
C10-C11-C12-C13	-7(5)	F3B-C21-C26-F3A	143(5)
$C10-C11-C12-C24^{i}$	-178(3)	C24-C25-C26-C21	2(8)
C9-C8-C13-C12	-1(4)	C24–C25–C26–F3A	-165(5)
C4-C8-C13-C12	-179(3)	U1-O5-C27-O6	-4(4)
C11-C12-C13-C8	5(4)	U1-O5-C27-C21	-170(4)
$C24^{i}$ $C12$ $C13$ $C8$	176(3)	U1-O6-C27-O5	4(4)
C11-C10-C14-C15	-169(3)	U1-O6-C27-C21	171(3)
C9-C10-C14-C15	6(3)	C26-C21-C27-O5	1(8)
C11-C10-C14-C19	4(4)	C22-C21-C27-O5	-172(5)
C9-C10-C14-C19	180(2)	F3B-C21-C27-O5	-163(5)
C19-C14-C15-C16	1(3)	C26-C21-C27-O6	-166(4)
C10-C14-C15-C16	175(3)	C22-C21-C27-O6	21(7)
C14-C15-C16-C17	1(3)	F3B-C21-C27-O6	30(4)
C14-C15-C16-F2B	171(4)	O4-C7-O3-U1	-1(4)
C15-C16-C17-C18	0(5)	C1-C7-O3-U1	177(4)
(i) $x, y + 1, z$; (ii) $x + 1$	1, y + 1, z; (iii) $x + 1, z;$	-1, y - 1, z; (iv) $x, y - 1, z.$	

Tabelle 8.45: (CH₃)₂NH₂[UO₂($\Im F(o)$ -BTB)] · LM (**12**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.



Abbildung 8.49: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(o)-BBC)]^{"}$ (12). Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), F(grün), H (grau).

UoC-3(DMF): $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot LM$ (14)

Tabelle 8.46: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(i)-BTB)] · LM (**14**): Details zur Einkristallstruktur-

analyse.		
Summenformel		$\mathrm{C}_{29}\mathrm{H}_{20}\mathrm{F}_{3}\mathrm{NO}_{8}\mathrm{U}$
Kristallform/ -größe (mm)		Quader/ 0.15 \times 0.2 \times 0.2
Molare Masse (g/mol)		805,50
Raumgruppe (Nr.), Z		Pnna (52), 4
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		290
Wellenlänge (Å)		1,54178
Gitterparameter:	a (Å)	12,9279(5)

	8 Anhang	
	b (Å)	11,5597(4)
	c (Å)	30,009(1)
Zellvolumen (Å ³)		4484,7(3)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		1,125
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})		10,56
Absorptionskorrekturmethode		Multiscan
Messbereich $2\Theta_{\min/\max}$ (°)		3,0/72,2
Indexparameter		
	$h_{\min/\max}$	-15/15
	$k_{\min/\max}$	-9/14
	$l_{min/max}$	-36/30
F(000)		1428
Zahl der Reflexe		
	gemessen	30361
	unabhängig	4422
	beobachtet	3709
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,0952
	R_1 (beob./ alle Daten)	$0,\!0542/0,\!0703$
	wR_2 (beob./ alle Daten)	0,1492/0,1550
	GooF (beob./ alle Daten)	0,947/0,947
Anzahl der Parameter		180
Anzahl der Restraints		0
$\Delta \rho_{ m min/max}~(10^{-6}~{ m e/pm^{-3}})$		-2,51/1,44

Tabelle 8.47: (CH₃)₂NH₂[UO₂($\beta F(i)$ -BTB)] · LM (**14**): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	х	У	Z	$U_{iso^{\ast}/eq}$
U1	4 <i>c</i>	0.750000	0.500000	-0.11931(2)	0.04210(16)
O1	8e	0.6466(6)	0.5983(7)	-0.1197(3)	0.072(2)
C1	8e	0.6182(8)	0.3485(8)	-0.0709(3)	0.056(2)
	Fortsetzung auf der nächsten Seite				

Atom	Wyckoff-Lage	х	У	Z	$U_{iso^*/eq}$
F1	8e	0.3914(4)	0.1249(5)	0.09234(15)	0.0572(13)
F2	4c	0.250000	0.000000	-0.0431(2)	0.064(2)
O2	8e	0.6687(7)	0.4243(7)	-0.0506(2)	0.083(3)
C2	8e	0.5423(7)	0.2775(8)	-0.0473(3)	0.051(2)
C5	8e	0.3976(6)	0.1418(7)	-0.0011(2)	0.0415(16)
C7	8e	0.4957(10)	0.3183(9)	-0.0089(3)	0.076(3)
H7	8e	0.513737	0.390758	0.002081	0.091^*
C3	8e	0.5176(6)	0.1684(8)	-0.0623(3)	0.0478(18)
H3	8e	0.548069	0.140594	-0.088195	0.057^*
O3	8e	0.6311(6)	0.3335(6)	-0.1132(2)	0.0621(19)
C4	8e	0.4482(6)	0.0998(7)	-0.0394(3)	0.0448(17)
H4	8e	0.434683	0.025165	-0.049415	0.054^{*}
O4	8e	0.2988(6)	-0.0786(6)	0.30703(18)	0.0588(17)
C6	8e	0.4223(8)	0.2529(8)	0.0134(3)	0.060(3)
H6	8e	0.389318	0.283409	0.038277	0.071^{*}
C8	8e	0.3231(6)	0.0703(7)	0.0231(2)	0.0406(16)
C9	4c	0.250000	0.000000	0.0017(4)	0.046(3)
C10	8e	0.3200(5)	0.0640(7)	0.0693(2)	0.0373(15)
C11	4c	0.250000	0.000000	0.0938(3)	0.040(2)
C12	4c	0.250000	0.000000	0.1438(3)	0.037(2)
C13	8e	0.2282(7)	0.1020(7)	0.1665(3)	0.051(2)
H13	8e	0.214736	0.170202	0.151095	0.061^{*}
C14	8e	0.2270(8)	0.0994(7)	0.2129(3)	0.058(3)
H14	8e	0.210217	0.166372	0.228463	0.069^*
C15	4c	0.250000	0.000000	0.2362(3)	0.046(3)
C16	4c	0.250000	0.000000	0.2865(4)	0.052(3)

Tabelle 8.47: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(i)-BTB)] · LM (**14**): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{iso*/eq} (Å²) – Fortsetzung.

8	Anhang
---	--------

Atom	U^{11}	U ²²	U ³³	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.0617(3)	0.0399(2)	0.0247(2)	-0.02128(15)	0.000	0.000
01	0.066(4)	0.063(5)	0.086(5)	0.000(4)	0.006(4)	-0.013(4)
C1	0.070(6)	0.059(5)	0.039(4)	-0.030(4)	0.010(4)	-0.007(4)
F1	0.056(3)	0.075(3)	0.041(2)	-0.034(3)	-0.002(2)	-0.010(2)
F2	0.072(5)	0.095(6)	0.026(3)	-0.052(4)	0.000	0.000
O2	0.111(6)	0.095(6)	0.044(3)	-0.076(5)	0.011(4)	-0.006(3)
C2	0.067(5)	0.050(5)	0.035(4)	-0.019(4)	0.005(4)	0.006(3)
C5	0.037(4)	0.052(4)	0.036(3)	-0.019(3)	0.008(3)	-0.006(3)
C7	0.116(9)	0.053(5)	0.059(5)	-0.039(6)	0.031(6)	-0.014(4)
C3	0.046(4)	0.057(5)	0.040(4)	-0.015(4)	0.015(3)	0.001(3)
O3	0.085(5)	0.051(4)	0.050(3)	-0.037(3)	0.024(3)	-0.012(3)
C4	0.045(4)	0.040(4)	0.050(4)	-0.015(3)	0.017(3)	-0.010(3)
O4	0.078(4)	0.061(4)	0.038(3)	0.042(3)	0.000(3)	-0.005(2)
C6	0.079(6)	0.054(5)	0.045(4)	-0.018(5)	0.035(4)	-0.016(4)
C8	0.044(4)	0.043(4)	0.035(3)	-0.018(3)	0.009(3)	0.005(3)
C9	0.053(6)	0.059(7)	0.024(5)	-0.029(5)	0.000	0.000
C10	0.031(3)	0.050(4)	0.031(3)	-0.013(3)	-0.004(3)	-0.001(3)
C11	0.047(6)	0.049(6)	0.024(5)	-0.019(5)	0.000	0.000
C12	0.046(5)	0.040(5)	0.024(5)	-0.007(4)	0.000	0.000
C13	0.083(6)	0.036(4)	0.035(4)	0.006(4)	-0.009(4)	0.005(3)
C14	0.105(8)	0.040(4)	0.029(4)	0.024(5)	-0.005(4)	-0.001(3)
C15	0.069(7)	0.047(6)	0.021(5)	0.023(5)	0.000	0.000
C16	0.062(7)	0.055(7)	0.039(6)	0.031(6)	0.000	0.000

Tabelle 8.48: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot LM$ (14): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

Tabelle 8.49: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot LM$ (14): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1–O1 ⁱ	1.755(8)	C5–C8	1.462(9)
U101	1.755(8)	C7–C6	1.385(12)
	Fortsetzung au	uf der nächst	en Seite

8	Anhang

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U1–O3 ⁱ	2.470(6)	C7–H7	0.9300
U1–O3	2.470(6)	C3–C4	1.380(10)
U1–O4 ⁱⁱ	2.472(5)	С3-Н3	0.9300
U1–O4 ⁱⁱⁱ	2.472(5)	C4–H4	0.9300
$U1-O2^{i}$	2.473(6)	O4–C16	1.266(8)
U1–O2	2.473(6)	C6–H6	0.9300
$U1-C16^{ii}$	2.827(13)	C8-C10	1.388(10)
U1–C1 ⁱ	2.843(8)	C8–C9	1.402(9)
U1–C1	2.843(8)	C10–C11	1.381(9)
C1–O2	1.251(10)	C11–C12	1.500(15)
C1–O3	1.293(10)	C12–C13	1.391(10)
C1–C2	1.463(11)	$C12-C13^{iv}$	1.391(10)
F1-C10	1.352(7)	C13–C14	1.392(11)
F2–C9	1.345(13)	C13–H13	0.9300
C2–C3	1.376(12)	C14–C15	1.379(10)
C2–C7	1.383(13)	C14–H14	0.9300
C5–C6	1.393(11)	C15–C16	1.508(16)
C5–C4	1.410(10)		

Tabelle 8.49: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(i)-BTB)] · LM (**14**): Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Tabelle 8.50: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F(i)-BTB)] \cdot LM$ (14): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)		
01 ⁱ -U1-O1	179.3(5)	O2C1C2	120.5(7)		
$O1^i$ – $U1$ – $O3^i$	91.8(3)	O3–C1–C2	119.2(7)		
$O1-U1-O3^i$	88.3(3)	O2C1U1	60.2(4)		
$O1^{i}$ – $U1$ – $O3$	88.3(3)	O3C1U1	60.2(4)		
O1–U1–O3	91.8(3)	C2C1U1	174.6(8)		
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

8	Anhang	5

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O3 ⁱ –U1–O3	171.5(3)	C1-O2-U1	93.7(5)
$O1^i\!\!-\!\!U1\!\!-\!\!O4^{ii}$	87.2(3)	C3–C2–C7	118.9(7)
$O1-U1-O4^{ii}$	92.2(3)	C3-C2-C1	120.7(8)
$O3^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	120.75(19)	C7–C2–C1	120.3(8)
$O3-U1-O4^{ii}$	67.71(19)	C6-C5-C4	117.7(7)
$O1^i\!\!-\!\!U1\!\!-\!\!O4^{iii}$	92.2(3)	C6–C5–C8	121.2(7)
$O1-U1-O4^{iii}$	87.2(3)	C4-C5-C8	121.1(7)
$O3^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	67.71(19)	C2-C7-C6	120.9(8)
$O3-U1-O4^{iii}$	120.75(19)	С2-С7-Н7	119.5
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	53.2(3)	С6-С7-Н7	119.5
$O1^i$ – $U1$ – $O2^i$	84.9(4)	C2-C3-C4	121.0(7)
$O1-U1-O2^{i}$	95.7(3)	С2-С3-Н3	119.5
$O3^i$ – $U1$ – $O2^i$	53.0(2)	С4-С3-Н3	119.5
$O3-U1-O2^{i}$	118.6(2)	C1-O3-U1	92.8(5)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O2^{i}$	169.6(3)	C3-C4-C5	120.6(7)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $O2^{i}$	120.5(2)	C3-C4-H4	119.7
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2$	95.7(3)	C5-C4-H4	119.7
O1–U1–O2	84.9(4)	$C16-O4-U1^{v}$	92.6(6)
$O3^{i}$ – $U1$ – $O2$	118.6(2)	C7-C6-C5	120.7(7)
O3–U1–O2	53.0(2)	C7-C6-H6	119.6
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O2$	120.5(2)	C5-C6-H6	119.6
$O4^{iii}$ – $U1$ – $O2$	169.6(3)	C10-C8-C9	114.1(7)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O2$	67.1(3)	C10-C8-C5	122.9(7)
$O1^{i}$ – $U1$ – $C16^{ii}$	89.7(2)	C9–C8–C5	123.0(7)
$O1-U1-C16^{ii}$	89.7(2)	$F2-C9-C8^{iv}$	117.3(5)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C16^{ii}$	94.23(14)	F2-C9-C8	117.3(5)
$O3-U1-C16^{ii}$	94.23(14)	$C8^{iv}$ – $C9$ – $C8$	125.4(10)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C16^{ii}$	26.58(13)	F1-C10-C11	117.0(6)
$O4^{\rm iii}U1C16^{\rm ii}$	26.58(13)	F1-C10-C8	117.7(6)
	Fortsetzung au	ıf der nächsten Seite	

Tabelle 8.50: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(i)-BTB)] · LM (**14**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
$\overline{\mathrm{O2^{i}}\text{-}\mathrm{U1}\text{-}\mathrm{C16^{ii}}}$	146.45(14)	C11-C10-C8	125.4(7)
$O2-U1-C16^{ii}$	146.45(14)	$C10^{iv}-C11-C10$	115.6(9)
$O1^i$ – $U1$ – $C1^i$	86.9(4)	$C10^{iv}$ – $C11$ – $C12$	122.2(5)
$O1-U1-C1^{i}$	93.5(3)	C10-C11-C12	122.2(5)
$O3^i$ – $U1$ – $C1^i$	27.0(2)	$C13-C12-C13^{iv}$	121.3(10)
$O3-U1-C1^{i}$	144.6(2)	C13-C12-C11	119.3(5)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C1^i$	146.8(2)	$C13^{iv}-C12-C11$	119.3(5)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $C1^{i}$	94.4(2)	C12-C13-C14	118.3(7)
$O2^i$ – $U1$ – $C1^i$	26.1(2)	C12-C13-H13	120.9
$O2-U1-C1^{i}$	92.7(2)	C14-C13-H13	120.9
$C16^{ii} – U1 – C1^i$	120.73(16)	C15-C14-C13	121.6(8)
O1 ⁱ –U1–C1	93.5(3)	C15-C14-H14	119.2
O1–U1–C1	86.9(4)	C13-C14-H14	119.2
O3 ⁱ –U1–C1	144.6(2)	$C14^{iv}$ – $C15$ – $C14$	118.9(10)
O3–U1–C1	27.0(2)	$C14^{iv}$ – $C15$ – $C16$	120.6(5)
$O4^{ii}$ –U1–C1	94.4(2)	C14-C15-C16	120.6(5)
$O4^{iii}$ –U1–C1	146.8(2)	$O4^{iv}$ -C16-O4	121.7(11)
$O2^{i}$ – $U1$ – $C1$	92.7(2)	$O4^{iv}$ -C16-C15	119.1(6)
O2–U1–C1	26.1(2)	O4-C16-C15	119.1(6)
$C16^{ii}$ – $U1$ – $C1$	120.73(16)	$O4^{iv}$ -C16-U1 ^v	60.9(6)
$C1^{i}$ – $U1$ – $C1$	118.5(3)	O4-C16-U1 ^v	60.9(6)
O2-C1-O3	120.3(8)	$C15-C16-U1^{v}$	180.0
O3-C1-O2-U1	4.8(12)	$C5-C8-C9-C8^{iv}$	180.0(9)
C2-C1-O2-U1	-173.8(9)	C9-C8-C10-F1	176.8(6)
O2-C1-C2-C3	-153.5(11)	C5-C8-C10-F1	-1.8(13)
O3-C1-C2-C3	27.8(15)	C9-C8-C10-C11	-2.9(12)
O2-C1-C2-C7	25.3(17)	C5-C8-C10-C11	178.5(7)
O3-C1-C2-C7	-153.4(11)	$F1-C10-C11-C10^{iv}$	-178.1(8)
C3-C2-C7-C6	-2.3(18)	$C8-C10-C11-C10^{iv}$	1.6(6)
	Fortsetzung au	ıf der nächsten Seite	

Tabelle 8.50: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(i)-BTB)] · LM (**14**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang	2

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C1-C2-C7-C6	178.9(11)	F1-C10-C11-C12	1.9(8)
C7-C2-C3-C4	-0.7(15)	C8-C10-C11-C12	-178.4(6)
C1-C2-C3-C4	178.2(9)	$C10^{iv}$ $C11$ $C12$ $C13$	-115.8(6)
O2-C1-O3-U1	-4.8(12)	C10-C11-C12-C13	64.2(6)
C2-C1-O3-U1	173.9(9)	$C10^{iv} - C11 - C12 - C13^{iv}$	64.2(6)
C2-C3-C4-C5	2.7(14)	C10–C11–C12–C13 iv	-115.8(6)
C6-C5-C4-C3	-1.8(13)	$C13^{iv}$ $C12$ $C13$ $C14$	-1.0(7)
C8-C5-C4-C3	179.3(8)	C11-C12-C13-C14	179.0(7)
C2-C7-C6-C5	3.2(19)	C12-C13-C14-C15	2.1(15)
C4-C5-C6-C7	-1.1(16)	C13–C14–C15–C14 iv	-1.1(7)
C8-C5-C6-C7	177.8(10)	C13-C14-C15-C16	178.9(7)
C6-C5-C8-C10	-41.4(14)	$U1^{v}-O4-C16-O4^{iv}$	0.000(2)
C4-C5-C8-C10	137.4(9)	U1v-O4-C16-C15	180.000(1)
C6-C5-C8-C9	140.0(9)	$C14^{iv} - C15 - C16 - O4^{iv}$	-159.8(7)
C4-C5-C8-C9	-41.1(12)	$C14-C15-C16-O4^{iv}$	20.2(7)
C10-C8-C9-F2	-178.7(5)	$C14^{iv}$ $C15$ $C16$ $O4$	20.2(7)
C5-C8-C9-F2	0.0(9)	C14-C15-C16-O4	-159.8(7)
$C10-C8-C9-C8^{iv}$	1.3(5)		
(i) $-x + 3/2, -y + 1, z$; (ii) $-x+1, y+1/2$	2, z-1/2; (iii) $x+1/2, -y+1/2$, <i>z</i> -

Tabelle 8.50: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F(i)-BTB)] · LM (**14**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

1/2; (iv) -x + 1/2, -y, z; (v) -x + 1, y - 1/2, z + 1/2.



Abbildung 8.50: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von UoC-3(DMF) (14) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse (links) und *c*-Achse (rechts). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).



Abbildung 8.51: DSC/TG-Analyse von UoC-3(DMF).



Abbildung 8.52: DSC/TG-Analyse von UoC-3(DEF).



Abbildung 8.53: DSC/TG-Analyse von UoC-3(DBF).



Abbildung 8.54: N₂ Adsorption- und Desorptionisothermen von UoC-3(DMF) nach Aktivierung bei verschiedenen Temperaturen, gemessen bei 77 K für 24 h im Hochvakuum.



Abbildung 8.55: N₂ Adsorption- und Desorptionis
othermen von UoC-3(DEF) nach Aktivierung bei verschiedenen Temperaturen, gemessen bei 77 K für 24 h im Hochvakuum.



Abbildung 8.56: Röntgenpulverdiffraktogramm von UoC-3(DMF) nach 72 h in VE-Wasser (gemessen mit Mo-K α_1 -Strahlung, *Stoe Stadi P*). Zum Vergleich sind die berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten von UoC-4(DMF) (14) dargestellt.

	Tabelle 8.51: Daten aus der Gamma-Spektrometrie und die daraus berechneten der K_d -Werte.									
#	Träger	Träger-	Anmer-	Zählrate	Zählrate	Zählrate	Zählrate	Masse	Masse	Verteilungs-
		konz.	kung	Über-	Rest A_R	MOF	wässrige	wässrige	MOF	koeffizient
		(mol/l)		stand A_S	$(1/600{\rm s})$	$A_M =$	Lösung	Lösung	M_M	(K_d)
				$(1/600{ m s})$		$A_R - A_S$	A_A =	$M_A (\mathrm{mg})$	(mg)	
						$(1/600{ m s})$	$2A_S$			
							$(1/600{ m s})$			
1	-	-		250(20)	11090(110)	10840(120)	490(30)	2000	10.01	4390(280)
2	-	-	regeneriert	390(20)	10700(100)	10310(120)	790(40)	2000	10.01	2620(240)
3	Cs^+	0.14		4860(70)	5190(70)	330(140)	9720(140)	2000	10.1	7(3)
4	Cs^+	0.07		4790(70)	5390(70)	600(140)	9520(140)	2000	10.04	13(3)
5	Cs^+	0.035		4600(70)	5620(80)	1020(140)	9200(140)	2000	10.04	22(3)
6	Cs^+	0.0175		4350(70)	6530(80)	2180(150)	8700(130)	2000	10.08	50(4)
7	Cs^+	0.00875		3740(60)	7100(90)	3360(150)	7470(120)	2000	10.12	89(4)
8	Cs^+	0.00438		2930(60)	8150(90)	5220(150)	5860(110)	2000	10.06	180(10)
9	Cs^+	0.00219		1920(50)	9610(100)	7680(140)	3850(90)	2000	10.08	400(20)
10	Cs^+	0.00109		1280(40)	10330(100)	9040(140)	2570(70)	2000	10.07	710(20)
11	Cs^+	$5,5 \cdot 10^{-4}$		1100(30)	10000(100)	8910(130)	2200(70)	2000	10.02	810(30)
12	Cs^+	$2,7 \cdot 10^{-4}$		680(30)	10680(100)	$9990 {\pm} 130$	1360(50)	2000	10.04	1540(60)
13	Na^+/K^+	$1,8\cdot 10^{-4}/$	Meer-	270 ± 20	10300(100)	10030(120)	540(30)	2000	10.08	3700(230)
		$5,0\cdot 10^{-6}$	wasser-							
			verhältnis							
14	Na^+/K^+	$7,0\cdot 10^{-4}/$	Meer-	860(30)	9620(100)	8770(130)	1720(60)	2000	10.08	1010(40)
		$2,0\cdot 10^{-5}$	wasser-							
			verhältnis							

Taballa 8 51. Data and dor Ca nma Spaktromatria und dia daraug barashnatan dar K Wart

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x \text{ LM } (15)$

Tabelle 8.52: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BB)]$	$[\mathbf{C}] \cdot \mathbf{x} \operatorname{LM} (15)$: Details zur	Einkristallstrukturanalyse.
Summenformel		$\mathrm{C}_{47}\mathrm{H}_{33}\mathrm{O}_{8}\mathrm{NU}+\mathrm{LM}$
Kristallform/-größe (mm)		0,20 \times 0,05 \times 0,01
Molare Masse (g/mol)		977,81
Raumgruppe (Nr.), Z		Monoklin, $C2/c$, $Z = 4$
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	14,9732(12)
	b (Å)	42,625(3)
	c (Å)	11,2585(9)
	eta (eta)	99,544(3)
Zellvolumen (Å ³)		7086,1(10)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		0,875
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)		2,32
Absorptionskorrekturmethode		Multiscan
$2\Theta_{\min/\max}$ (°)		XXX
Indexparameter		
	$h_{\min/\max}$	-18/18
	$k_{\min/\max}$	-53/53
	$l_{min/max}$	-14/14
F(000)		1812
Zahl der Reflexe		
	gemessen	131652
	unabhängig	7336
	beobachtet	5631
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,131
	$R1~({\rm beob.}/~{\rm alle}~{\rm Daten})$	$0,\!0391/0,\!0596$
	wR2 (beob./ alle Daten)	$0,\!0885/0,\!0972$
	$S~({\rm beob.}/~{\rm alle}~{\rm Daten})$	1,05/1,05

8	Anhang
---	--------

Anzahl der Parameter	248
Anzahl der Restraints	0
$\Delta ho_{ m min/max} (10^{-6} {\rm e/pm^{-3}})$	-1.68/1.36

Tabelle 8.53: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	\mathbf{Z}	$U_{\rm iso^*/eq}$		
U1	4e	0.500000	0.86730(2)	1,250,000	0.04587(9)		
01	δf	0.5815(2)	0.86680(8)	1.1557(3)	0.0601(8)		
O2	δf	0.3795(2)	0.86434(6)	1.0743(2)	0.0496(7)		
O3	<i>8f</i>	0.4320(2)	0.81957(6)	1.1515(2)	0.0469(7)		
04	<i>8f</i>	-0.0492(3)	0.41914(7)	0.1656(3)	0.0782(12)		
C1	8f	0.3297(3)	0.81804(9)	0.9640(3)	0.0440(10)		
C2	8f	0.2810(3)	0.83477(10)	0.8693(4)	0.0507(11)		
H2	8f	0.280063	0.857042	0.871909	0.061^*		
C3	8f	0.2340(3)	0.81910(10)	0.7712(4)	0.0502(11)		
H3	8f	0.200757	0.830824	0.706791	0.060^{*}		
C4	8f	0.2341(3)	0.78671(10)	0.7646(3)	0.0447(10)		
C5	8f	0.2840(3)	0.76982(9)	0.8600(3)	0.0456(10)		
H5	8f	0.285120	0.747553	0.857380	0.055^*		
C6	8f	0.3316(3)	0.78552(10)	0.9581(3)	0.0483(11)		
H6	8f	0.365865	0.773936	1,021,964	0.058^{*}		
C7	8f	0.3824(3)	0.83472(10)	1.0684(3)	0.0435(10)		
C8	8f	0.1835(3)	0.76982(10)	0.6583(4)	0.0464(11)		
C9	8f	0.1795(3)	0.78164(10)	0.5425(3)	0.0492(11)		
H9	8f	0.208505	0.800980	0.531109	0.059^*		
C10	8f	0.1344(3)	0.76577(9)	0.4438(3)	0.0461(11)		
H10	8f	0.132342	0.774415	0.365656	0.055^*		
C11	8f	0.0916(3)	0.73722(9)	0.4570(3)	0.0442(10)		
C12	8f	0.0946(3)	0.72537(10)	0.5735(4)	0.0498(11)		
H12	8f	0.065371	0.706113	0.585216	0.060^{*}		
	Fortsetzung auf der nächsten Seite						

8	Anhang

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$
C13	<i>8f</i>	0.1401(3)	0.74161(10)	0.6720(3)	0.0493(11)
H13	δf	0.141557	0.733247	0.750496	0.059^*
C14	δf	0.0439(3)	0.71963(10)	0.3509(3)	0.0431(10)
C15	δf	0.000000	0.73603(14)	0.250000	0.0425(14)
H15	δf	-0.000002	0.758319	0.250003	0.051^*
C16	4e	0.000000	0.67042(14)	0.250000	0.0456(14)
C17	4e	0.0435(3)	0.68716(10)	0.3495(3)	0.0471(11)
H17	4e	0.073480	0.676038	0.417715	0.057^*
C18	4e	0.000000	0.63564(13)	0.250000	0.0500(16)
C19	δf	0.0031(4)	0.61847(11)	0.1459(4)	0.0604(14)
H19	δf	0.005037	0.629298	0.072605	0.072^*
C20	δf	0.0034(4)	0.58644(11)	0.1460(4)	0.0666(15)
H20	δf	0.005923	0.575570	0.073014	0.080^{*}
C21	4e	0.000000	0.56937(15)	0.250000	0.062(2)
C22	4e	0.000000	0.53481(15)	0.250000	0.066(2)
C23	8f	-0.0410(5)	0.51760(12)	0.1495(4)	0.0796(19)
H23	8f	-0.069080	0.528519	0.079648	0.095^{*}
C24	8f	-0.0418(4)	0.48541(11)	0.1494(4)	0.0810(19)
H24	8f	-0.071054	0.474463	0.080248	0.097^*
C25	4e	0.000000	0.46853(14)	0.250000	0.063(2)
C26	4 <i>e</i>	0.000000	0.43426(16)	0.250000	0.071(2)

Tabelle 8.53: (CH₃)₂NH₂[UO₂(BBC)] · x LM (**15**): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{iso*/eq} (Å²) – Fortsetzung.

Tabelle 8.54: (CH₃)₂NH₂[UO₂(BBC)] · x LM (**15**): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

	P or or		-			
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.07445(18)	0.03107(12)	0.02445(11)	0.000	-0.01421(9)	0.000
01	0.077(2)	0.062(2)	0.0350(15)	-0.0150(17)	-0.0074(15)	0.0009(14)
O2	0.072(2)	0.0364(16)	0.0321(14)	-0.0027(14)	-0.0168(13)	0.0020(11)
		Fortse	tzung auf der	nächsten Seite	2	

8	Anhang
---	--------

Tabelle 8.54: (CH₃)₂NH₂[UO₂(BBC)] · x LM (**15**): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U^{13}	U^{23}
03	0.0633(19)	0.0362(16)	0.0336(14)	-0.0039(13)	-0.0146(13)	0.0011(11)
04	0.136(3)	0.0356(18)	0.0441(18)	0.0005(19)	-0.041(2)	0.0018(14)
C1	0.058(3)	0.037(2)	0.031(2)	-0.0052(18)	-0.0098(18)	0.0019(16)
C2	0.069(3)	0.034(2)	0.041(2)	-0.001(2)	-0.016(2)	0.0026(17)
C3	0.067(3)	0.041(2)	0.035(2)	-0.004(2)	-0.014(2)	0.0075(17)
C4	0.056(3)	0.039(2)	0.032(2)	-0.0069(19)	-0.0119(18)	0.0040(16)
C5	0.066(3)	0.029(2)	0.036(2)	-0.0004(18)	-0.0103(19)	0.0035(16)
C6	0.064(3)	0.042(2)	0.032(2)	0.001(2)	-0.0115(19)	0.0078(17)
C7	0.056(3)	0.039(2)	0.031(2)	-0.0003(19)	-0.0066(18)	0.0015(16)
C8	0.062(3)	0.037(2)	0.033(2)	0.0004(19)	-0.0111(19)	-0.0008(16)
C9	0.071(3)	0.034(2)	0.035(2)	-0.005(2)	-0.016(2)	0.0012(16)
C10	0.067(3)	0.035(2)	0.0304(19)	0.0000(19)	-0.0103(19)	0.0052(16)
C11	0.061(3)	0.036(2)	0.0287(19)	0.0009(19)	-0.0107(18)	-0.0022(16)
C12	0.070(3)	0.037(2)	0.036(2)	-0.006(2)	-0.009(2)	0.0012(17)
C13	0.072(3)	0.042(2)	0.0274(19)	-0.007(2)	-0.0095(19)	0.0049(16)
C14	0.059(3)	0.038(2)	0.0278(19)	-0.0022(18)	-0.0055(18)	-0.0014(15)
C15	0.059(4)	0.033(3)	0.032(3)	0.000	-0.004(3)	0.000
C16	0.067(4)	0.034(3)	0.033(3)	0.000	0.001(3)	0.000
C17	0.070(3)	0.038(2)	0.029(2)	0.004(2)	-0.005(2)	0.0023(16)
C18	0.082(4)	0.033(3)	0.029(3)	0.000	-0.008(3)	0.000
C19	0.114(4)	0.036(2)	0.027(2)	-0.003(3)	-0.001(2)	0.0008(17)
C20	0.129(5)	0.038(3)	0.028(2)	-0.004(3)	-0.002(3)	-0.0038(17)
C21	0.111(6)	0.032(3)	0.037(3)	0.000	-0.006(3)	0.000
C22	0.125(7)	0.032(3)	0.034(3)	0.000	-0.004(4)	0.000
C23	0.147(6)	0.039(3)	0.040(3)	0.004(3)	-0.022(3)	0.003(2)
C24	0.142(5)	0.038(3)	0.046(3)	0.000(3)	-0.037(3)	0.001(2)
C25	0.117(6)	0.024(3)	0.033(3)	0.000	-0.025(3)	0.000
C26	0.123(7)	0.034(4)	0.044(4)	0.000	-0.017(4)	0.000

8 Annang

Atome	Bindungslänge (A)	Atome Bi	ndungslänge (A)
U1–O1	1.746(4)	C14–C17	1.384(6)
U1–O1 ⁱ	1.746(4)	C14–C15	1.402(5)
U1–O2	2.449(3)	C15–H15	0.9500
$U1-O2^{i}$	2.449(3)	$C16-C17^{iv}$	1.395(5)
U1–O3	2.456(3)	C16–C17	1.395(5)
U1–O3 ⁱ	2.456(3)	C16-C18	1.482(8)
U1–O4 ⁱⁱ	2.469(3)	C17–H17	0.9500
U1–O4 ⁱⁱⁱ	2.469(3)	$C18-C19^{iv}$	1.389(5)
$U1-C7^{i}$	2.831(4)	C18-C19	1.389(5)
U1–C7	2.831(4)	C19-C20	1.365(6)
$U1-C26^{iii}$	2.854(7)	C19–H19	0.9500
O2–C7	1.266(5)	C20-C21	1.386(5)
O3–C7	1.271(4)	C20-H20	0.9500
O4–C26	1.277(4)	C21–C22	1.473(9)
C1–C2	1.385(5)	C22–C23	1.402(6)
C1–C6	1.388(6)	$C22-C23^{iv}$	1.402(6)
C1–C7	1.484(5)	C23-C24	1.372(7)
C8-C13	1.387(6)	C23–H23	0.9500
C8–C9	1.390(6)	C24–C25	1.399(5)
C8-C4	1.491(5)	C24–H24	0.9500
C9–C10	1.378(5)	C25-C26	1.461(9)
С9–Н9	0.9500	C2-C3	1.380(5)
C10-C11	1.394(6)	C2-H2	0.9500
C10–H10	0.9500	C3–C4	1.383(6)
C11–C12	1.399(6)	С3-Н3	0.9500
C11–C14	1.489(5)	C4-C5	1.402(5)
C12–C13	1.386(5)	C5-C6	1.383(5)
C12–H12	0.9500	C5–H5	0.9500
C13–H13	0.9500	C6-H6	0.9500
(i) $-x + 1, y,$	$-z + 5/2$; (ii) $-x + 1/2, y - \frac{1}{2}$	+1/2, -z+3/2; (iii) $x+1/2$	/2, y +
1/2, z + 1; (iv	(x) -x, y, -z + 1/2; (v)x - 1	1/2, y - 1/2, z - 1.	

Tabelle 8.55: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15): Ausgewählte Bindungslängen (Å).

305

8	Anhang	g
ð	Annang	U

		11001110	winker ()
O1–U1–O1 ⁱ	178.6(2)	С10-С9-Н9	119.4
O1–U1–O2	90.21(12)	С8-С9-Н9	119.4
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2$	89.71(13)	C9-C10-C11	121.0(4)
$O1-U1-O2^{i}$	89.71(13)	C9-C10-H10	119.5
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{i}$	90.21(12)	C11-C10-H10	119.5
$O2-U1-O2^i$	174.09(13)	C10-C11-C12	118.1(3)
O1–U1–O3	89.66(12)	C10-C11-C14	121.5(4)
O1 ⁱ –U1–O3	89.16(13)	C12-C11-C14	120.5(4)
O2–U1–O3	52.99(9)	C13-C12-C11	120.3(4)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O3$	121.10(9)	C13-C12-H12	119.8
$O1-U1-O3^{i}$	89.16(13)	C11-C12-H12	119.8
$O1^{i}$ – $U1$ – $O3^{i}$	89.67(12)	C12-C13-C8	121.4(4)
$O2-U1-O3^{i}$	121.10(9)	C12-C13-H13	119.3
$O2^{i}$ – $U1$ – $O3^{i}$	52.99(9)	C8-C13-H13	119.3
$O3-U1-O3^{i}$	68.10(12)	C17-C14-C15	119.2(4)
$O1-U1-O4^{ii}$	92.93(15)	C17-C14-C11	120.9(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	88.34(15)	C15-C14-C11	119.8(4)
$O2-U1-O4^{ii}$	119.34(10)	$C14^{iv}-C15-C14$	120.2(5)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	66.57(10)	$C14^{\rm iv}C15H15$	119.9
$O3-U1-O4^{ii}$	171.95(10)	C14-C15-H15	119.9
$O3^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	119.52(10)	$C17^{iv}-C16-C17$	118.4(5)
$O1-U1-O4^{iii}$	88.34(15)	$C17^{iv}-C16-C18$	120.8(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	92.93(15)	C17-C16-C18	120.8(3)
$O2-U1-O4^{iii}$	66.57(10)	C14-C17-C16	121.5(4)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	119.34(10)	C14-C17-H17	119.3
$O3-U1-O4^{iii}$	119.51(10)	C16-C17-H17	119.3
$O3^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	171.96(10)	$C19^{iv}-C18-C19$	116.4(6)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	53.02(14)	$C19^{iv}$ – $C18$ – $C16$	121.8(3)
$O1-U1-C7^{i}$	91.12(14)	C19-C18-C16	121.8(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $C7^{i}$	88.19(13)	C20-C19-C18	121.8(4)

Tabelle 8.56: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

8	Anhang
---	--------

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
$O2-U1-C7^{i}$	147.61(11)	C20-C19-H19	119.1
$O2^{i}$ – $U1$ – $C7^{i}$	26.49(10)	C18-C19-H19	119.1
$O3-U1-C7^{i}$	94.66(10)	C19-C20-C21	121.7(4)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C7^{i}$	26.61(10)	C19-C20-H20	119.2
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C7^{i}$	92.91(11)	C21-C20-H20	119.2
$O4^{iii}$ – $U1$ – $C7^{i}$	145.82(11)	$C20-C21-C20^{iv}$	116.7(6)
O1–U1–C7	88.19(13)	C20-C21-C22	121.7(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $C7$	91.12(14)	$C20^{iv}$ – $C21$ – $C22$	121.7(3)
O2–U1–C7	26.49(10)	$C23-C22-C23^{iv}$	116.9(6)
$O2^{i}$ – $U1$ – $C7$	147.62(11)	C23-C22-C21	121.6(3)
O3–U1–C7	26.61(10)	$C23^{iv}-C22-C21$	121.6(3)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C7$	94.66(10)	C24-C23-C22	121.8(5)
$O4^{ii}$ –U1–C7	145.82(11)	C24-C23-H23	119.1
$O4^{iii}$ – $U1$ – $C7$	92.91(11)	C22–C23–H23	119.1
$C7^{i}$ – $U1$ – $C7$	121.25(16)	C23-C24-C25	120.7(4)
$O1-U1-C26^{iii}$	90.71(11)	C23-C24-H24	119.6
$O1^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	90.71(11)	C25-C24-H24	119.6
$O2-U1-C26^{iii}$	92.95(6)	$C24^{iv}$ -C25-C24	118.1(6)
$O2^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	92.95(6)	$C24^{iv}$ -C25-C26	120.9(3)
$O3-U1-C26^{iii}$	145.95(6)	C24-C25-C26	120.9(3)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	145.95(6)	$O4-C26-O4^{iv}$	119.4(6)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	26.51(7)	O4-C26-C25	120.3(3)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	26.51(7)	$O4^{iv}$ -C26-C25	120.3(3)
$C7^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	119.38(8)	$O4-C26-U1^{v}$	59.7(3)
$C7-U1-C26^{iii}$	119.38(8)	$O4^{iv}$ -C26-U1 ^v	59.7(3)
C7-O2-U1	93.9(2)	$C25-C26-U1^v$	180.0
C7-O3-U1	93.4(2)	C3-C2-C1	120.0(4)
$C26-O4-U1^{v}$	93.8(3)	C3-C2-H2	120.0
C2-C1-C6	119.3(4)	C1-C2-H2	120.0

Tabelle 8.56: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C2-C1-C7	120.4(4)	C2-C3-C4	121.4(4)
C6-C1-C7	120.3(3)	С2-С3-Н3	119.3
O2–C7–O3	119.3(3)	С4-С3-Н3	119.3
O2–C7–C1	120.1(3)	C3-C4-C5	118.5(4)
O3–C7–C1	120.6(4)	C3-C4-C8	121.3(4)
O2–C7–U1	59.66(19)	C5-C4-C8	120.2(4)
O3–C7–U1	59.98(19)	C6-C5-C4	120.1(4)
C1C7U1	172.9(3)	C6-C5-H5	119.9
C13-C8-C9	118.1(4)	C4–C5–H5	119.9
C13-C8-C4	121.0(4)	C5-C6-C1	120.6(4)
C9–C8–C4	121.0(4)	C5-C6-H6	119.7
С10-С9-С8	121.1(4)	C1-C6-H6	119.7

Tabelle 8.56: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)] \cdot x LM$ (15): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.



Abbildung 8.57: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CH_3)_2NH_2[UO_2(BBC)]$ (15) entlang der kristallographischen *a*-Achse (links) und *b*-Achse (rechts). Farbcode: U (hellgrau), C (dunkelgrau), O (rot), H (grau).

$(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F\text{-}BBC)] \cdot x LM (16)$

Tabelle 8.57: $(CH_3)_2NH_2[UO]$	$_{2}(3F\text{-BBC})] \cdot x \text{ LM } (16): \text{ Deta}$	ils zur Einkristallstruktur-
Summenformel		$C_{47}H_{30}F_{3}O_{8}NU + LM$
Kristallform/-größe (mm)		$0,20 \times 0,05 \times 0,01$
Molare Masse (g/mol)		1031,78
Raumgruppe (Nr.), Z		Monoklin, $C2/c$, $Z = 4$
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	14,9743(14)
	b (Å)	42,665(4)
	c (Å)	11,2715(10)
	eta (eta)	99,350(3)
Zellvolumen (Å ³)		7105,5(11)
Dichte _{ber.} (g/ cm^3)		0,923
Absorptionskoeffizient (mn	n-1)	2,32
Absorptionskorrekturmeth	ode	Multiscan
$2\Theta_{\min/\max}$ (°)		XXX
Indexparameter		
	${ m h_{min/max}}$	-20/19
	$k_{\min/\max}$	-56/56
	$l_{min/max}$	-9/15
F(000)		1901
Zahl der Reflexe		
	gemessen	46133
	unabhängig	8842
	beobachtet	8018
Gütefaktoren		
	$R_{ m int}$	0,035
	R1 (beob./ alle Daten)	0,0280/0,0316
	wR2 (beob./ alle Daten)	$0,\!0751/0,\!0765$

	GooF (beob./ alle Daten)	$1,\!081/1,\!081$
Anzahl der Parameter		277
Anzahl der Restraints		0
$\Delta \rho_{\rm min/max}~(10^{-6}~{\rm e/pm^{-3}})$		-1,04/1,44

Tabelle 8.58: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F-BBC)] \cdot x LM$ (16): Atomlagen und isotrope bzw.Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
U1	4e	1,000,000	0.86702(2)	1,250,000	0.04420(5)	
01	<i>8f</i>	0.91970(16)	0.86668(5)	1.34803(19)	0.0615(5)	
O2	<i>8f</i>	0.93132(12)	0.81949(4)	1.15090(16)	0.0471(4)	
O3	<i>8f</i>	0.87740(15)	0.86428(4)	1.07707(17)	0.0525(5)	
04	8f	0.4483(2)	0.41888(5)	0.1693(2)	0.0831(8)	
F1A	8f	0.8800(2)	0.76577(8)	1.0383(3)	0.0530(12)	0.467(6)
F1B	8f	0.7677(3)	0.86580(6)	0.8650(3)	0.0741(15)	0.599(8)
F2	<i>8f</i>	0.4138(4)	0.47250(9)	0.0495(3)	0.0967(16)	0.5
C1	<i>8f</i>	0.82982(17)	0.81801(6)	0.9639(2)	0.0428(5)	
C2	<i>8f</i>	0.83164(17)	0.78562(6)	0.9553(2)	0.0433(5)	
C3	<i>8f</i>	0.78509(17)	0.76975(6)	0.8572(2)	0.0424(5)	
H3	<i>8f</i>	0.786988	0.747509	0.854609	0.051^*	
C4	<i>8f</i>	0.73555(16)	0.78635(6)	0.7626(2)	0.0423(5)	
C5	<i>8f</i>	0.73348(18)	0.81883(6)	0.7689(2)	0.0496(6)	
H5	<i>8f</i>	0.700110	0.830546	0.704948	0.060^*	
C6	<i>8f</i>	0.77982(19)	0.83412(6)	0.8681(2)	0.0506(6)	
C7	<i>8f</i>	0.88154(17)	0.83467(6)	1.0693(2)	0.0449(5)	
C8	<i>8f</i>	0.68474(16)	0.76960(6)	0.6568(2)	0.0411(5)	
C9	<i>8f</i>	0.64226(18)	0.74104(6)	0.6709(2)	0.0464(5)	
H9	<i>8f</i>	0.644745	0.732411	0.749055	0.056^*	
C10	<i>8f</i>	0.59659(18)	0.72516(6)	0.5724(2)	0.0454(5)	
H10	<i>8f</i>	0.567560	0.705851	0.583938	0.055^*	
C11	8f	0.59256(16)	0.73710(5)	0.4563(2)	0.0400(5)	

Tabelle 8.58: (CH₃)₂NH₂[UO₂(*3F*-BBC)] · x LM (**16**): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{iso*/eq} (Å²) – Fortsetzung.

Atom	Wyckoff-Lage	Х	у	Z	U _{iso*/eq}	Bes. (< 1)
C12	<i>8f</i>	0.63405(17)	0.76589(6)	0.4429(2)	0.0428(5)	
H12	8f	0.631313	0.774575	0.364745	0.051^*	
C13	8f	0.67899(16)	0.78195(6)	0.5411(2)	0.0415(5)	
H13	8f	0.706281	0.801594	0.529807	0.050^*	
C14	8f	0.54464(16)	0.71991(6)	0.3507(2)	0.0404(5)	
C15	8f	0.54348(18)	0.68712(6)	0.3493(2)	0.0443(5)	
H15	4e	0.572975	0.675950	0.417455		

Tabelle 8.59: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F\text{-BBC})] \cdot x LM$ (16): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U1	0.06510(9)	0.03764(7)	0.02594(6)	0.000	-0.00433(5)	0.000
01	0.0718(13)	0.0714(14)	0.0383(10)	0.0227(10)	0.0001(9)	-0.0011(8)
O2	0.0540(10)	0.0420(9)	0.0407(9)	-0.0018(7)	-0.0065(8)	-0.0008(7)
O3	0.0702(12)	0.0440(9)	0.0370(9)	-0.0024(8)	-0.0107(8)	0.0024(7)
04	0.143(2)	0.0371(10)	0.0518(12)	0.0027(11)	-0.0357(14)	0.0023(8)
F1A	0.063(2)	0.051(2)	0.0396(18)	-0.0035(14)	-0.0086(14)	0.0031(13)
F1B	0.104(3)	0.0393(16)	0.063(2)	0.0007(13)	-0.0343(18)	0.0038(11)
F2	0.174(5)	0.0484(19)	0.050(2)	-0.008(2)	-0.036(3)	0.0016(16)
C1	0.0446(12)	0.0478(12)	0.0341(11)	-0.0048(10)	0.0003(9)	0.0000(9)
C2	0.0451(12)	0.0491(13)	0.0323(11)	-0.0010(10)	-0.0034(9)	0.0041(9)
C3	0.0464(13)	0.0428(12)	0.0359(11)	-0.0010(9)	0.0001(10)	0.0019(9)
C4	0.0428(12)	0.0469(12)	0.0349(11)	-0.0040(9)	-0.0003(9)	0.0043(9)
C5	0.0539(14)	0.0481(13)	0.0414(13)	-0.0009(11)	-0.0089(11)	0.0063(10)
C6	0.0585(15)	0.0430(12)	0.0456(13)	-0.0028(11)	-0.0053(11)	0.0023(10)
C7	0.0504(13)	0.0464(12)	0.0356(11)	-0.0057(10)	0.0002(10)	0.0011(9)
C8	0.0428(12)	0.0459(12)	0.0326(11)	-0.0018(9)	-0.0001(9)	0.0023(9)
C9	0.0552(14)	0.0491(13)	0.0320(11)	-0.0071(11)	-0.0013(10)	0.0041(9)
		Forte	trung ouf de	r nächston Soi	to	

Fortsetzung auf der nächsten Seite
8	Anhang
---	--------

Tabelle 8.59	$: (CH_3)_2 NH_2 [UO_2($	(3F-BBC)] ·	х	LM	(16):	Anisotrope	thermische
	Auslenkungspara	meter U^{ij} (Å ²) – I	Fortset	zung.		

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C10	0.0543(14)	0.0458(12)	0.0336(11)	-0.0073(10)	-0.0005(10)	0.0014(9)
C11	0.0444(12)	0.0417(11)	0.0319(10)	0.0009(9)	0.0006(9)	0.0000(9)
C12	0.0487(13)	0.0455(12)	0.0314(10)	0.0019(10)	-0.0016(9)	0.0059(9)
C13	0.0458(12)	0.0411(11)	0.0349(11)	-0.0039(9)	-0.0017(9)	0.0047(9)
C14	0.0454(12)	0.0446(12)	0.0303(10)	-0.0006(9)	0.0035(9)	-0.0003(9)
C15	0.0576(14)	0.0437(12)	0.0301(10)	0.0016(10)	0.0028(10)	0.0021(9)
C16	0.061(2)	0.0392(16)	0.0285(14)	0.000	0.0070(14)	0.000
C17	0.0422(17)	0.0418(16)	0.0345(15)	0.000	0.0032(13)	0.000
C18	0.075(3)	0.0397(17)	0.0300(16)	0.000	0.0039(16)	0.000
C19	0.109(2)	0.0430(13)	0.0290(11)	-0.0067(14)	0.0108(14)	-0.0003(10)
C20	0.125(3)	0.0438(14)	0.0301(12)	-0.0049(16)	0.0065(15)	-0.0044(10)
C21	0.103(3)	0.0383(18)	0.0342(17)	0.000	-0.0006(19)	0.000
C22	0.114(4)	0.043(2)	0.0365(18)	0.000	-0.004(2)	0.000
C23	0.141(3)	0.0466(15)	0.0414(15)	0.0022(18)	-0.0194(18)	0.0044(12)
C24	0.135(3)	0.0451(15)	0.0440(15)	-0.0057(17)	-0.0224(18)	-0.0016(12)
C25	0.129(4)	0.0348(18)	0.0372(18)	0.000	-0.022(2)	0.000
C26	0.174(6)	0.048(2)	0.052(3)	0.000	-0.032(3)	0.000

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} \mbox{Tabelle 8.60: (CH_3)_2NH_2[UO_2(\textit{3F-BBC})] \cdot x \ LM \ (\textbf{16}): \ Ausgewählte \ Bindungslängen \ (\mbox{\rasselenge}). \end{array}$

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)		
U1-01	1.760(2)	C4–C8	1.488(3)		
U1–O1 ⁱ	1.760(2)	C5-C6	1.380(4)		
$U1-O3^i$	2.4537(19)	C8–C9	1.395(3)		
U1–O3	2.4537(19)	C8–C13	1.397(3)		
U1-O2	2.4585(17)	C9–C10	1.383(3)		
$U1-O2^i$	2.4585(17)	C10–C11	1.397(3)		
$U1-O4^{ii}$	2.469(2)	C11–C12	1.396(3)		
U1–O4 ⁱⁱⁱ	2.469(2)	C11–C14	1.481(3)		
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)	
U1–C7 ⁱ	2.833(2)	C12–C13	1.381(3)	
U1-C7	2.833(2)	C14–C17	1.397(3)	
$U1-C26^{iii}$	2.857(5)	C14–C15	1.399(3)	
O2–C7	1.265(3)	C15–C16	1.394(3)	
O3–C7	1.269(3)	C16–C18	1.483(5)	
O4–C26	1.271(3)	$C18-C19^{iv}$	1.390(3)	
F1A–C2	1.378(4)	C18–C19	1.390(3)	
F1B-C6	1.363(3)	C19–C20	1.378(4)	
F2-C24	1.365(5)	C20–C21	1.398(3)	
C1-C2	1.386(3)	C21-C22	1.486(5)	
C1-C6	1.391(3)	C22–C23	1.387(4)	
C1-C7	1.489(3)	$C22-C23^{iv}$	1.387(4)	
C2-C3	1.384(3)	C23–C24	1.370(4)	
C3–C4	1.390(3)	C24-C25	1.394(4)	
C4–C5	1.388(4)	C25-C26	1.465(6)	
(i) $-x + 2, y, -z + 5/2$; (ii) $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 3/2$; (iii) $x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$; (iii) $x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$; (iii) $x + 3/2, -z +$				
1/2, z + 1; (iv) $-x + 1, y, -z + 1/2;$ (v) $x - 1/2, y - 1/2, z - 1.$				

Tabelle 8.60: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F-BBC)] \cdot x LM$ (16): Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Tabelle 8.61: $(CH_3)_2NH_2[UO_2(3F-BBC)] \cdot x LM$ (16): Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)		
O1–U1–O1 ⁱ	179.05(13)	C6-C1-C7	121.9(2)		
$O1-U1-O3^i$	90.01(9)	F1A-C2-C3	112.5(2)		
$O1^i$ – $U1$ – $O3^i$	89.94(9)	F1A-C2-C1	125.4(2)		
O1–U1–O3	89.94(9)	C3-C2-C1	122.0(2)		
O1 ⁱ -U1-O3	90.01(9)	C2-C3-C4	120.0(2)		
$O3^{i}$ – $U1$ – $O3$	174.54(8)	C5-C4-C3	118.8(2)		
O1–U1–O2	90.02(8)	C5-C4-C8	120.5(2)		
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2$	89.19(8)	C3-C4-C8	120.6(2)		
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O3 ⁱ –U1–O2	121.70(6)	C6-C5-C4	120.1(2)
O3–U1–O2	52.85(6)	F1B-C6-C5	113.6(2)
$O1-U1-O2^{i}$	89.19(8)	F1B-C6-C1	124.2(3)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O2^{i}$	90.02(8)	C5-C6-C1	122.1(2)
$O3^{i}$ – $U1$ – $O2^{i}$	52.85(6)	O2-C7-O3	119.3(2)
O3–U1–O2 ⁱ	121.70(6)	O2-C7-C1	120.3(2)
$O2-U1-O2^{i}$	68.86(8)	O3-C7-C1	120.4(2)
$O1-U1-O4^{ii}$	88.94(10)	O2-C7-U1	60.01(12)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	91.91(10)	O3-C7-U1	59.80(13)
O3 ⁱ –U1–O4 ⁱⁱ	66.44(6)	C1-C7-U1	171.83(18)
$O3-U1-O4^{ii}$	119.01(6)	C9-C8-C13	118.4(2)
$O2-U1-O4^{ii}$	171.80(6)	C9-C8-C4	120.8(2)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O4^{ii}$	119.26(7)	C13-C8-C4	120.9(2)
$O1-U1-O4^{iii}$	91.91(10)	С10-С9-С8	120.8(2)
$O1^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	88.94(10)	C9-C10-C11	120.9(2)
$O3^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	119.01(6)	C12-C11-C10	118.1(2)
$O3-U1-O4^{iii}$	66.44(6)	C12-C11-C14	121.0(2)
$O2-U1-O4^{iii}$	119.26(7)	C10-C11-C14	120.9(2)
$O2^{i}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	171.80(6)	C13-C12-C11	121.1(2)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $O4^{iii}$	52.66(10)	C12-C13-C8	120.7(2)
$O1-U1-C7^{i}$	87.50(8)	C17-C14-C15	118.2(2)
$O1^{i}$ – $U1$ – $C7^{i}$	92.04(9)	C17-C14-C11	121.2(2)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C7^{i}$	26.54(6)	C15-C14-C11	120.6(2)
$O3-U1-C7^{i}$	148.02(7)	C16-C15-C14	121.5(2)
$O2-U1-C7^{i}$	95.26(7)	$C15-C16-C15^{iv}$	118.7(3)
$O2^{i}$ – $U1$ – $C7^{i}$	26.45(6)	C15-C16-C18	120.65(16)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C7^{i}$	92.82(7)	$C15^{iv}$ – $C16$ – $C18$	120.65(16)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $C7^{i}$	145.48(7)	$C14C17C14^{\mathrm{iv}}$	121.8(3)
O1–U1–C7	92.04(9)	$C19^{iv}-C18-C19$	117.7(3)

Tabelle 8.61: (CH₃)₂NH₂[UO₂(*3F*-BBC)] · x LM (**16**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8 Anhan	g
---------	---

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O1 ⁱ –U1–C7	87.50(8)	$C19^{iv}-C18-C16$	121.13(16)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C7$	148.02(7)	C19-C18-C16	121.13(16)
O3–U1–C7	26.54(6)	C20-C19-C18	121.3(3)
O2–U1–C7	26.45(6)	C19-C20-C21	121.1(3)
$O2^{i}$ – $U1$ – $C7$	95.26(7)	$C20-C21-C20^{iv}$	117.4(4)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C7$	145.48(7)	C20-C21-C22	121.30(18)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $C7$	92.82(7)	$C20^{iv}C21C22$	121.30(18)
$C7^{i}$ – $U1$ – $C7$	121.70(10)	$C23-C22-C23^{iv}$	118.2(4)
$O1-U1-C26^{iii}$	90.48(6)	C23-C22-C21	120.90(19)
$O1^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	90.47(6)	$C23^{iv}-C22-C21$	120.90(19)
$O3^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	92.73(4)	C24-C23-C22	120.3(3)
$O3-U1-C26^{iii}$	92.73(4)	F2-C24-C23	114.1(3)
$O2-U1-C26^{iii}$	145.57(4)	F2-C24-C25	122.7(3)
$O2^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	145.57(4)	C23-C24-C25	123.1(3)
$O4^{ii}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	26.33(5)	$C24C25C24^{\mathrm{iv}}$	115.0(4)
$O4^{iii}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	26.33(5)	C24-C25-C26	122.51(18)
$C7^{i}$ – $U1$ – $C26^{iii}$	119.15(5)	$C24^{iv}-C25-C26$	122.51(18)
$C7-U1-C26^{iii}$	119.15(5)	$O4-C26-O4^{iv}$	119.1(4)
C7-O2-U1	93.54(14)	O4-C26-C25	120.5(2)
C7-O3-U1	93.66(15)	$O4^{iv}$ -C26-C25	120.5(2)
C26–O4–U1 ^v	94.1(2)	$O4-C26-U1^{v}$	59.5(2)
C2-C1-C6	116.9(2)	$O4^{iv}$ -C26-U1 ^v	59.5(2)
C2-C1-C7	121.2(2)	$C25-C26-U1^{v}$	180.0
(i) $-x + 2, y, -z +$	5/2; (ii) $-x + 3/2$, y + 1/2, -z + 3/2; (iii) $x + 1/2, -z + 3/2;$	1/2, y +
1/2, z + 1; (iv) - x	+1, y, -z + 1/2; (v) $x - 1/2, y - 1/2, z - 1.$	

Tabelle 8.61: (CH₃)₂NH₂[UO₂(3F-BBC)] · x LM (**16**): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

$((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM"$ (17)

Tabelle 8.62: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[(($ Details zur Einkr	$UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(I)_6$ istallstrukturanalyse.	$H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}$:
Summenformel		$C_{144}H_{204}O_{84}F_{24}N_{18}U_{27}+LM$
Kristallform/-größe (mm)		Quader/ $0,\!20\times0,\!15\times0,\!15$
Molare Masse (g/mol)		10414,02
Raumgruppe (Nr.), Z		I4/m , Z = 16
Messgerät		Bruker D8 Venture
Messtemperatur (K)		100
Wellenlänge (Å)		0,71073
Gitterparameter:	a (Å)	37,5166(14)
	c (Å)	43,289(3)
Zellvolumen (Å ³)		60928(6)
$Dichte_{ber.} (g/ cm^3)$		1,20
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})		7,2
Absorptionskorrekturmethode		Multiscan
$2\Theta_{\min/\max}$ (°)		1,8/21,3
Indexparameter		
	$h_{\min/\max}$	-38/38
	$k_{\min/\max}$	-38/38
	$l_{min/max}$	-44/44
F(000)		19056
Zahl der Reflexe		
	gemessen	297931
	unabhängig	17279
	beobachtet	8759
Gütefaktoren		
	R_{int}	0.119
	R1 (beob./ alle Daten)	0,0700/0,1482
	wR2 (beob./ alle Daten)	0,1600/0,2269

8 Anhang

	GooF (beob./ alle Daten)	1,066/1,070
Anzahl der Parameter		783
Anzahl der Restraints		168
$\Delta \rho_{\rm min/max}~(10^{\text{-}6}~{\rm e/pm^{\text{-}3}})$		-1,79/0,98

Tabelle 8.63: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}$ Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$	Bes. (< 1)		
U2	8h	0.56610(7)	0.12824(6)	0.500000	0.2038(10)			
U1	4e	0.500000	0.500000	0.82897(7)	0.1837(11)			
U3	16i	0.34584(3)	0.18568(3)	0.61044(3)	0.1363(4)			
U4	16i	0.42330(3)	0.19938(3)	0.67869(3)	0.1351(4)			
U5	16i	0.41113(3)	0.27473(3)	0.74286(3)	0.1307(4)			
U6	16i	0.32178(3)	0.34045(3)	0.74128(3)	0.1336(4)			
U7	16i	0.24789(3)	0.32762(3)	0.67607(3)	0.1346(4)			
U8	16i	0.25966(3)	0.24773(3)	0.60988(3)	0.1310(4)			
01	4e	0.500000	0.500000	0.8704(8)	0.23(2)			
O2	4e	0.500000	0.500000	0.7899(6)	0.147(13)			
O3	8h	0.5726(11)	0.0796(7)	0.500000	0.232(16)			
O4	8h	0.5593(8)	0.1711(5)	0.500000	0.174(12)			
O5	16i	0.3218(5)	0.1480(4)	0.6184(4)	0.144(6)			
O6	16i	0.3705(5)	0.2249(5)	0.6009(4)	0.151(6)			
07	16i	0.3901(5)	0.1636(4)	0.6442(4)	0.133(5)			
08	16i	0.3660(5)	0.1873(4)	0.6631(4)	0.134(6)			
O9	16i	0.4193(5)	0.1636(5)	0.7054(4)	0.154(6)			
O10	16i	0.4285(4)	0.2343(5)	0.6525(4)	0.145(6)			
O11	16i	0.4490(3)	0.2358(4)	0.7167(3)	0.112(5)			
O12	16i	0.3828(4)	0.2348(4)	0.7075(3)	0.107(4)			
O13	16i	0.4070(5)	0.2427(5)	0.7731(4)	0.155(6)			
014	<i>16i</i>	0.4179(4)	0.3056(4)	0.7126(3)	0.133(5)			
	Fortsetzung auf der nächsten Seite							

8 Annang	8	Anhang
----------	---	--------

O15	1 <i>6i</i>		5		€ Iso / eq	Deb. $((1)$
O16		0.3655(4)	0.3090(4)	0.7665(4)	0.117(5)	
010	16i	0.3487(5)	0.2843(5)	0.7438(4)	0.139(6)	
O17	16i	0.2924(5)	0.3264(5)	0.7693(4)	0.156(6)	
O18	16i	0.3521(5)	0.3564(5)	0.7123(4)	0.155(6)	
O19	16i	0.2741(4)	0.3652(4)	0.7132(3)	0.116(5)	
O20	16i	0.2954(4)	0.3022(4)	0.7045(3)	0.110(5)	
O21	16i	0.2165(5)	0.3140(5)	0.7029(4)	0.157(7)	
O22	16i	0.2785(4)	0.3431(5)	0.6483(4)	0.151(6)	
O23	16i	0.2260(5)	0.2840(4)	0.6424(3)	0.130(5)	
O24	16i	0.2542(5)	0.2676(5)	0.6618(4)	0.139(6)	
O25	16i	0.2299(5)	0.2116(4)	0.6189(4)	0.136(6)	
O26	16i	0.2893(4)	0.2829(5)	0.5996(4)	0.139(6)	
O27	16i	0.2965(4)	0.2077(4)	0.5830(3)	0.105(4)	
O28	16i	0.3055(4)	0.2203(4)	0.6391(3)	0.105(4)	
O29	16i	0.3036(7)	0.2259(7)	0.7080(5)	0.237(12)	
F1	16i	0.6321(7)	0.1420(7)	0.6065(6)	0.306(15)	
F2	16i	0.5002(6)	0.1201(8)	0.6064(6)	0.285(14)	
F3	16i	0.4558(7)	0.3673(8)	0.8235(7)	0.293(13)	
F4	16i	0.5864(6)	0.3914(7)	0.8241(7)	0.283(13)	
C1_1	16i	0.5608(9)	0.3447(9)	0.7900(7)	0.140(8)	
$C2_1$	16i	0.5303(8)	0.3232(8)	0.7806(6)	0.141(8)	
H2_1	16i	0.533996	0.303417	0.767227	0.169^{*}	
$C3_1$	16i	0.4964(8)	0.3308(8)	0.7906(6)	0.131(8)	
C4_1	16i	0.4915(9)	0.3619(8)	0.8104(6)	0.134(8)	
$C5_1$	16i	0.5226(10)	0.3798(9)	0.8207(6)	0.145(8)	
$C6_1$	16i	0.5568(9)	0.3729(8)	0.8096(6)	0.133(8)	
C7_1	16i	0.5964(11)	0.3362(10)	0.7763(7)	0.151(10)	
C8_1	16i	0.4685(9)	0.3092(9)	0.7760(7)	0.131(9)	

Tabelle 8.63: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}:$ Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter U: (Å²) – Fortsetzung

8 Annang	8	Anhang
----------	---	--------

Atom	Wyckoff-Lage	X	<u>у</u> у	Z	$U_{iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
C9_1	<i>16i</i>	0.5138(11)	0.4155(14)	0.8376(12)	0.195(13)	
01_1	16i	0.6236(5)	0.3533(5)	0.7804(5)	0.147(7)	
O2_1	16i	0.5974(5)	0.3093(5)	0.7556(5)	0.149(6)	
O3_1	16i	0.4754(5)	0.2843(5)	0.7576(5)	0.143(6)	
04_1	16i	0.4362(6)	0.3182(5)	0.7812(4)	0.145(6)	
$O5_1$	16i	0.5092(15)	0.4085(11)	0.8688(8)	0.42(3)	
06_{1}	16i	0.5092(13)	0.4416(7)	0.8260(7)	0.31(2)	
C1_2	16i	0.5888(9)	0.1771(8)	0.6429(7)	0.140(8)	
C2_2	16i	0.5947(10)	0.1537(8)	0.6166(6)	0.149(9)	
C3_2	16i	0.5623(11)	0.1366(8)	0.6054(7)	0.157(9)	
C4_2	16i	0.5271(9)	0.1422(8)	0.6177(7)	0.136(8)	
$C5_2$	16i	0.5255(9)	0.1650(8)	0.6432(7)	0.138(8)	
C6_2	16i	0.5563(8)	0.1824(7)	0.6556(7)	0.133(8)	
H6_2	16i	0.553912	0.197760	0.672943	0.160^*	
C7_2	16i	0.6208(12)	0.1972(9)	0.6542(7)	0.150(10)	
$C8_2$	16i	0.5665(11)	0.1177(14)	0.5760(10)	0.206(14)	
C9_2	16i	0.4909(10)	0.1731(8)	0.6564(8)	0.142(10)	
01_2	16i	0.6125(5)	0.2187(5)	0.6774(5)	0.154(7)	
$O2_2$	16i	0.6504(5)	0.1986(5)	0.6427(5)	0.148(7)	
O3_2	16i	0.5649(12)	0.1289(11)	0.5505(7)	0.34(2)	
$O4_2$	16i	0.5711(15)	0.0825(9)	0.5801(10)	0.20(2)	0.5
$O5_2$	16i	0.4906(5)	0.1946(5)	0.6799(5)	0.150(6)	
$O6_2$	16i	0.4613(6)	0.1613(5)	0.6459(5)	0.149(7)	
C1_3	8h	0.3787(11)	0.1532(10)	0.500000	0.130(11)	
C2_3	16i	0.3941(9)	0.1431(8)	0.5263(7)	0.145(8)	
C3_3	16i	0.3762(10)	0.1549(9)	0.5559(9)	0.147(10)	
C4_3	16i	0.4257(8)	0.1262(8)	0.5279(6)	0.139(8)	
$C5_3$	8h	0.4452(13)	0.1196(12)	0.500000	0.166(13)	
	For	rtsetzung auf	der nächster	n Seite		

Tabelle 8.63: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM$ " (17): Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter Uine* (a. (Å²) – Fortsetzung

	parameter	$C_{1SO^*/eq}$ (11) 1010500201	-16.		
Atom	Wyckoff-Lage	Х	У	Z	$U_{\rm iso^*/eq}$	Bes. (< 1)
C6_3	8h	0.488(2)	0.110(2)	0.500000	0.201(18)	
F1_3	16i	0.4463(8)	0.1132(8)	0.5570(5)	0.310(14)	
01_3	8h	0.5103(12)	0.1227(18)	0.500000	0.43(6)	
O2_3	8h	0.4836(18)	0.0687(19)	0.500000	0.41(4)	
O3_3	16i	0.3456(6)	0.1701(5)	0.5540(4)	0.147(7)	
04_3	16i	0.3914(5)	0.1508(5)	0.5825(5)	0.153(7)	
C1_4	8h	0.7351(10)	0.2150(10)	0.500000	0.127(11)	
$C2_4$	16i	0.7218(7)	0.2001(7)	0.4724(7)	0.122(7)	
C3_4	16i	0.7340(9)	0.2156(9)	0.4447(8)	0.136(9)	
C4_4	16i	0.6974(8)	0.1731(10)	0.4735(8)	0.146(9)	
$C5_4$	8h	0.6843(11)	0.1583(13)	0.500000	0.153(12)	
C6_4	8h	0.6535(17)	0.1361(18)	0.500000	0.202(17)	
F1_4	16i	0.6853(7)	0.1560(7)	0.4451(7)	0.291(12)	
01_4	8h	0.7573(5)	0.2410(6)	0.4460(4)	0.157(7)	
O2_4	8h	0.7228(5)	0.2104(5)	0.4185(4)	0.143(6)	
O3_4	8h	0.6222(13)	0.1412(16)	0.500000	0.37(4)	
04_4	8h	0.6684(13)	0.0954(10)	0.500000	0.31(3)	

Tabelle 8.63: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{(17)}:$ Atomlagen und isotrope bzw. Äquivalente thermische Auslenkungsparameter $U_{iso^*/eq}$ (Å²) – Fortsetzung.

Tabelle 8.64: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}$ Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
U2	0.238(3)	0.180(2)	0.193(2)	0.0087(18)	0.000	0.000
U1	0.2005(18)	0.2005(18)	0.150(2)	0.000	0.000	0.000
F1	0.27(3)	0.32(3)	0.32(3)	-0.09(2)	0.14(2)	-0.12(2)
U3	0.1556(10)	0.1292(9)	0.1242(9)	0.0011(8)	0.0010(7)	0.0026(7)
U4	0.1428(9)	0.1269(9)	0.1356(9)	0.0001(7)	0.0021(7)	0.0026(8)
U5	0.1360(9)	0.1344(9)	0.1216(9)	-0.0052(7)	0.0095(7)	0.0049(7)
U6	0.1381(9)	0.1365(9)	0.1263(9)	-0.0020(7)	0.0045(8)	0.0013(7)
		Fortsetz	zung auf der	nächsten Seite	e	

8	Anhang
---	--------

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
U7	0.1397(9)	0.1427(9)	0.1214(9)	-0.0005(7)	0.0062(7)	0.0022(7)
U8	0.1399(9)	0.1408(9)	0.1123(8)	-0.0056(7)	0.0077(7)	0.0053(7)
O1	0.31(4)	0.31(4)	0.06(2)	0.000	0.000	0.000
O2	0.19(2)	0.19(2)	0.053(18)	0.000	0.000	0.000
O3	0.34(5)	0.091(19)	0.26(4)	0.05(2)	0.000	0.000
O4	0.27(3)	0.047(13)	0.20(3)	0.038(16)	0.000	0.000
O5	0.159(15)	0.134(14)	0.140(15)	-0.015(12)	-0.015(12)	0.015(11)
O6	0.184(17)	0.157(16)	0.112(13)	0.040(13)	0.017(12)	-0.001(11)
07	0.163(15)	0.123(13)	0.113(13)	-0.003(11)	0.000(11)	0.011(11)
08	0.167(16)	0.113(12)	0.123(13)	-0.009(11)	-0.001(12)	0.004(11)
O9	0.170(16)	0.141(15)	0.152(16)	0.006(12)	-0.040(13)	-0.004(12)
O10	0.127(13)	0.152(15)	0.155(15)	-0.001(11)	0.019(11)	-0.031(13)
O11	0.094(10)	0.117(11)	0.123(12)	0.009(8)	0.007(9)	-0.032(9)
O12	0.117(11)	0.105(10)	0.098(10)	-0.009(8)	0.006(9)	-0.005(8)
O13	0.167(16)	0.166(16)	0.131(14)	-0.013(13)	-0.014(12)	0.006(13)
O14	0.154(14)	0.153(14)	0.091(11)	-0.011(11)	0.019(10)	-0.012(10)
O15	0.108(11)	0.122(12)	0.121(12)	-0.017(9)	0.022(10)	0.022(10)
O16	0.140(14)	0.130(13)	0.148(15)	-0.012(11)	-0.004(12)	-0.007(12)
O17	0.147(15)	0.161(16)	0.160(16)	0.018(12)	0.010(13)	-0.019(13)
O18	0.175(17)	0.139(14)	0.150(15)	0.009(12)	0.006(13)	0.011(12)
O19	0.119(11)	0.113(11)	0.115(11)	0.021(9)	-0.020(9)	-0.025(9)
O20	0.127(11)	0.111(11)	0.093(10)	0.002(9)	-0.039(9)	-0.017(8)
O21	0.155(16)	0.187(17)	0.129(14)	0.015(13)	-0.022(12)	0.018(13)
O22	0.129(13)	0.149(15)	0.176(17)	-0.012(11)	0.013(13)	-0.002(13)
O23	0.150(15)	0.150(14)	0.089(11)	-0.026(11)	0.002(10)	0.022(10)
O24	0.144(14)	0.163(15)	0.110(13)	0.027(12)	-0.007(11)	-0.018(11)
O25	0.159(15)	0.141(14)	0.110(12)	-0.016(11)	0.007(11)	0.012(10)
O26	0.140(14)	0.155(15)	0.123(13)	-0.008(11)	0.010(11)	0.000(11)
O27	0.112(11)	0.128(11)	0.074(9)	0.026(9)	-0.004(8)	-0.016(8)
		Fortsetz	ung auf der	nächsten Seit	e	

Tabelle 8.64: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM$ " (17): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

8	Anhang
---	--------

	тт11	T 1.00	T 133	TT19	TT13	1193
Atom	U ¹¹	U ²²	\bigcup 55	\bigcup^{12}	\bigcup^{13}	\bigcup^{23}
O28	0.116(11)	0.118(11)	0.082(9)	0.009(9)	-0.003(8)	0.005(8)
O29	0.27(3)	0.24(2)	0.20(2)	0.08(2)	-0.11(2)	-0.071(19)
F3	0.20(2)	0.34(3)	0.34(3)	0.03(2)	-0.03(2)	-0.10(3)
F4	0.21(2)	0.30(3)	0.34(3)	-0.07(2)	0.06(2)	-0.11(2)
F2	0.19(2)	0.36(3)	0.30(3)	0.04(2)	-0.05(2)	-0.14(3)
$C1_1$	0.139(19)	0.17(2)	0.110(17)	0.009(18)	-0.006(16)	0.019(16)
$C2_1$	0.14(2)	0.16(2)	0.119(18)	0.000(18)	0.004(17)	-0.009(16)
$C3_1$	0.108(17)	0.17(2)	0.120(17)	-0.003(16)	-0.002(15)	-0.022(15)
C4_1	0.15(2)	0.16(2)	0.095(16)	0.003(18)	-0.029(16)	-0.012(15)
$C5_1$	0.18(2)	0.16(2)	0.100(17)	-0.014(19)	-0.011(17)	-0.019(15)
$C6_1$	0.15(2)	0.15(2)	0.096(17)	-0.001(19)	0.021(16)	-0.039(15)
$C7_1$	0.17(3)	0.18(3)	0.10(2)	0.02(2)	0.01(2)	-0.01(2)
$C8_1$	0.12(2)	0.17(3)	0.102(19)	0.01(2)	0.008(18)	-0.013(18)
$C9_1$	0.19(3)	0.21(3)	0.18(3)	0.00(3)	-0.02(3)	0.00(3)
O1_1	0.114(14)	0.168(18)	0.160(17)	-0.023(12)	-0.004(13)	0.002(13)
$O2_1$	0.137(14)	0.149(15)	0.161(17)	-0.016(12)	0.037(13)	-0.012(14)
$O3_1$	0.151(16)	0.128(14)	0.150(16)	0.001(12)	0.011(13)	-0.015(13)
O4_1	0.146(16)	0.145(15)	0.144(16)	-0.019(13)	0.025(13)	-0.009(12)
$O5_1$	0.76(10)	0.35(5)	0.14(3)	-0.02(5)	-0.03(4)	-0.01(3)
$O6_1$	0.60(6)	0.15(2)	0.18(3)	0.09(3)	0.00(3)	0.00(2)
$C1_2$	0.17(2)	0.140(19)	0.113(18)	0.005(18)	-0.004(17)	0.005(15)
$C2_2$	0.20(2)	0.16(2)	0.089(17)	-0.01(2)	0.003(18)	0.007(16)
$C3_2$	0.20(2)	0.16(2)	0.111(18)	0.007(19)	-0.006(18)	-0.041(16)
$C4_2$	0.15(2)	0.136(19)	0.118(19)	0.023(18)	0.014(18)	-0.008(16)
$C5_2$	0.15(2)	0.126(18)	0.139(19)	-0.003(17)	0.009(17)	-0.020(15)
$C6_2$	0.16(2)	0.109(17)	0.135(19)	0.006(17)	0.020(18)	-0.020(15)
C7_2	0.20(3)	0.15(2)	0.10(2)	-0.03(2)	-0.01(2)	-0.009(18)
C8_2	0.23(3)	0.25(3)	0.14(3)	0.01(3)	0.01(3)	-0.10(3)
C9_2	0.17(3)	0.11(2)	0.15(2)	0.01(2)	0.00(2)	-0.026(18)
		Fortsetz	ung auf der	nächsten Seit	e	

Tabelle 8.64: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM$ " (17): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

8	Anhang
---	--------

		1		01		0
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
01_2	0.143(15)	0.164(17)	0.156(17)	-0.021(13)	0.009(13)	-0.016(14)
O2_2	0.118(14)	0.175(18)	0.152(18)	-0.009(13)	0.013(13)	-0.010(13)
$O3_2$	0.47(6)	0.39(5)	0.15(2)	0.07(4)	0.06(3)	-0.13(3)
$O4_2$	0.40(7)	0.06(2)	0.16(4)	0.04(3)	-0.02(4)	-0.01(2)
$O5_2$	0.159(16)	0.147(16)	0.143(16)	0.001(13)	0.015(13)	-0.016(13)
$O6_2$	0.157(17)	0.124(15)	0.168(18)	-0.009(13)	0.007(14)	-0.024(12)
C1_3	0.14(3)	0.13(3)	0.11(3)	0.00(2)	0.000	0.000
C2_3	0.15(2)	0.154(19)	0.13(2)	0.032(16)	0.006(17)	0.020(16)
C3_3	0.17(3)	0.14(2)	0.13(2)	0.01(2)	-0.02(2)	0.00(2)
C4_3	0.14(2)	0.18(2)	0.098(18)	0.027(17)	-0.025(16)	0.035(16)
$C5_3$	0.15(3)	0.16(3)	0.18(3)	0.05(2)	0.000	0.000
$C6_3$	0.19(4)	0.19(4)	0.22(4)	0.06(4)	0.000	0.000
F1_3	0.35(3)	0.42(4)	0.160(19)	0.08(3)	-0.01(2)	-0.04(2)
O1_3	0.12(3)	0.34(7)	0.82(16)	-0.05(4)	0.000	0.000
$O2_3$	0.42(9)	0.33(7)	0.49(10)	0.09(7)	0.000	0.000
O3_3	0.19(2)	0.134(15)	0.116(14)	-0.001(14)	0.006(14)	-0.004(11)
$O4_3$	0.166(17)	0.162(17)	0.130(15)	0.052(13)	0.011(13)	-0.020(13)
$C1_4$	0.13(3)	0.14(3)	0.11(2)	0.02(2)	0.000	0.000
$C2_4$	0.121(17)	0.133(18)	0.111(18)	-0.024(14)	0.003(15)	0.004(15)
$C3_4$	0.17(2)	0.14(2)	0.10(2)	-0.027(19)	-0.01(2)	-0.02(2)
$C4_4$	0.111(19)	0.20(3)	0.13(2)	0.008(18)	-0.003(17)	0.013(19)
$C5_4$	0.10(2)	0.19(3)	0.16(3)	-0.05(2)	0.000	0.000
$C6_4$	0.15(3)	0.25(4)	0.20(4)	-0.07(3)	0.000	0.000
$F1_4$	0.30(3)	0.30(3)	0.28(3)	-0.02(2)	-0.04(3)	0.04(2)
O1_4	0.165(17)	0.172(18)	0.134(16)	-0.028(14)	-0.008(13)	-0.002(14)
$O2_4$	0.183(18)	0.140(15)	0.106(14)	-0.025(12)	0.049(13)	-0.009(12)
O3_4	0.20(4)	0.42(8)	0.49(9)	-0.20(5)	0.000	0.000
O4_4	0.33(6)	0.14(3)	0.45(7)	0.01(3)	0.000	0.000

Tabelle 8.64: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM$ " (17):Anisotrope thermische Auslenkungsparameter U^{ij} (Å²) – Fortsetzung.

8	Anhang

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U2–O4	1.630(19)	U8–O27	2.350(12)
U2–O3	1.84(2)	U8–O28	2.370(13)
U2-O1_3	2.10(4)	U8–O24	2.376(16)
U2-O3_4	2.16(4)	U8–O2_4 $^{\rm v}$	2.479(16)
U2-O3_2	2.19(3)	U8–O1_4 $^{\rm v}$	2.524(19)
$U2-O3_2^i$	2.19(3)	U8–C3_4 v	2.96(3)
U2-C6_3	3.01(8)	07–08	1.51(2)
U1–O2	1.69(3)	O15–O16	1.49(2)
U1–O1	1.79(3)	O23–O24	1.48(2)
U1O61 ⁱⁱ	2.22(3)	F3-C4_1	1.47(3)
U1-O6_1 ⁱⁱⁱ	2.22(3)	$F4-C6_1$	1.45(3)
U1-O6_1 ^{iv}	2.22(3)	$F2-C4_2$	1.40(3)
U1-O6_1	2.22(3)	$C1_1-C6_1$	1.36(4)
F1–C2_2	1.54(4)	$C1_1-C2_1$	1.46(4)
U3–O5	1.712(17)	C1_1-C7_1	1.49(4)
U3–O6	1.79(2)	$C2_1-C3_1$	1.38(3)
U3–O28	2.349(13)	C3_1-C4_1	1.46(4)
U3–O27	2.351(13)	C3_1-C8_1	1.47(4)
U3–O7	2.360(16)	$C4_1–C5_1$	1.42(4)
U3–O8	2.404(17)	$C5_1-C6_1$	1.39(4)
U3-O4_3	2.469(16)	$C5_1-C9_1$	1.56(5)
U3-O3_3	2.511(18)	C7_1-O1_1	1.22(4)
U3-C3_3	2.86(4)	C7_1–O2_1	1.35(3)
U3–U8	3.9842(16)	C8_1-O3_1	1.26(3)
U4–O10	1.743(19)	C8_1-O4_1	1.28(3)
U4–O9	1.777(18)	$C9_1-O6_1$	1.11(4)
U4–O8	2.297(17)	$C9_1-O5_1$	1.39(5)
U4–O11	2.345(14)	$C1_2-C6_2$	1.35(3)
U4–O7	2.362(17)	C1_2-C2_2	1.45(4)

Tabelle 8.65: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}:$ Ausgewählte Bindungslängen (Å).

8 Anhang

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U4–O12	2.372(14)	$C1_2-C7_2$	1.50(4)
U4-O6_2	2.467(18)	$C2_2-C3_2$	1.46(4)
$U4-O5_2$	2.530(19)	$C3_2-C4_2$	1.44(4)
U4-C9_2	2.89(4)	$C3_2-C8_2$	1.47(4)
U4-U5	3.9894(16)	$C4_2–C5_2$	1.40(4)
U5–O14	1.766(16)	$C5_2-C6_2$	1.43(3)
U5–O13	1.784(18)	$C5_2-C9_2$	1.45(4)
U5–O11	2.332(13)	C7_2–O2_2	1.22(4)
U5–O16	2.368(17)	C7_2–O1_2	1.32(3)
U5–O15	2.371(15)	C8_2–O3_2	1.18(5)
U5–O12	2.393(13)	C8_2-O4_2	1.34(5)
U5-O4_1	2.512(18)	C9_2-O6_2	1.28(3)
U5-O3_1	2.522(19)	$C9_2-O5_2$	1.30(3)
U5-C8_1	2.89(3)	C1_3-C2_3	1.33(3)
U6017	1.721(19)	$C1_3-C2_3^i$	1.33(3)
U6018	1.796(18)	C2_3-C4_3	1.35(4)
U6015	2.299(15)	C2_3-C3_3	1.52(4)
U6–O16	2.341(17)	C3_3-O3_3	1.28(3)
U6O19	2.356(14)	C3_3-O4_3	1.29(3)
U6–O20	2.359(12)	$C4_3-C5_3$	1.43(3)
U6-O2_1 ⁱⁱ	2.456(17)	C4_3-F1_3	1.55(3)
U601_1 ⁱⁱ	2.47(2)	$C5_3-C6_3$	1.65(7)
U6–C7_ 1^{ii}	2.87(4)	C6_3-O1_3	0.96(8)
U6–U7	3.9856(16)	C6_3-O2_3	1.56(8)
U7–O21	1.732(19)	$C1_4–C2_4^i$	1.41(3)
U7–O22	1.761(18)	$C1_4-C2_4$	1.41(3)
U7–O23	2.340(16)	$C2_4-C4_4$	1.36(4)
U7–O24	2.348(17)	$C2_4-C3_4$	1.41(4)
U7–O19	2.351(14)	C3_4-O2_4	1.22(3)

Tabelle 8.65: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{(17)}:$ Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
U7–O20	2.366(13)	C3_4-O1_4	1.30(3)
U7–O2_ 2^{ii}	2.49(2)	$C4_4-C5_4$	1.37(3)
U7–O1_ 2^{ii}	2.501(18)	$C4_4-F1_4$	1.46(4)
U7–C7_ 2^{ii}	2.87(4)	$C5_4-C6_4$	1.43(6)
U8–O26	1.782(17)	C6_4-O3_4	1.19(7)
U8–O25	1.797(16)	C6_4-O4_4	1.62(7)
U8-O23	2.330(17)		
(i) $x, y, -z +$	1; (ii) $y, -x + 1, z$; (iii) $-y$	+1, x, z; (iv) $-x + 1$	1, -y + 1, z;
(v) $y, -x + 1,$	-z + 1; (vi) $-y + 1, x, -z +$	- 1.	

Tabelle 8.65: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{(17)}:$ Ausgewählte Bindungslängen (Å) – Fortsetzung.

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}$ Ausgewählte Bindungswinkel (°).

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O4–U2–O3	178.6(17)	O24–U7–O19	135.4(5)
O4-U2-O1_3	87(2)	O21–U7–O20	92.5(7)
O3-U2-O1_3	92(2)	O22–U7–O20	89.8(7)
O4-U2-O3_4	86(2)	O23–U7–O20	107.8(5)
O3-U2-O3_4	95(2)	O24–U7–O20	71.0(5)
O1_3-U2-O3_4	173(3)	O19–U7–O20	64.6(5)
O4-U2-O3_2	89.1(11)	$O21-U7-O2_2^{ii}$	89.0(7)
O3-U2-O3_2	90.8(11)	$O22\text{-}U7\text{-}O2_2^{ii}$	88.8(8)
O1_3-U2-O3_2	88.9(12)	O23–U7–O2_ 2^{ii}	67.1(6)
O3_4-U2-O3_2	91.0(12)	$O24-U7-O2_2^{ii}$	103.9(6)
$O4U2O3_2^i$	89.1(11)	O19–U7–O2_ 2^{ii}	120.5(6)
$O3U2O3_2^i$	90.9(11)	$O20U7O2_2^{ii}$	174.7(6)
$O1_3-U2-O3_2^i$	88.9(12)	O21–U7–O1_2 ⁱⁱ	87.2(8)
$O3_4-U2-O3_2^i$	91.0(12)	$O22-U7-O1_2^{ii}$	90.3(7)
$O3_2-U2-O3_2^i$	177(2)	O23–U7–O1_2 ⁱⁱ	119.3(7)
	Fortsetzung auf d	er nächsten Seite	

8 Anhar	ıg
---------	----

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O4–U2–C6_3	94.0(18)	$O24-U7-O1_2^{ii}$	155.8(7)
O3-U2-C6_3	84.5(19)	O19–U7–O1_ 2^{ii}	68.2(6)
O1_3-U2-C6_3	7(3)	O20–U7–O1_2 ⁱⁱ	132.9(6)
O3_4-U2-C6_3	180(2)	$O2_2^{ii}-U7-O1_2^{ii}$	52.3(6)
O3_2-U2-C6_3	89.0(12)	$O21U7C7_2^{ii}$	88.2(9)
$O3_2^{i}-U2-C6_3$	89.0(12)	$O22U7C7_2^{ii}$	89.2(9)
O2–U1–O1	180.000(11)	$O23\text{-}U7\text{-}C7_2^{ii}$	92.0(10)
$O2-U1-O6_1^{ii}$	86.7(8)	$O24U7C7_2^{ii}$	128.8(10)
$O1-U1-O6_1^{ii}$	93.3(8)	O19–U7–C7_ 2^{ii}	95.6(9)
$O2-U1-O6_1^{iii}$	86.7(8)	$O20U7C7_2^{ii}$	160.2(9)
$O1-U1-O6_1^{iii}$	93.3(8)	$O2_2^{ii}\text{-}U7\text{-}C7_2^{ii}$	24.9(7)
$O6_1^{ii}$ -U1-O6_1 ⁱⁱⁱ	173.4(16)	$O1_2^{ii}\text{-}U7\text{-}C7_2^{ii}$	27.4(8)
$O2-U1-O6_1^{iv}$	86.7(8)	O21–U7–U6	91.9(6)
$O1-U1-O6_1^{iv}$	93.3(8)	O22–U7–U6	89.5(6)
$O6_1^{ii}$ -U1-O6_1 ^{iv}	89.81(10)	O23–U7–U6	140.3(5)
$O6_1^{iii}$ -U1-O6_1 ^{iv}	89.81(10)	O24–U7–U6	103.4(4)
O2-U1-O6_1	86.7(8)	O19–U7–U6	32.2(3)
O1-U1-O6_1	93.3(8)	O20-U7-U6	32.4(3)
O6_1 ⁱⁱ -U1-O6_1	89.81(10)	$O2_2^{ii}$ –U7–U6	152.7(5)
$O6_1^{iii}$ U1- $O6_1$	89.81(10)	$O1_2^{ii}$ –U7–U6	100.4(5)
$O6_1^{iv}-U1-O6_1$	173.4(16)	$C7_2^{ii}$ –U7–U6	127.8(8)
O5–U3–O6	178.2(8)	O26-U8-O25	177.8(7)
O5–U3–O28	90.6(7)	O26-U8-O23	93.3(7)
O6–U3–O28	90.0(6)	O25–U8–O23	88.5(6)
O5–U3–O27	88.7(7)	O26-U8-O27	88.9(6)
O6–U3–O27	90.0(7)	O25–U8–O27	89.5(6)
O28–U3–O27	64.2(4)	O23–U8–O27	172.5(5)
O5–U3–O7	87.5(7)	O26–U8–O28	90.1(6)
O6–U3–O7	93.9(7)	O25-U8-O28	90.5(6)

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{"}$ (17): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8 Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O28–U3–O7	108.6(5)	O23–U8–O28	108.9(5)
O27–U3–O7	171.9(5)	O27–U8–O28	63.9(4)
O5–U3–O8	89.7(7)	O26-U8-O24	93.4(7)
O6–U3–O8	92.1(7)	O25–U8–O24	88.8(7)
O28–U3–O8	71.8(6)	O23–U8–O24	36.7(5)
O27–U3–O8	136.0(5)	O27–U8–O24	136.0(5)
O7–U3–O8	36.8(5)	O28–U8–O24	72.1(5)
O5-U3-O4_3	91.6(8)	$O26U8O2_4^{v}$	90.6(7)
O6-U3-O4_3	88.0(7)	$O25U8O2_4^{v}$	88.9(7)
O28-U3-O4_3	176.3(6)	$O23U8O2_4^{v}$	68.6(7)
O27-U3-O4_3	118.9(6)	$O27U8O2_4^{v}$	118.5(6)
O7-U3-O4_3	68.4(7)	$O28U8O2_4^{v}$	177.4(6)
O8-U3-O4_3	105.1(7)	$O24U8O2_4^{v}$	105.4(7)
O5–U3–O3_3	90.1(7)	$O26U8O1_4^{v}$	89.3(7)
O6-U3-O3_3	88.2(7)	$O25U8O1_4^{v}$	88.8(7)
O28-U3-O3_3	129.8(6)	O23–U8–O1_4 $^{\rm v}$	118.2(6)
O27–U3–O3_3	65.6(6)	O27–U8–O1_4 $^{\rm v}$	68.9(6)
O7–U3–O3_3	121.6(7)	$O28U8O1_4^{v}$	132.8(6)
O8–U3–O3_3	158.4(7)	$O24U8O1_4^{v}$	154.9(7)
O4_3-U3-O3_3	53.3(7)	$O2_4v-U8-O1_4v$	49.6(6)
O5–U3–C3_3	92.6(9)	$O26-U8-C3_4^v$	88.7(8)
O6-U3-C3_3	86.3(8)	$O25U8C3_4^v$	90.0(8)
O28-U3-C3_3	156.1(8)	$O23U8C3_4^v$	92.5(8)
O27–U3–C3_3	92.2(8)	O27–U8–C3_4 $^{\rm v}$	94.6(7)
O7–U3–C3_3	95.2(9)	$O28U8C3_4^v$	158.6(7)
O8–U3–C3_3	131.8(9)	$O24-U8-C3_4^v$	129.3(8)
O4_3-U3-C3_3	26.8(7)	$O2_4v-U8-C3_4v$	23.9(6)
O3_3-U3-C3_3	26.6(7)	$O1_4^v$ – $U8$ – $C3_4^v$	25.8(6)
O5–U3–U8	93.2(6)	O26-U8-U3	85.8(5)

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}$ Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8 Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O6–U3–U8	86.4(5)	O25–U8–U3	93.5(5)
O28–U3–U8	32.6(3)	O23–U8–U3	141.0(4)
O27–U3–U8	32.0(3)	O27–U8–U3	32.1(3)
O7–U3–U8	141.1(4)	O28–U8–U3	32.2(3)
O8–U3–U8	104.3(5)	O24–U8–U3	104.3(4)
O4_3-U3-U8	150.2(5)	$O2_4$ v $-$ U 8 $-$ U 3	150.3(5)
O3_3-U3-U8	97.3(5)	$O1_4$ v $-$ U 8 $-$ U 3	100.8(5)
C3_3-U3-U8	123.6(8)	$C3_4$ v-U8-U3	126.4(6)
O10–U4–O9	178.5(8)	O8–O7–U3	73.2(9)
O10–U4–O8	93.6(7)	O8–O7–U4	68.8(9)
O9–U4–O8	87.8(7)	U3-O7-U4	124.3(7)
O10–U4–O11	88.5(7)	O7–O8–U4	73.5(10)
O9–U4–O11	91.0(7)	O7–O8–U3	70.0(9)
O8–U4–O11	134.9(6)	U4-O8-U3	125.3(8)
O10–U4–O7	94.2(7)	U5O11U4	117.1(6)
O9–U4–O7	86.4(7)	U4-O12-U5	113.7(6)
O8–U4–O7	37.7(5)	O16-O15-U6	72.8(9)
O11–U4–O7	172.1(6)	O16-O15-U5	71.6(9)
O10–U4–O12	89.6(6)	U6O15U5	126.0(7)
O9–U4–O12	91.5(7)	O15-O16-U6	69.7(9)
O8–U4–O12	70.5(6)	O15-O16-U5	71.8(9)
O11–U4–O12	64.5(5)	U6O16U5	124.2(7)
O7–U4–O12	108.1(6)	U7-O19-U6	115.7(6)
O10-U4-O6_2	89.8(7)	U6-O20-U7	115.0(6)
O9–U4–O6_2	89.2(8)	O24–O23–U8	73.3(10)
O8–U4–O6_2	104.9(7)	O24–O23–U7	71.9(9)
O11-U4-O6_2	120.2(6)	U8-O23-U7	126.5(8)
O7–U4–O6_2	67.2(7)	O23–O24–U7	71.2(9)
O12-U4-O6_2	175.3(6)	O23-O24-U8	69.9(9)

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{((17))}$ Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang
O	mang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O10-U4-O5_2	87.4(7)	U7-O24-U8	123.9(8)
$O9-U4-O5_2$	91.0(7)	U8-O27-U3	115.9(5)
$O8-U4-O5_2$	157.7(7)	U3-O28-U8	115.2(5)
O11-U4-O5_2	67.4(6)	$C6_1-C1_1-C2_1$	121(3)
O7-U4-O5_2	120.0(7)	$C6_1-C1_1-C7_1$	121(3)
O12-U4-O5_2	131.9(6)	$C2_1-C1_1-C7_1$	118(3)
O6_2-U4-O5_2	52.8(6)	$C3_1-C2_1-C1_1$	121(3)
O10-U4-C9_2	86.6(8)	$C2_1-C3_1-C4_1$	118(3)
O9–U4–C9_2	92.0(9)	$C2_1-C3_1-C8_1$	114(3)
O8–U4–C9_2	131.0(9)	$C4_1-C3_1-C8_1$	127(3)
O11-U4-C9_2	94.1(8)	$C5_1-C4_1-C3_1$	117(3)
O7-U4-C9_2	93.4(9)	$C5_1-C4_1-F3$	124(3)
O12-U4-C9_2	158.4(8)	$C3_1-C4_1-F3$	117(3)
O6_2-U4-C9_2	26.2(6)	$C6_1-C5_1-C4_1$	124(3)
O5_2-U4-C9_2	26.7(7)	$C6_1-C5_1-C9_1$	121(3)
O10-U4-U5	86.2(5)	$C4_1-C5_1-C9_1$	112(3)
O9–U4–U5	94.1(6)	$C1_1-C6_1-C5_1$	118(3)
O8–U4–U5	103.7(5)	$C1_1-C6_1-F4$	124(3)
O11-U4-U5	31.4(3)	$C5_1-C6_1-F4$	118(3)
O7–U4–U5	141.4(5)	O1_1-C7_1-O2_1	118(3)
O12–U4–U5	33.3(3)	O1_1-C7_1-C1_1	125(4)
O6_2-U4-U5	151.3(5)	O2_1-C7_1-C1_1	117(3)
O5_2-U4-U5	98.6(5)	$O1_1-C7_1-U6^{iii}$	58.9(19)
C9_2-U4-U5	125.1(7)	$O2_1-C7_1-U6^{iii}$	58.9(16)
O14-U5-O13	176.5(8)	C1_1–C7_1–U6 ⁱⁱⁱ	171(2)
O14–U5–O11	87.8(6)	O3_1-C8_1-O4_1	120(3)
O13-U5-O11	89.3(7)	O3_1-C8_1-C3_1	123(3)
O14-U5-O16	93.3(7)	O4_1-C8_1-C3_1	117(3)
O13-U5-O16	90.1(7)	O3_1-C8_1-U5	60.4(17)

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{"}$ (17): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O11-U5-O16	134.9(6)	O4_1-C8_1-U5	60.0(16)
O14–U5–O15	94.0(6)	$C3_1-C8_1-U5$	173(2)
O13–U5–O15	89.1(7)	$O6_1-C9_1-O5_1$	126(6)
O11-U5-O15	171.3(5)	$O6_1-C9_1-C5_1$	125(5)
O16-U5-O15	36.6(5)	$O5_1-C9_1-C5_1$	109(4)
O14–U5–O12	90.0(6)	C7_1–O1_1–U6 ⁱⁱⁱ	96(2)
O13–U5–O12	90.6(7)	C7_1–O2_1–U6 ⁱⁱⁱ	93(2)
O11-U5-O12	64.3(5)	C8_1-O3_1-U5	93.9(19)
O16-U5-O12	70.5(6)	C8_1-O4_1-U5	93.9(19)
O15–U5–O12	107.2(5)	C9_1-O6_1-U1	150(4)
O14-U5-O4_1	90.6(7)	$C6_2-C1_2-C2_2$	123(3)
O13-U5-O4_1	89.1(7)	$C6_2-C1_2-C7_2$	121(3)
O11-U5-O4_1	120.0(6)	C2_2-C1_2-C7_2	116(3)
O16-U5-O4_1	105.1(7)	C1_2-C2_2-C3_2	114(3)
O15-U5-O4_1	68.5(6)	$C1_2-C2_2-F1$	122(3)
O12-U5-O4_1	175.6(6)	$C3_2-C2_2-F1$	123(3)
O14-U5-O3_1	87.5(7)	C4_2-C3_2-C2_2	125(3)
O13-U5-O3_1	89.6(7)	C4_2-C3_2-C8_2	119(3)
O11-U5-O3_1	68.2(6)	C2_2-C3_2-C8_2	114(3)
O16-U5-O3_1	156.9(6)	F2-C4_2-C5_2	128(3)
O15-U5-O3_1	120.3(6)	F2-C4_2-C3_2	116(3)
O12-U5-O3_1	132.6(6)	$C5_2-C4_2-C3_2$	115(3)
O4_1-U5-O3_1	51.8(6)	$C4_2-C5_2-C6_2$	123(3)
O14-U5-C8_1	88.1(8)	$C4_2-C5_2-C9_2$	119(3)
O13-U5-C8_1	90.1(8)	$C6_2-C5_2-C9_2$	119(3)
O11-U5-C8_1	93.9(8)	$C1_2-C6_2-C5_2$	120(3)
O16-U5-C8_1	131.2(8)	O2_2-C7_2-O1_2	120(3)
O15-U5-C8_1	94.6(8)	O2_2-C7_2-C1_2	128(3)
O12-U5-C8_1	158.2(8)	O1_2-C7_2-C1_2	111(4)

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{"}$ (17): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang
O	mang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O4_1-U5-C8_1	26.1(6)	O2_2-C7_2-U7 ⁱⁱⁱ	59.5(19)
O3_1-U5-C8_1	25.7(6)	$O1_2\text{-}C7_2\text{-}U7^{\text{iii}}$	60.5(17)
O14–U5–U4	86.1(5)	$C1_2\text{-}C7_2\text{-}U7^{\text{iii}}$	168(3)
O13–U5–U4	92.5(6)	O3_2-C8_2-O4_2	119(4)
O11-U5-U4	31.5(3)	O3_2-C8_2-C3_2	129(5)
O16-U5-U4	103.5(4)	O4_2-C8_2-C3_2	112(5)
O15–U5–U4	140.1(4)	$O6_2-C9_2-O5_2$	119(3)
O12–U5–U4	33.0(3)	$O6_2-C9_2-C5_2$	124(3)
O4_1-U5-U4	151.4(5)	$O5_2-C9_2-C5_2$	117(3)
O3_1-U5-U4	99.6(5)	O6_2-C9_2-U4	58.3(18)
C8_1-U5-U4	125.3(7)	O5_2-C9_2-U4	61.2(18)
O17–U6–O18	178.4(8)	C5_2-C9_2-U4	172(2)
O17-U6-O15	88.0(7)	$\rm C7_2O1_2U7^{iii}$	92(2)
O18-U6-O15	92.9(7)	$C7_2–O2_2–U7^{iii}$	96(2)
O17-U6-O16	88.1(7)	C8_2-O3_2-U2	158(4)
O18-U6-O16	93.4(7)	$C9_2-O5_2-U4$	92(2)
O15-U6-O16	37.4(5)	C9_2-O6_2-U4	95(2)
O17-U6-O19	89.9(7)	$C2_3-C1_3-C2_3^i$	118(4)
O18-U6-O19	89.4(7)	C1_3-C2_3-C4_3	124(3)
O15–U6–O19	172.3(5)	C1_3-C2_3-C3_3	117(3)
O16-U6-O19	135.1(6)	C4_3-C2_3-C3_3	119(3)
O17-U6-O20	91.1(7)	O3_3-C3_3-O4_3	120(4)
O18–U6–O20	89.8(7)	O3_3-C3_3-C2_3	118(3)
O15-U6-O20	107.9(5)	O4_3-C3_3-C2_3	121(3)
O16-U6-O20	70.5(6)	O3_3-C3_3-U3	61.2(19)
O19–U6–O20	64.7(5)	O4_3-C3_3-U3	59.4(18)
O17-U6-O2_1 ⁱⁱ	89.5(7)	C2_3-C3_3-U3	173(2)
O18–U6–O2_1 ⁱⁱ	88.9(7)	C2_3-C4_3-C5_3	119(3)
O15-U6-O2_1 ⁱⁱ	120.3(7)	C2_3-C4_3-F1_3	129(3)

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{"}$ (17): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

8	Anhang

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O16-U6-O2_1 ⁱⁱ	157.6(7)	C5_3-C4_3-F1_3	112(3)
$O19-U6-O2_1^{ii}$	67.1(6)	$C4_3-C5_3-C4_3^i$	115(4)
$O20-U6-O2_1^{ii}$	131.8(6)	C4_3-C5_3-C6_3	122(2)
O17–U6–O1_1 ⁱⁱ	89.4(8)	$C4_3^i-C5_3-C6_3$	122(2)
O18–U6–O1_1 ⁱⁱ	89.7(8)	O1_3-C6_3-O2_3	125(8)
O15-U6-O1_1 ⁱⁱ	67.2(6)	O1_3-C6_3-C5_3	138(9)
O16-U6-O1_1 ⁱⁱ	104.7(6)	O2_3-C6_3-C5_3	96(6)
O19–U6–O1_1 ⁱⁱ	120.2(6)	O1_3-C6_3-U2	16(6)
O20–U6–O1_1 ⁱⁱ	175.1(6)	O2_3-C6_3-U2	109(4)
$O2_1^{ii}-U6-O1_1^{ii}$	53.1(6)	C5_3-C6_3-U2	154(5)
O17–U6–C7_1 ⁱⁱ	90.1(9)	C6_3-O1_3-U2	156(8)
O18-U6-C7_1 ⁱⁱ	88.6(9)	C3_3-O3_3-U3	92(2)
O15-U6-C7_1 ⁱⁱ	92.2(9)	C3_3-O4_3-U3	94(2)
$O16-U6-C7_1^{ii}$	129.7(9)	$C2_4^{i}-C1_4-C2_4$	116(4)
O19–U6–C7_1 ⁱⁱ	95.2(9)	$C4_4-C2_4-C3_4$	124(3)
O20–U6–C7_ 1^{ii}	159.8(9)	$C4_4-C2_4-C1_4$	120(3)
$O2_1^{ii}$ -U6-C7_1 ⁱⁱ	28.1(8)	$C3_4-C2_4-C1_4$	116(3)
$O1_1^{ii}$ – $U6$ – $C7_1^{ii}$	25.0(7)	O2_4-C3_4-O1_4	113(3)
O17-U6-U7	90.9(6)	O2_4-C3_4-C2_4	128(3)
O18–U6–U7	89.2(6)	O1_4-C3_4-C2_4	119(3)
O15–U6–U7	140.5(4)	$O2_4-C3_4-U8^{vi}$	55.2(17)
O16–U6–U7	103.0(5)	$O1_4-C3_4-U8^{vi}$	57.8(16)
O19–U6–U7	32.1(3)	$C2_4C3_4U8^{vi}$	170(2)
O20-U6-U7	32.6(3)	$C2_4-C4_4-C5_4$	125(4)
$O2_1^{ii}$ -U6-U7	99.2(5)	$C2_4-C4_4-F1_4$	120(3)
$O1_1^{ii}$ -U6-U7	152.3(5)	$C5_4-C4_4-F1_4$	115(3)
$C7_1^{ii}$ –U6–U7	127.3(8)	$C4_4C5_4C4_4^{i}$	114(5)
O21–U7–O22	177.4(8)	$C4_4-C5_4-C6_4$	122(2)
O21–U7–O23	88.4(7)	$C4_4^{i}-C5_4-C6_4$	122(2)

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM^{"}$ (17): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

Tabelle 8.66: $((CH_3)_2NH_2)_{18}[((UO_2)_6(O_2)_3(OH)_6)_4(UO_2)_3(H-dF-BTC)_{12}] \cdot LM$ " (17): Ausgewählte Bindungswinkel (°) – Fortsetzung.

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
022–U7–O23	91.9(7)	O3_4-C6_4-C5_4	135(7)
O21–U7–O24	87.9(8)	$O3_4-C6_4-O4_4$	119(6)
O22–U7–O24	94.0(7)	$C5_4-C6_4-O4_4$	106(5)
O23–U7–O24	36.9(5)	$C3_4-O1_4-U8^{vi}$	96.4(19)
O21–U7–O19	90.2(7)	$C3_4–O2_4–U8^{vi}$	101(2)
O22–U7–O19	89.8(7)	$C6_4-O3_4-U2$	158(6)
O23–U7–O19	172.3(6)		
(i) $x, y, -z + 1$; (ii) y	, -x + 1, z; (iii) $-y +$	1, x, z; (iv) $-x + 1, -y + 1,$, <i>z</i> ;
(v) $y, -x+1, -z+1;$	(vi) $-y + 1, x, -z + 1$		

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich all jenen meinen tiefen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz*, für seine kontinuierliche Unterstützung, die vielen bereichernden Hilfestellungen und die Möglichkeit, auf diesem faszinierenden Gebiet forschen zu dürfen. Zudem danke ich ihm für sein offenes Ohr für alle Anliegen und Fragen während meines gesamten Studiums.

Prof. Dr. Wickleder danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, *Prof. Dr. Griesbeck* für den Prüfungsvorsitz und *Dr. Volker von der Gönna* für die Protokollführung.

Der NMR- und Röntgenabteilung der Universität zu Köln möchte ich einen großen Dank aussprechen, insbesondere Dr. Ingo Pantenburg, Silke Kremer und Daniel Moog für die Aufnahmen der Röntgenpulverdiffraktogramme und die Vermessungen von Einkristallen. Dr. Jörg Neudörfl danke ich ebenfalls für die Einkristallmessungen. Für die umfassende Unterstützung und zahlreichen Aufnahmen (auch zu später Stunde) von Röntgenpulverdiffraktogrammen danke ich auch Dr. Markus Krüger, Sean S. Sebastian und Tim Mattick. Ebenso bedanke ich mich bei Silke Kremer und Dirk Pullem für die Elementaranalysen. Dr. Christian Tobeck, Susanna Wenzel und Lisa Körtgen danke ich für die DSC/TG-Messungen und Dr. Michael Wilhelm für die XPS-Messungen. Dr. Marc Hetzert und Lisa Körtgen danke ich für die Ramanspektren-Aufnahmen. Bei Dr. Erik Strub und Melisa Maslo möchte ich mich für die Untersuchungen mittels Gamma-Spektrometrie bedanken. Ich danke meinen Praktikantinnen und Praktikanten herzlich für ihre engagierte Mitarbeit und die wertvollen Ergebnisse, die sie zu meiner Forschung beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt dem aktuellen Arbeitskreis *Ruschewitz* sowie den ehemaligen Mitgliedern für die schöne Promotionszeit und die konstruktive Zusammenarbeit, die das Arbeiten im Labor und am Schreibtisch erleichtert hat. Auch die anderen Arbeitskreise im Institut haben durch ihre freundschaftliche und unterstützende Atmosphäre zu einem produktiven Umfeld beigetragen. Ein besonderer Dank geht an den Arbeitskreis *Wickleder* für die vielen bereichernden Gespräche. Dem Schüler:innenlabor-Team, Aimée Cammiade, Tim Mattick, Fabian Ledwig und vor allem unserem Chef, Markus van de Sand, danke ich für die stets humorvolle und produktive Zusammenarbeit.

Abschließend möchte ich meiner Familie, meinem Freund Fabian und all meinen Freundinnen und Freunden danken.

Meinen Freundinnen und Freunden danke ich für ihre wunderbare Unterstützung. Ohne euch hätte ich diese Reise nicht mit so viel Freude meistern können. Euer Beistand und die gemeinsame Zeit haben diese Promotion bedeutend leichter und unvergesslicher gemacht.

Meiner Mama, *Monika Christoffels*, danke ich von Herzen dafür, dass sie immer für mich da ist. Ob bei täglichen Gesprächen oder einer persönlichen Krise – mit ihrer warmherzigen Unterstützung hat sie mir stets den richtigen Rat gegeben, und als meine beste Freundin war und ist sie mir eine unersetzliche Stütze. Danke, Mama, für deinen Zuspruch und dass du immer an meiner Seite stehst.

Meinem Papa, *Elmar Christoffels*, danke ich dafür, dass er immer, egal zu welcher Uhrzeit, für mich da ist. Als mein bester Freund hat er mich in allen Bereichen – sogar auch fachlich – tatkräftig unterstützt. Seine kritischen Augen bei der Durchsicht dieser Arbeit haben mir sehr geholfen. Papa, für deine bedingungslose Unterstützung, egal in welcher Lebenslage, bin ich dir unendlich dankbar.

Meinem Freund *Fabian* danke ich besonders für seine bedingungslose Unterstützung in der letzten Phase meiner Promotion. Er hat mir stets Mut gemacht und mir geholfen, auch in schwierigen Zeiten die Kraft zu finden, weiterzumachen. Er bringt mich selbst in den anstrengendsten Momenten zum Lachen und ich bin ihm unendlich dankbar, dass er an meiner Seite steht. Danke, Fabian.

Erklärung

"Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere an Eides statt, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen und eingebundenen Artikeln und Manuskripten - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine Veröffentlichung der Dissertation vor Abschluss der Promotion nicht ohne Genehmigung des Promotionsausschusses vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Ordnung sind mir bekannt. Darüber hinaus erkläre ich hiermit, dass ich die Ordnung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis und zum Umgang mit wissenschaftlichem Fehlverhalten der Universität zu Köln gelesen und sie bei der Durchführung der Dissertation zugrundeliegenden Arbeiten und der schriftlich verfassten Dissertation beachtet habe und verpflichte mich hiermit, die dort genannten Vorgaben bei allen wissenschaftlichen Tätigkeiten zu beachten und umzusetzen. Ich versichere, dass die eingereichte elektronische Fassung der eingereichten Druckfassung vollständig entspricht."

06.05.2024, Köln

Datum, Ort

Unterschrift

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

 UoC-3: A Metal-Organic Framework with an Anionic Framework Based on Uranyl UO₂²⁺ Nodes and Partly Fluorinated Benzene-1,3,5-Tribenzoate Linkers
R. Christoffels, C. Breitenbach (née Stastny), J. P. Weber, L. Körtgen, C. Tobeck,
M. Wilhelm, S. Mathur, J.-M. Neudörfl, M. S. Z. Farid, M. Maslo, E. Strub, U. Ruschewitz Cryst Growth Des. 2022, 22, 681–692.

- 2. Two New Coordination Polymers with UO_2^{2+} Units and Fluorinated Aromatic Carboxylate Linkers
 - R. Christoffels, U. Ruschewitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 2020, 646, 156–151.