

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation lag der Fokus auf der Synthese und Charakterisierung von MOFs mit fluorierten Biphenyltetracarboxylat-Linkern. Weiterhin wurde der Einfluss der Fluorierung auf strukturelle Eigenschaften, die thermische Stabilität und das Sorptionsverhalten der erhaltenen MOFs untersucht. Insgesamt konnten 23 fluorierte MOFs mit dem monofluorierten und difluorierten Biphenyltetracarboxylat-Linker erhalten werden. Hierzu konnte erstmals das monofluorierte Biphenyltetracarboxylat synthetisiert und das literaturbekannte difluorierte Biphenyltetracarboxylat für die Synthese von MOFs verwendet werden. Bei den Syntheseversuchen zur Darstellung von fluorierten BTB-Linkern gelang es, das literaturunbekannte 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol herzustellen.

Es konnten fünf verschiedene MOF-Systeme mit unterschiedlichen Fluorierungsgraden und Metall-Kationen erhalten werden. Mit dem Strukturmotiv der *Paddle-Wheel*-Einheit konnten vier MOFs synthetisiert werden. Zum einen wurden zwei isotype fluorierte Zink-MOFs mit der Summenformel ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{DMA})_2] \cdot \text{DMA}$ und zum anderen zwei Kupfer-MOFs ${}^3_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})] \cdot 3 \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{L} = 4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$, $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$ dargestellt. Für die Kupfer-MOFs wurden spezifische Oberflächen von $S_{\text{BET}} = 1256 \text{ m}^2/\text{g}$ für die monofluorierte Verbindung und $S_{\text{BET}} = 1162 \text{ m}^2/\text{g}$ für die difluorierte Verbindung aus N_2 -Sorptionsisothermen ermittelt. Zehn fluorierte MOFs, jeweils fünf mit $\text{DMA}/\text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel und der allgemeinen Summenformel ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{L})(\text{DMA})_y(\text{H}_2\text{O})] \cdot z \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+} , $\text{L} = 4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$, $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$) und die restlichen fünf mit $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel und der allgemeinen Summenformel ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{L})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot x \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+} , $\text{L} = 4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$, $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$) konnten mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Aktivierung wurde exemplarisch an der Sorptionsmessung zeigte sich jedoch keine nennenswerte Stickstoffaufnahme. Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Co}_2(4\text{-}mF\text{-BPTC})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Bei der anschließenden

Zudem konnte erstmalig für das literaturbekannte unfluorierte MFM-300 fluorierte Derivate synthetisiert werden. Für die dreiwertigen Metalle gilt folgende Summenformel ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{L})] \cdot \text{Lsm}$ mit $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$, In^{3+} sowie $\text{L} = \text{BPTC}^{4-}$, $4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$ und $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$. Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, MOFs mit zweiwertigen Metallen in der MFM-300-Struktur zu erhalten. Hierbei lautet die Summenformel ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})] \cdot 2 \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} . Alle synthetisierten

Verbindungen wurden sukzessiv aktiviert und Sorptionsmessungen durchgeführt. Für die unfluorierte, monofluorierte und difluorierte Gallium-Verbindungen konnten spezifische Oberflächen von $S_{\text{BET}} = 1109, 1220, 1310 \text{ m}^2/\text{g}$ und für die Indium-Verbindungen von $S_{\text{BET}} = 3511, 2102, 630 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt werden. Besonders hervorzuheben ist, dass die difluorierte Gallium-Verbindung eine erhöhte N_2 -, CO_2 - und H_2 -Aufnahme im Vergleich zur monofluorierten Gallium-Verbindung aufweist. Dies zeigt, dass die höherer Fluorierung einen positiven Effekt auf die Sorptionseigenschaften hat. Die erforderliche optimale Aktivierungstemperatur erhöht sich mit Zunahme der Fluorierung. Dies ist ebenfalls in den TG-Kurven der verschiedenen Systeme zu beobachten, denn die Abgabe der Lösungsmittel erfolgt bei höheren Temperaturen. Im Gegensatz zum positiven Effekt der Fluorierung auf das Sorptionsverhalten nimmt mit höherer Fluorierung die thermische Stabilität im Vergleich der synthetisierten isostrukturellen MOFs ab. Hinzu kommen strukturelle Änderungen wie zum Beispiel die Erhöhung des Torsionswinkels in den höher fluorierten Strukturen. Zusammenfassend konnten verschiedene isostrukturelle fluorierte MOF-Systeme hergestellt und durch Vergleich der Einfluss der Fluorierung auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung verfolgt werden.

Abstract

The focus of the present thesis is on the synthesis and characterization of fluorinated MOFs. Furthermore, the influence of fluorination on structural properties, thermal stability and sorption behavior of the obtained MOFs was investigated. In summary, 23 fluorinated MOFs were obtained with the monofluorinated and difluorinated biphenyltetracarboxylate ligand. For this purpose, the monofluorinated biphenyltetracarboxylate was synthesized for the first time and the difluorinated biphenyltetracarboxylate known from the literature was used for the synthesis of MOFs. In attempts to synthesize fluorinated BTB linkers, literature-unknown 1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzene was obtained.

Five different MOF systems with different degrees of fluorination and metal cations were obtained. Four MOFs could be synthesized with the structural motif of the paddle-wheel unit. On the one hand, two isotopic fluorinated zinc MOFs with the formula ${}^3_{\infty}[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{DMA})_2] \cdot \text{DMA}$ and on the other hand two copper MOFs ${}^3_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})] \cdot 3 \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ with $\text{L} = 4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$, $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$ were obtained. For the copper MOFs specific surface areas of $S_{\text{BET}} = 1256 \text{ m}^2/\text{g}$ for the monofluorinated compound and $S_{\text{BET}} = 1162 \text{ m}^2/\text{g}$ for the difluorinated compound were determined from N_2 sorption isotherms. Ten fluorinated MOFs, five of them contain $\text{DMA} / \text{H}_2\text{O}$ as solvent and have the general formula ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{L})(\text{DMA})_y(\text{H}_2\text{O})] \cdot z \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+} , $\text{L} = 4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$, $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$), the remaining five with $\text{DMF} / \text{H}_2\text{O}$ as solvent and the general formula ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{L})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot x \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+} , $\text{L} = 4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$, $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$), were characterized by single crystal structure analysis. As an example, activation was performed on the compound ${}^3_{\infty}[\text{Co}_2(4\text{-}mF\text{-BPTC})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$. However, no significant nitrogen uptake was observed.

Fluorinated derivatives were synthesized for the first time for the well-known unfluorinated MFM-300. For the trivalent metals the formula is ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{L})] \cdot \text{solvent}$ with $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$, In^{3+} and $\text{L} = \text{BPTC}^{4-}$, $4\text{-}mF\text{-BPTC}^{4-}$ and $4,4'\text{-}dF\text{-BPTC}^{4-}$. In this thesis, also MOFs with divalent metals in the MFM-300 structure were synthesized for the first time. The formula is ${}^3_{\infty}[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})] \cdot 2 \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ with $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} . All compounds were gradually activated and sorption measurements were carried out. For the unfluorinated, monofluorinated and difluorinated gallium compounds, specific surfaces of $S_{\text{BET}} = 1109$, 1220 , $1310 \text{ m}^2/\text{g}$ and for the indium compounds of $S_{\text{BET}} = 3511$, 2102 , $630 \text{ m}^2/\text{g}$ were determined. It shall be emphasised that the difluorinated gallium

compound has an increased N_2 , CO_2 and H_2 uptake compared to the monofluorinated gallium compound. This shows that the higher fluorination has a positive effect on the sorption properties. The required activation temperature increases with the degree of fluorination. This can also be observed in the TG curves of the various systems, as the solvent molecules are released at higher temperatures. In contrast to the positive effect of fluorination on the sorption properties, a higher fluorination degree reduces thermal stability in a series of isostructural MOFs. In addition, there are structural changes such as increasing the torsion angles in the higher fluorinated structures. In summary, various isostructural fluorinated MOF systems were obtained and the influence of fluorination on the structure-property relationship was investigated.