
Synthese dipolarer, aromatischer Präkursor-moleküle und Koordinationspolymere zur Oberflächenmodifizierung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

Sonja Iris Katzbach
aus Offenbach

Frankfurt am Main (2023)

D30

Vom Fachbereich 14 der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Terfort
Prof. Dr. Norbert Auner

Datum der Disputation: 17.04.2024

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	vii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Selbstanordnende Monolagen (SAMs)	3
2.1.1 Definition und Aufbau	3
2.1.2 Abscheidung und Schichtbildung	4
2.1.3 Anwendung und Charakterisierung	5
2.2 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) und Koordinationspolymere (CPs)	6
2.2.1 Definition und Aufbau	6
2.2.2 Synthese	8
2.2.3 <i>Pillared-layer</i> MOFs, <i>paddlewheel</i> -Motiv und Interpenetration	8
2.2.4 Oberflächengebundene MOFs (SURMOFs)	10
2.2.5 Anwendungen und Charakterisierung	11
2.3 Methoden der (Oberflächen-)Analytik	11
2.3.1 Notation kristallographischer Richtungen und Ebenen	12
2.3.2 Ellipsometrie	14
2.3.3 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	15
2.3.4 Röntgenbeugung (XRD) an Einkristallen, Pulvern (PXRD) und Oberflächen (SXRD)	18
2.3.5 Rastertunnelmikroskopie (STM)	20
2.3.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	22
2.3.7 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie)	23
2.3.8 Ermittlung der Austrittsarbeit durch Kelvin-Sonde oder durch Auswertung der Sekundärelektronenkante (SECO)	25
2.3.9 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels EGaIn-Elektrode	27
2.3.10 Kontaktwinkelgoniometrie	28
2.3.11 Magnetometer mit vibrierender Probe (VSM)	29

3	Projekt 1: Untersuchung der strukturellen Vielfalt von Kupfer(II)terephthalat-Koordinationspolymeren	33
3.1	Einleitung und Motivation	33
3.2	Diskussion der Ergebnisse	34
3.2.1	Thermodynamisch kontrollierte Synthesen	36
3.2.2	Kinetisch kontrollierte Synthesen	38
3.2.3	Synthesen durch Phasenumwandlungen	40
3.2.4	Phasenumwandlungen	43
3.2.5	Synthesen im Grammmaßstab	45
3.2.6	Wasserstabilität und Hydrolyse	47
3.2.7	Identifizierung strukturstabilisierender Wechselwirkungen	49
3.3	Zusammenfassung	51
3.4	Eigene Anteile am Projekt	54
4	Projekt 2: Aufklärung der Kristallstruktur von SURMOF-2	55
4.1	Einleitung und Motivation	55
4.2	Diskussion der Ergebnisse	55
4.2.1	Synthese des Materials	55
4.2.2	Strukturlösung aus Pulverdaten	57
4.2.3	Vergleich und kritische Auseinandersetzung mit bereits veröffentlichten Strukturmodellen	59
4.2.4	Abscheidung von dünnen β -Cu ₂ (bdc)(OH) ₂ -Schichten	67
4.3	Zusammenfassung und Ausblick	69
4.4	Eigene Anteile am Projekt	70
5	Projekt 3: Dipolare <i>pillar</i>-Liganden für den Aufbau MOF-basierter Sensoren	71
5.1	Einleitung und Motivation	71
5.2	Diskussion der Ergebnisse	73
5.2.1	Synthese der <i>pillar</i> -Präkursoren	73
5.2.2	Kristallisationsexperimente zur Synthese von <i>pillared-layer</i> MOF Einkristallen und Pulvern	78
5.2.3	Abscheidung auf Oberflächen und erste Vorexperimente zur Sensorik	87
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	89
5.4	Eigene Anteile am Projekt	90
6	Projekt 4: Die 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe als <i>in situ</i> abspaltbare Schutzgruppe zur Abscheidung selbstanordnender Terphenylthiolat-Monolagen	91
6.1	Einleitung und Motivation	91
6.2	Diskussion der Ergebnisse	93
6.2.1	Syntheseplanung und Wahl der Schutzgruppe	93

6.2.2	Darstellung der substituierten Terphenylthiole	95
6.2.3	Abscheidung der Terphenylthiole auf Gold-Oberflächen und Untersuchung der <i>in situ</i> Entschätzung	103
6.3	Zusammenfassung	108
6.4	Veröffentlichung zum Projekt und eigene Anteile	110
7	Projekt 5: Der Einfluss der Kopfgruppe auf die Ladungstransporteigenschaften von Oligophenylthiolat-SAMs	111
7.1	Einleitung und Motivation	111
7.2	Diskussion der Ergebnisse	113
7.2.1	Synthese der substituierten Oligophenylthiole	113
7.2.2	Spektroskopische und mikroskopische Charakterisierung der Monolagen	115
7.2.3	Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung und der Ladungstransporteigenschaften	122
7.3	Zusammenfassung	125
7.4	Veröffentlichungen zum Projekt und eigene Anteile	126
8	Zusammenfassung	127
9	Experimenteller Teil	131
9.1	Arbeitsmethoden, Materialien und Geräte	131
9.2	Analytische und spektroskopische Methoden	134
9.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften, Synthesevorschriften und analytische Daten zu Projekt 1	137
9.3.1	AAV 1: Solvothermale MOF-Synthesen	137
9.3.2	AAV 2: MOF-Synthesen, konventionelles Heizen	138
9.3.3	AAV 3: MOF-Synthesen, Lösungsmittelkontakt bei RT	138
9.3.4	AAV 4: Aufarbeitung der hergestellten MOFs	138
9.3.5	AAV 5: Wasserstabilitätstests	138
9.3.6	Cu(bdc)(dmf) CP1	139
9.3.7	Cu(bdc)(NHMe ₂) ₂ CP2	141
9.3.8	α -Cu(bdc)(OH ₂) ₂ ·DMA CP3	142
9.3.9	α -Cu ₂ (bdc)(OH) ₂ CP4	143
9.3.10	Cu(bdc)(OH ₂) ₂ ·H ₂ O CP5	145
9.3.11	Cu(bdc)(OH ₂) ₂ CP6	147
9.3.12	Cu(bdc)(NH ₃) ₂ CP7	148
9.3.13	β -Cu ₂ (bdc)(OH) ₂ CP8	149
9.3.14	Cu(bdc) CP9	150
9.3.15	β -Cu(bdc)(OH ₂) ₂ ·DMA CP10	151

9.4	Synthesevorschrift zu Projekt 2	152
9.4.1	Zur Strukturlösung geeignete Probe von β -Cu ₂ (bdc)(OH) ₂	152
9.5	Allgemeine Arbeitsvorschriften, Synthesevorschriften und analytische Daten zu Projekt 3	152
9.5.1	AAV 6: Mikrowellen-assistierte Suzuki-Kupplungen	152
9.5.2	1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol 19	153
9.5.3	1,4-Dibrom-2,5-diethylbenzol 20	153
9.5.4	2,5-Dibrombenzaldehyd 27	154
9.5.5	(1 <i>E</i> ,2 <i>E</i>)-1,2-Bis(dibrombenzyliden)hydrazin 28	154
9.5.6	5,8-Dibromphthalazin 29	155
9.5.7	3,6-Bis(trimethylsilyl)phthalonitril 33	155
9.5.8	3,6-Diiodphthalonitril 35	156
9.5.9	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol 38	157
9.5.10	1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol 40	158
9.5.11	1,4-Dibrom-2,3-dinitrobenzol 41	158
9.5.12	1,4-Bis(4-pyridyl)benzol 1	159
9.5.13	2,5-Dimethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol 2	159
9.5.14	2,5-Diethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol 3	160
9.5.15	3,6-Bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin 6	161
9.5.16	3,6-Bis(4-pyridyl)pyridazin 7	161
9.5.17	5,8-Bis(4-pyridyl)phthalazin 8	162
9.5.18	2,3-Dicyano-1,4-bis(4-pyridyl)benzol 10	163
9.5.19	4,7-Bis(4-pyridyl)-1,2,5-benzothiadiazol 11	163
9.5.20	2,3-Diamino-1,4-bis(4-pyridyl)benzol 12	164
9.5.21	2,3-Dinitro-1,4-bis(4-pyridyl)benzol 13	165
9.5.22	Cu ₂ (bdc) ₂ (dp-CN) GUF-4	166
9.6	Allgemeine Arbeitsvorschriften, Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Projekten 4 & 5	166
9.6.1	AAV 7: Einführung der <i>tert</i> -Butyl-Schutzgruppe	166
9.6.2	AAV 8: Einführung der 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe	167
9.6.3	AAV 9: Suzuki-Kupplung zur Darstellung geschützter und terminal funktionalisierter Oligophenylthiole	167
9.6.4	AAV 10: Abspaltung der 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe	168
9.6.5	4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure 55	168
9.6.6	4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonylchlorid 56	169
9.6.7	4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol 57	169
9.6.8	(3,4-Dimethoxyphenyl)methanol 63	170
9.6.9	4-(Chlormethyl)-1,2-dimethoxybenzol 64	171
9.6.10	1-Brom-4-(<i>tert</i> -butylsulfonyl)benzol 52	171
9.6.11	(4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(<i>tert</i> -butyl)sulfan 50	172

9.6.12	4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan 70	173
9.6.13	(4-Bromphenyl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan 73	173
9.6.14	(4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan 61	174
9.6.15	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan 66	175
9.6.16	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan 67	176
9.6.17	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-trifluormethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)-sulfan 68	177
9.6.18	<i>tert</i> -Butyl(4''-(trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan 59 . .	178
9.6.19	<i>tert</i> -Butyl(4''-fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan 60	179
9.6.20	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-(pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan 75	180
9.6.21	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-(pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)sulfan 74	181
9.6.22	4''-Methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol 69	182
9.6.23	4''-Fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol 49	183
9.6.24	4''-(Trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol 48	184
9.6.25	4''-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol 77	185
9.6.26	4''-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-thiol 76	186
10	Literaturverzeichnis	187
A	Anhang zu Projekt 1	219
A.1	Übersicht über die Kristallstrukturen von CP1 – CP10	219
A.2	α -Cu ₂ (bdc)(OH) ₂ CP4 + HCl(aq)	221
A.3	Cu(bdc)(dmf) CP1 + H ₂ O	222
A.4	α -Cu(bdc)(OH) ₂ · DMA CP3 + H ₂ O	224
A.5	β -Cu ₂ (bdc)(OH) ₂ CP8 + H ₂ O	226
A.6	Cu(bdc) CP9 + H ₂ O	228
	Erklärung zu Beiträgen von Kooperationspartnern	231
	Danksagung	233
	Lebenslauf	235

Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
ATR	abgeschwächte Totalreflexion – engl.: <i>attenuated total reflection</i>
B ₂ pin ₂	4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan)
BE	Bindungsenergie
bipy	4,4'-Bipyridin
BPCF ₃	4'-(Trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-thiol
BPCH ₃	4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-4-thiol
BPF	4'-Fluor-[1,1'-biphenyl]-4-thiol
BPH	[1,1'-Biphenyl]-4-thiol
BPSF ₅	4'-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-thiol
CP	Koordinationspolymer – engl.: <i>coordination polymer</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
CuTCP	Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymer
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
dp-anth	9,10-Bis(4-pyridyl)anthracen
dp-btd	4,7-Bis(4-pyridyl)-1,2,5-benzothiadiazol
dp-CN	2,3-Dicyano-1,4-bis(4-pyridyl)benzol
dp-Et	2,5-Diethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol
dp-F	2,3-Difluor-1,4-bis(4-pyridyl)benzol
dp-Me	2,5-Dimethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol
dp-naph	1,4-Bis(4-pyridyl)naphthalin
dp-NH ₂	2,3-Diamino-1,4-bis(4-pyridyl)benzol
dp-NO ₂	2,3-Dinitro-1,4-bis(4-pyridyl)benzol
dp-pda	3,6-Bis(4-pyridyl)pyridazin
dp-Ph	1,4-Bis(4-pyridyl)benzol

dp-phth	5,8-Bis(4-pyridyl)phthalazin
dp-ta	3,6-Bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
EE	Essigsäureethylester
EGaIn	eutektische Gallium-Indium-Legierung
EtOH	Ethanol
FC	<i>Field-Cool</i>
fcc	kubisch flächenzentriert – engl.: <i>face-centered cubic</i>
GOF	<i>goodness of fit</i>
H ₂ bdc	Terephthalsäure
H ₂ bpdc	[1,1'-Biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure
H ₂ ndc	Naphthalindicarbonsäure
HDT	Hexadecanthiol
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital – engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie – engl.: <i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
IPL	<i>intense pulsed light</i>
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KE	kinetische Energie
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital – engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MHDA	16-Mercaptohexadecansäure
MOF	Metall-organische Gerüstverbindung – engl.: <i>metal organic framework</i>
MTCA	4'-(Mercaptomethyl)terphenyl-4-carbonsäure
MW	Mikrowellen
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur – engl.: <i>near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy</i>
NMR	Kernspinresonanz – engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>
ÖPV	Ölpumpenvakuum
PDOS	projizierte Zustandsdichte – engl.: <i>projected density of states</i>
PG	Schutzgruppe – engl.: <i>protective group</i>
PhCF ₃	4-(Trifluormethyl)phenylthiol
PhCH ₃	4-Methylphenylthiol
PhF	4-Fluorphenylthiol

PhH	Phenylthiol
PhSF ₅	1,2-Bis(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)disulfan
PL	<i>pillared-layer</i> MOF
PPP1	4'-(Mercaptomethyl)-4-(4-pyridyl)biphenyl
PW	<i>paddlewheel</i>
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie – engl.: <i>powder X-ray diffraction</i>
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage – engl.: <i>quartz crystal microbalance</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SALE	Lösungsmittel-assistierter Ligandenaustausch – engl.: <i>solvent-assisted ligand exchange</i>
SAM	selbstanordnende Monolage
SECO	Sekundärelektronenkante – engl.: <i>secondary electron cutoff</i>
STM	Rastertunnelmikroskopie – engl.: <i>scanning tunneling microscopy</i>
SURMOF	Oberflächengebundene Metall-organische Gerüstverbindung – engl.: <i>surface mounted metal organic framework</i>
SXRD	Röntgendiffraktometrie an Oberflächen – engl.: <i>surface X-ray diffraction</i>
<i>t</i> Bu-ONO	<i>tert</i> -Butylnitrit
TDM	Übergangsdipolmoment – engl.: <i>transition dipole moment</i>
TFA	Trifluoressigsäure
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl-
TMP	Tetramethylpiperidin
TMS	Trimethylsilyl-
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TPCF ₃	4''-(Trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol
TPCF ₃ -DB	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-trifluormethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan
TPCH ₃	4''-Methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol
TPCH ₃ -DB	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan
TPF	4''-Fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol
TPF-DB	(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan
TPH	[1,1':4',1''-Terphenyl]-4-thiol
TPSF ₅	4''-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol
VSM	Magnetometer mit vibrierender Probe – engl.: <i>vibrating sample magnetometer</i>
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie – engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	Röntgenbeugung – engl.: <i>X-ray diffraction</i>
ZFC	<i>Zero Field-Cool</i>

1 Einleitung

Als Forschungsfeld im Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik, Biologie, Medizin und Materialwissenschaften genießt die Nanotechnologie^[1] wachsende wissenschaftliche und gesellschaftliche Aufmerksamkeit. Von besonderem Interesse vor dem Hintergrund nanotechnologischer Anwendungen, zum Beispiel in der Sensorik^[2] oder der organischen Elektronik,^[3] sind funktionelle Materialien mit geeigneten Eigenschaften. Für das Verständnis dieser Materialien und ihrer potentiellen Anwendungszwecke ist die Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und damit des Zusammenhangs zwischen der molekularen und supramolekularen Struktur der funktionellen Materialien mit ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften essentiell.

Ein wichtiges Einsatzfeld funktioneller Materialien ist die Modifizierung bzw. Funktionalisierung von Grenz- und Oberflächen.^[4,5] Hierbei hat insbesondere das Konzept der Selbstanordnung^[6] einen wichtigen Einfluss auf die Bildung der benötigten, hochgeordneten zwei- bzw. dreidimensionalen Strukturen. Grundlage bzw. Triebkraft für die spontane Anordnung der Komponenten sind neben ionischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen auch Dipol-Dipol-, van-der-Waals- und π - π -Wechselwirkungen, die mit Bindungsstärken von 0 – 400 kJ mol⁻¹ deutlich schwächer sind als kovalente Bindungen (üblicherweise ca. 500 kJ mol⁻¹).^[7,8] Die Ausbildung derartiger Wechselwirkungen erfordert das Vorliegen geeigneter, funktioneller Gruppen bzw. Struktureinheiten in den Präkursoren und damit die Nutzung der vielfältigen Möglichkeiten der chemischen Synthese zur Bereitstellung maßgeschneidert funktionalisierter Moleküle.

Die vorliegende Dissertation unterteilt sich in fünf Projekt-basierte Kapitel, in denen die erhaltenen Ergebnisse zur Untersuchung unterschiedlicher funktioneller Materialien hinsichtlich ihrer Strukturen und Eigenschaften diskutiert werden. Den Projekten gemeinsam ist die Synthese und Untersuchung für den jeweiligen Anwendungszweck geeigneter, dipolarer Präkursor-Moleküle, die zur Ausbildung funktioneller Koordinationspolymere und selbstanordnender Monolagen genutzt werden können. Ein weiterer Fokus liegt auf der Untersuchung der Einflussfaktoren und der Steuerung der zielgerichteten Bildung verschiedener Koordinationspolymere durch Wahl geeigneter Kristallisationsbedingungen. In Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern wurden auf dieser Grundlage Untersuchungen zur Anwendbarkeit der erhaltenen Materialien in der Sensorik und zur Oberflächenfunktionalisierung durchgeführt, deren Ergebnisse ebenfalls kurz diskutiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

Zu Beginn dieser Arbeit, deren Fokus auf der Synthese neuer Vorläufermoleküle für den Einsatz in selbstanordnenden Monolagen und Metall-organischen Gerüstverbindungen liegt, sollen in diesem Kapitel zunächst die theoretischen Grundlagen gelegt werden. Zuerst folgt daher eine Erläuterung des Aufbaus und der Zusammensetzung sowie Bildung dieser beiden Materialklassen, bevor die einzelnen Methoden zur Analytik der erhaltenen dünnen Schichten und kristallinen Pulver in ihren Grundzügen erklärt werden.

2.1 Selbstanordnende Monolagen (SAMs)

2.1.1 Definition und Aufbau

Eine selbstanordnende Monolage besteht aus auf einer Oberfläche adsorbierten Molekülen, die eine hochgeordnete, monomolekulare Schicht ausbilden. Innerhalb der Moleküle lassen sich, wie in Abbildung 2.1a anhand einer Terphenylthiolat-SAM auf einer Gold-Oberfläche schematisch dargestellt ist, grob die drei folgenden Funktionen unterscheiden:^[4,9]

- Die *Ankergruppe* bildet die kovalente Bindung zwischen Adsorbat-Molekül und Substrat aus. Zur Abscheidung auf Gold-Oberflächen kommen unter anderem Thiolate,^[4] Disulfide^[4] oder mit geeigneten Schutzgruppen versehene Thiolate^[10] zum Einsatz, aber auch die Bildung von Selenolat-Gold-SAMs^[11] ist möglich. Soll eine Monolage auf einem anderen Metall- oder Oxid-Substrat abgeschieden werden, so ist die dafür benötigte Ankergruppe in Abhängigkeit von der verwendeten Oberfläche auszuwählen.^[4]
- Das *Rückgrat*, auch *Spacer* genannt, verbindet Kopf- und Ankergruppe miteinander und sorgt durch die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen, für die Bildung der geordneten Schicht. Das Rückgrat kann beispielsweise aliphatisch oder, wie im Fall der vorliegenden Arbeit, aromatisch sein.^[12]
- Die *Kopfgruppe* stellt die Grenzfläche zwischen der Umgebung und der SAM dar. Je nach Eigenschaften der funktionellen Gruppe können die Oberflächeneigenschaften der SAM durch die Wahl der Kopfgruppe beeinflusst werden.^[13]

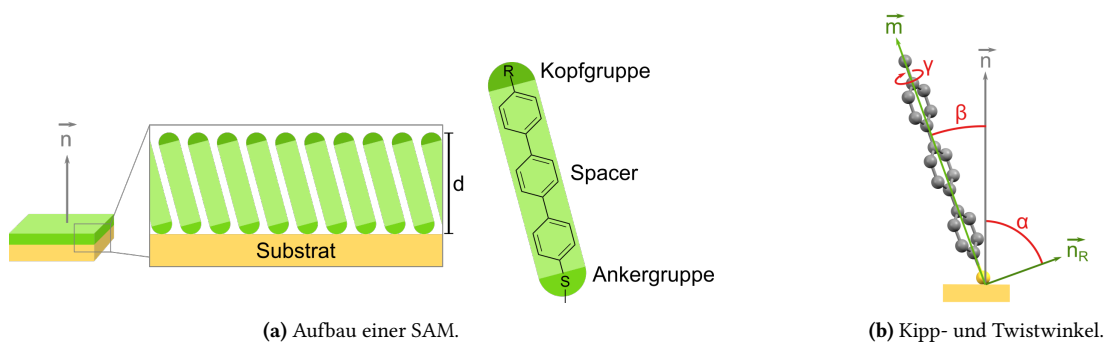


Abbildung 2.1 – Schematische Darstellung des Aufbaus von SAMs, der Einteilung der Präkursormoleküle in Kopfgruppe, Spacer und Ankergruppe, sowie der Verkippung der Moleküle auf der Oberfläche anhand der Winkel α , β und γ . Angelehnt an a) *Love et al.*^[4] und b) *Ballav et al.*^[14]

Wie in Abbildung 2.1a angedeutet, sind die einzelnen Moleküle innerhalb einer SAM üblicherweise nicht vollständig aufrecht angeordnet (Molekülhauptachse und Oberflächennormale parallel zueinander), sondern aufgrund der Verteilung bevorzugter Adsorptionsplätze (vgl. Abbildung 2.20 auf Seite 22) in Kombination mit dem Bestreben zur Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen benachbarter Moleküle, verkippert angeordnet.^[4,9] Die genaue Anordnung des Moleküle kann durch die in Abbildung 2.1b dargestellten Winkel α , β und γ , die über Gleichung (2.1) miteinander in Zusammenhang stehen, ausgedrückt werden.^[14]

$$\cos \alpha = \sin \beta \cos \gamma \quad (2.1)$$

α gibt hierbei in Molekülen mit aromatischem Rückgrat den Winkel zwischen der Oberflächennormalen \vec{n} und der Normalen der Ringebene \vec{n}_R an und kann auch als Kippwinkel der π^* -Orbitale verstanden werden. Der Kippwinkel β liegt zwischen der Oberflächennormalen \vec{n} und der Molekülhauptachse \vec{m} und der Twistwinkel γ beschreibt die Rotation um die Molekülhauptachse \vec{m} . Durch die Verkippung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche resultiert eine von der Moleküllänge entlang der Molekülhauptachse abweichende Schichtdicke d .

2.1.2 Abscheidung und Schichtbildung

Die Bildung selbstanordnender Monolagen erfolgt spontan bei Kontakt der Oberfläche mit den Präkursormolekülen. Häufig wird hierzu die gereinigte Oberfläche, wie Abbildung 2.2 zeigt, in eine Lösung der Präkursormoleküle in einem geeigneten Lösungsmittel wie Ethanol eingelegt. Die Konzentration dieser Lösung liegt aufgrund der oft geringen Löslichkeit der verwendeten Präkursoren und dem geringen Materialbedarf zur Beschichtung üblicherweise im μM -Bereich.^[12] Abscheidungstemperatur und Einlegedauer können je nach Präkursormolekül variiert werden.

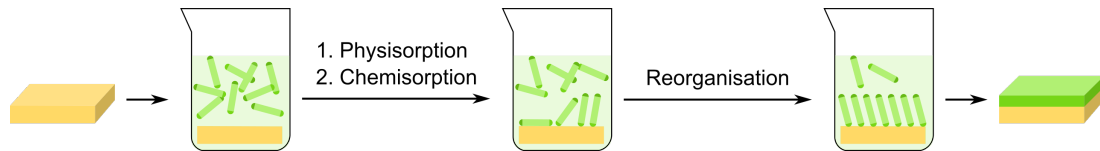
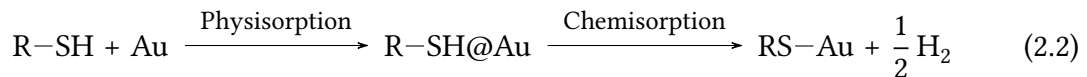


Abbildung 2.2 – Schematische Darstellung der Abscheidung von SAMs durch Einlegen eines Substrats in eine Präkursorlösung.

Die Ausbildung der Schichten erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst findet wie Gleichung (2.2) am Beispiel der Abscheidung eines Thiols zeigt, die Physisorption der Präkursormoleküle statt. Anschließend erfolgt unter Oxidation des Metalls und Freisetzung von Wasserstoff die Chemisorption. Beide Prozesse sind üblicherweise innerhalb weniger Minuten abgeschlossen und werden im weiteren Verlauf der Abscheidung von spontan ablaufenden Umordnungsprozessen zur Optimierung der Wechselwirkungen und der Korrektur von Fehlstellen gefolgt, sodass am Ende eine hochgeordnete Schicht der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche erhalten wird.^[12]



Die Bildung selbstanordnender Monolagen ausgehend von Disulfiden wird über die Bildung der Au-S-Bindung auf Grundlage der oxidativen Addition der Disulfid-Bindung an die Gold-Oberfläche erklärt.^[9] Bei der Verwendung geschützter Thiolat- oder Selenolatpräkursoren ist die Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche von der *in situ*-Abspaltung der jeweiligen Schutzgruppe begleitet.^[15]

2.1.3 Anwendung und Charakterisierung

In Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der eingesetzten Präkursormoleküle können durch die Abscheidung selbstanordnender Monolagen die Oberflächeneigenschaften eines Substrats, wie die Benetzbarkeit^[16] oder Biorepulsivität,^[17] beeinflusst werden. Derartige Oberflächenmodifizierungen finden beispielsweise im Bereich der Sensorik^[18] oder des Korrosionsschutzes^[19] Anwendung. Von besonderer Bedeutung ist der Einsatz von SAMs zur Elektrodenmodifizierung, zum Beispiel für die Anwendung in Batterien,^[16] Transistoren^[20,21] oder Solarzellen.^[22]

Zur Bestimmung der Anordnung und Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche stehen verschiedene oberflächenanalytische Methoden, wie Ellipsometrie (Brechungsindex, Schichtdicke), IRRAS (funktionelle Gruppen und deren Orientierung), STM (Packungsdichte, Überstruktur), XPS (Bindungszustände, Schichtdicke und Packungsdichte), NEXAFS (Kippwinkel), Kelvin-Sonde (Austrittsarbeit) und EGaIn-Methode (Ladungstransporteigenschaften) zur Verfügung. Diese Methoden werden in Abschnitt 2.3 in ihren Grundzügen erläutert.

2.2 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) und Koordinationspolymere (CPs)

2.2.1 Definition und Aufbau

Metall-organische Gerüstverbindungen sind nach den Nomenklatur-Empfehlungen^[23] der IUPAC Koordinationspolymere, deren Netzwerke sich in zwei oder drei Dimensionen erstrecken und dabei potentiell Hohlräume enthalten. Die genaue Definition wird in der Literatur nicht immer einheitlich verwendet, weshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit und der darin vorgestellten Projekte eher auf den allgemeineren Ausdruck bzw. die Überkategorie Koordinationspolymer (CP) zurückgegriffen wird.

Zum Aufbau von Koordinationspolymeren werden Metallkationen und multifunktionelle, organische Liganden eingesetzt. Die zur Koordination genutzten funktionellen Gruppen schließen hauptsächlich Carbonsäuren^[24] und N-Heterozyklen, aber auch Sulfon- und Phosphonsäuren^[25] ein. Als Metallzentren werden üblicherweise Übergangsmetalle^[26] genutzt, es sind daneben aber auch MOFs auf Basis von Lanthanid-^[27] oder Alkali- und Erdalkalimetallionen^[28] bekannt.

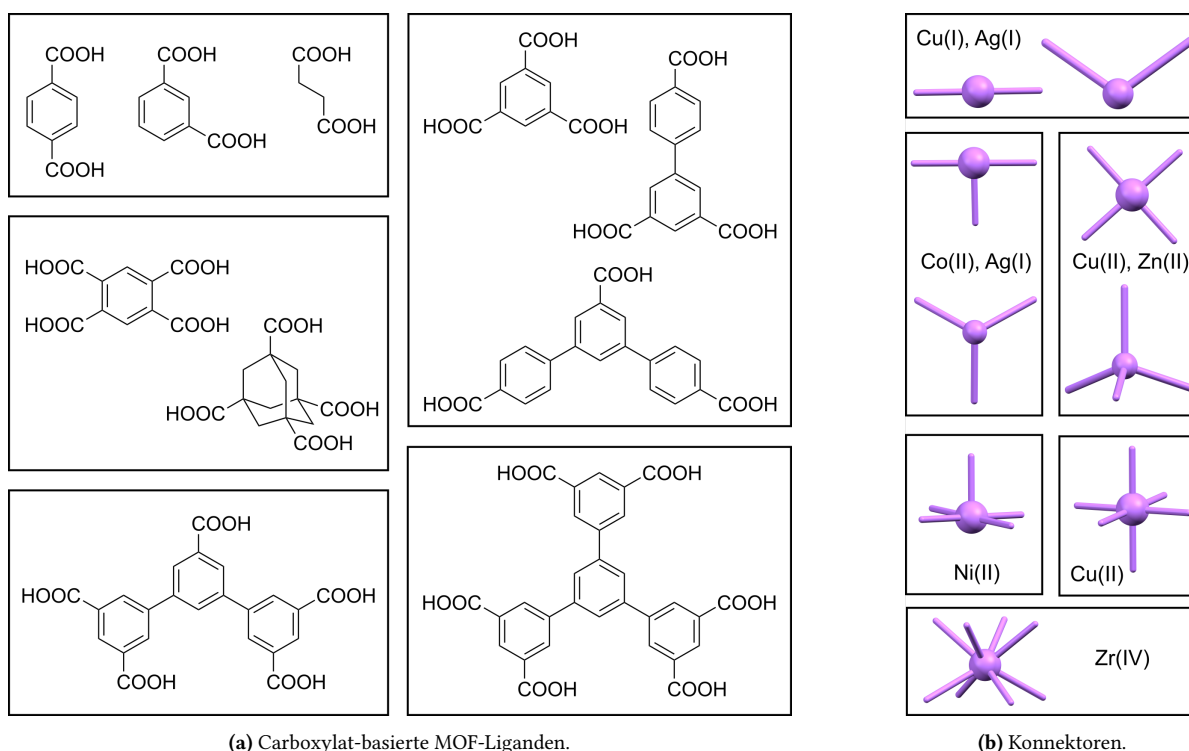


Abbildung 2.3 – Übersicht über eine Auswahl an a) Carboxylat-basierten MOF-Liganden mit unterschiedlicher Anzahl und Anordnung der Anbindungsstellen, angelehnt an *Ghasempour et al.*^[24] und *Lu et al.*^[29] und b) Konnektoren mit unterschiedlichen Koordinationszahlen und -geometrien, angelehnt an *Kitagawa et al.*^[30]

Aus der in Abbildung 2.3 angedeuteten Vielfalt an Ligandengeometrien und Koordinationspolyedern wird die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten deutlich. Durch Abwandlung der Ligandengrundgerüste,^[29] zum Beispiel durch das Anbringen verschiedener funktioneller Gruppen, kann die Anzahl der erschließbaren MOFs noch deutlich weiter erhöht werden. Doch auch bei Verwendung des gleichen Liganden lassen sich unterschiedliche Gerüstverbindungen mit verschiedenen Eigenschaften erhalten. In Abhängigkeit des verwendeten Metallkations bilden sich, wie in Abbildung 2.4 anhand ausgewählter Beispiel-MOFs auf Grundlage von Terephthalsäure gezeigt, verschiedene Koordinationsgeometrien und -cluster aus.

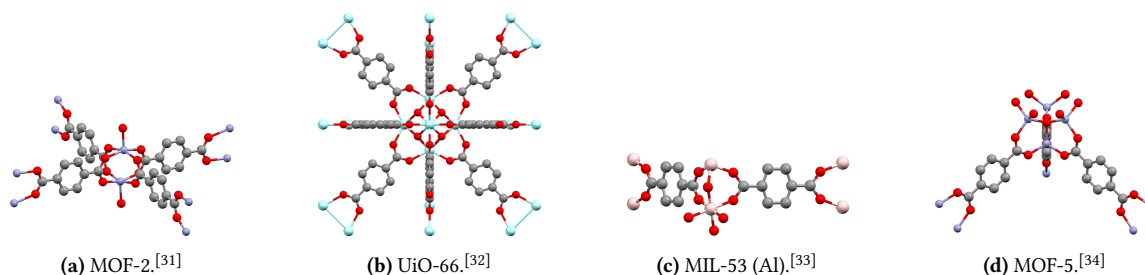


Abbildung 2.4 – Ausschnitte aus den Kristallstrukturen exemplarisch ausgewählter MOFs mit Terephthalsäure als Ligand. Farbcode: dunkelblau = Zink-, türkis = Zirkonium-, rosa = Aluminium-, rot = Sauerstoff-, blau = Stickstoff-, grau = Kohlenstoffatome. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt.

Auch die Koordinationsmodi des Carboxylatanions, wie es in den oben gezeigten Beispielstrukturen enthalten ist, können sich vielfältig unterscheiden. Neben der monodentaten Koordination ist auch die bidentat chelatisierende Koordination an ein Metallzentrum möglich. Wie in Abbildung 2.5 schematisch gezeigt, sind auch monoatomar und bidentat verbrückende Koordinationen sowie Kombinationen aus den zuvor genannten Koordinationsmodi bekannt. Auch dies trägt maßgeblich zur enormen strukturellen Vielfalt Carboxylat-basierter Metallorganischer Gerüstverbindungen und Koordinationspolymeren bei.

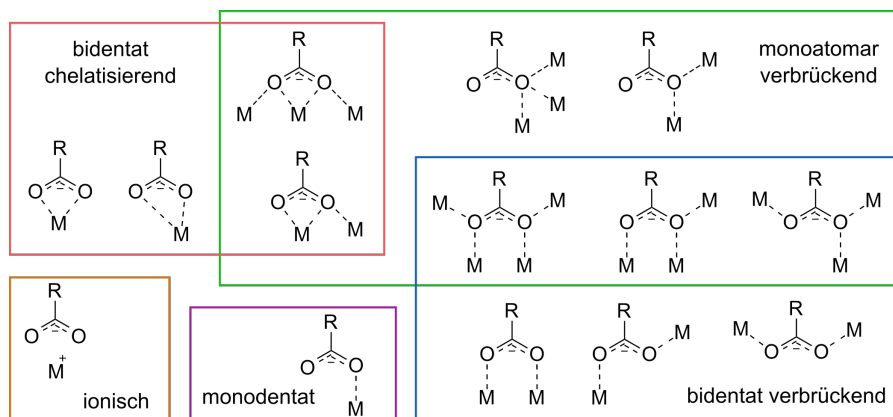


Abbildung 2.5 – Übersicht über die verschiedenen möglichen Koordinationsmodi von Carboxylatanionen mit Metallkationen. Angelehnt an *Hadjivanov et al.*^[35] und *Mikuriya.*^[36]

2.2.2 Synthese

Seit der erstmaligen Synthese von MOFs durch *Yaghi et al.*^[37] in den 1990ern zählt die konventionelle, solvothermale Synthese^[38–40] zu den sehr häufig eingesetzten Synthesemethoden. Hierbei werden die Präkursoren (Metallsalz(e) und Ligand(en)) mit dem Lösungsmittel oder einer Lösungsmittelmischung und eventuell Additiven oder Modulatoren vermischt. Diese Reaktionsmischung wird dann über einen festgelegten Zeitraum in einem verschlossenen Gefäß, zum Beispiel einem Autoklaven oder einer abgeschmolzenen Ampulle, auf eine Temperatur in der Nähe des bzw. über dem Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt. Ein wichtiger Vorteil der solvothermalen Methode ist die bei den eingesetzten erhöhten Temperaturen deutlich verbesserte Löslichkeit der unter Umständen nur schwer löslichen Präkursoren.^[38,41] Bei ausreichender Löslichkeit der Vorläufer können auch nicht-solvothermale Methoden, wie die in Abbildung 2.6 schematisch dargestellte, langsame Diffusion von Präkursorlösungen ineinander bei RT zur Kristallisation von CPs eingesetzt werden.

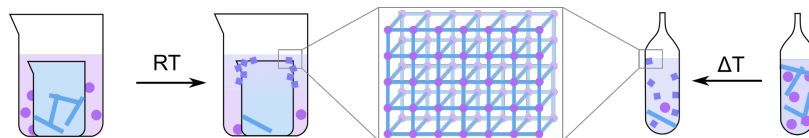


Abbildung 2.6 – Schematische Darstellung ausgewählter Methoden für die Darstellung von MOFs: langsame Diffusion von Präkursorlösungen (links) und solvothermale Synthese (rechts).

Auch die Einwirkung von Ultraschall (sonochemische Synthese), Mikrowellenstrahlung, mechanischer Reibung (mechanochemische Synthese) oder Strom (elektrochemische Synthese) zur Darstellung von MOFs und CPs wurden vielfach angewendet und untersucht.^[38–42] Die von der Synthese im Labormaßstab abweichenden Anforderungen großindustrieller Synthese^[41] und der Bedarf der Kontrolle von Topologie, Morphologie^[42] und Kristallit- bzw. Partikelgröße^[43,44] der entstehenden Produkte führten außerdem zur Entwicklung weiterer, für die jeweiligen Anwendungszwecke optimierter, Synthesemethoden.

2.2.3 Pillared-layer MOFs, paddlewheel-Motiv und Interpenetration

Pillared-layer MOFs

Eine spezielle Gruppe metall-organischer Gerüstverbindungen sind die sogenannten *pillared-layer* MOFs, deren allgemeiner Aufbau durch die Summenformel M_2L_2P beschrieben werden kann. M steht hierbei für das Metallzentrum, L für den auch als *linker* bezeichneten Liganden und P für den *pillar*-Liganden. Wie Abbildung 2.7a schematisch zeigt, bestehen *pillared-layer* MOFs aus zweidimensionalen Schichten, die ihrerseits aus den Metallzentren und daran koordinierten *linkern* zusammengesetzt sind. Diese Schichten sind in die dritte Raumrichtung über die *pillar*-Liganden miteinander verknüpft.

In der Literatur ist bereits eine Vielzahl an *pillared-layer* MOFs bekannt.^[45,46] Üblicherweise werden als *linker* Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure (H_2bdc), [1,1'-Biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure (H_2bpd) oder Naphthalindicarbonsäure (H_2ndc) verwendet. Als *pillar*-Liganden kommen typischerweise stickstoffhaltige Liganden wie 4,4'-Bipyridin (bipy) oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) zum Einsatz. Beispielhaft ist in Abbildung 2.7b ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cu_2(bdc)_2(bipy)$ gezeigt.

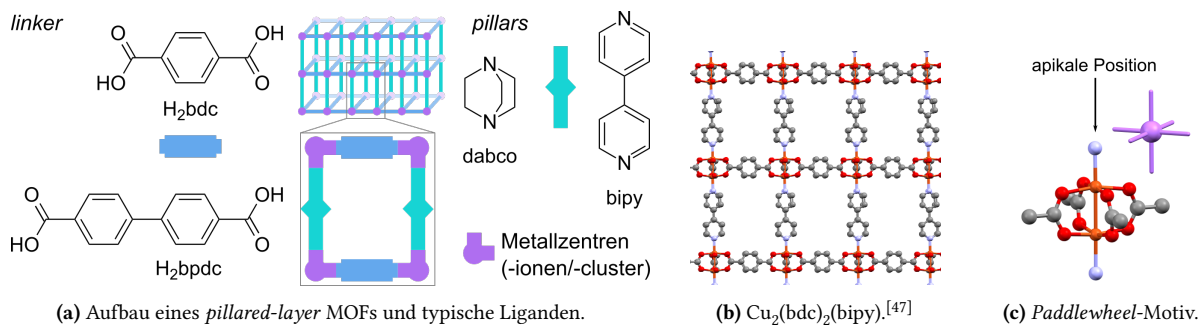


Abbildung 2.7 – Vergleichende Übersicht über a) den allgemeinen Aufbau eines *pillared-layer* MOFs auf Basis von Metallclustern und zwei verschiedenen Ligandensorten, b) einen vereinfachten Ausschnitt aus der Kristallstruktur eines *pillared-layer* MOFs am Beispiel von $Cu_2(bdc)_2(bipy)$ und c) die Darstellung des in b) zentralen *paddlewheel*-Motivs aus zwei Cu-Atomen, vier Carbonsäure-Liganden und zwei stickstoffhaltigen Liganden in den apikalen Positionen des *paddlewheels*.

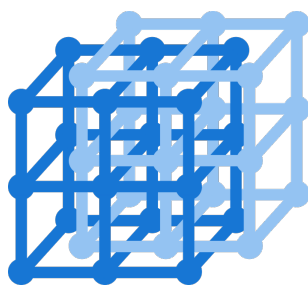
Paddlewheel-Motiv

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *pillared-layer* MOFs weisen als gemeinsames Strukturmotiv das in Abbildung 2.7c beispielhaft dargestellte *paddlewheel*-Motiv^[48,49] auf. In diesem Strukturmotiv, das von einer Vielzahl an Metallkationen^[26] ausgebildet werden kann, darunter vor allem Cu(II) und Zn(II), sind zwei Metallzentren von insgesamt vier Carbonsäuregruppen jeweils bidentat verbrückend miteinander koordiniert. Die apikalen Positionen sind üblicherweise nicht unbesetzt, sondern wie im $Cu(OAc)_2 \cdot 2 H_2O$ ^[50] durch Lösungsmittelmoleküle oder, wie im Fall der *pillared-layer* MOFs, durch die *pillars* besetzt.

Interpenetration

Ein Phänomen, das insbesondere bei *pillared-layer* MOFs mit großen bzw. langen *pillars* auftritt, ist die Interpenetration. Wie schematisch in Abbildung 2.8a dargestellt ist, wächst hierbei innerhalb eines MOF-Netzwerks ein zweites. Die beiden voneinander unabhängigen Gitter sind dabei ineinander verschachtelt, sodass sich das effektive Porenvolumen der aufgespannten Gitter verringert und dadurch die Gitterstruktur stabilisiert wird.^[45,51–53]

Je nach geplanter Anwendung kann diese Verringerung des Porenvolumens durch Interpenetration unerwünscht sein, sodass die Bildung bzw. Unterdrückung interpenetrierter Netzwerke



(a) Schematische Darstellung.

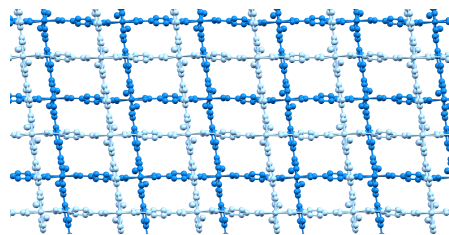
(b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bipy})$.^[47]

Abbildung 2.8 – Darstellung eines interpenetrierten MOF-Netzwerks: a) schematisch und b) am Beispiel der Kristallstruktur von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bipy})$. Die beiden Netzwerke sind in hell- bzw. dunkelblau dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die in der Kristallstruktur zusätzlich vorhandenen Lösungsmittelmoleküle nicht gezeigt.

vielfach untersucht wurde.^[54] Zu den Einflussfaktoren zählen unter anderem die Wahl des Lösungsmittels^[51] oder die Konzentration^[55] der Präkursoren in der Reaktionsmischung.

2.2.4 Oberflächengebundene MOFs (SURMOFs)

Oberflächengebundene Metall-organische Gerüstverbindungen werden üblicherweise in einem mehrschrittigen, sich zyklisch wiederholenden Prozess hergestellt, bei dem die geeignet funktionalisierte Substratoberfläche abwechselnd mit den Linker- bzw. Metallkation-haltigen Präkursorlösungen in Kontakt gebracht wird.^[56,57] Dazwischen finden, wie Abbildung 2.9b zeigt, Spülschritte mit reinem Lösungsmittel statt. Aufgrund der hohen Zahl an Wiederholungen dieser Schritte, zum Teil sind über 100 Zyklen aus Metall-, Spül- Linker- und Spüllösung zum Erhalt von SURMOF-Schichten gewünschter Qualität und Dicke erforderlich, werden neben manuellen auch häufig (teil)automatisierte Verfahren zur Synthese von SURMOFs eingesetzt. Die vorbereitete Substratoberfläche kann dabei beispielsweise manuell oder automatisiert abwechselnd in die Präkursor-Lösungen eingetaucht werden. Alternativ werden die Lösungen abwechselnd auf die Substratoberfläche gegeben und durch Rotation des Substrats gleichmäßig verteilt, bzw. auf die Substratoberfläche aufgesprüht. Das Substrat kann außerdem in einem Reaktionsgefäß platziert werden, das mithilfe von Pumpen abwechselnd mit den entsprechenden Präkursorlösungen befüllt wird. Die Abbildungen 2.9b bis 2.9e zeigen schematisch diese Auswahl einiger, in der Literatur häufig eingesetzter Verfahren.^[56,58,59]

In Abbildung 2.9 ist der Aufbau eines SURMOF bzw. dessen Synthese durch Aufwachsen eines MOF-Gitters auf einer SAM-funktionalisierten Gold-Oberfläche dargestellt. Üblicherweise sind diese SAMs hierbei $-\text{N}$, $-\text{COOH}$ oder $-\text{OH}$ -terminiert, wofür Präkursoren wie 4'-(Mercaptomethyl)-4-(4-pyridyl)biphenyl (PPP1) oder 4'-(Mercaptomethyl)terphenyl-4-carbonsäure (MTCA) eingesetzt werden. Es sind einige Veröffentlichungen bekannt, in denen die Autoren die Beeinflussung der Orientierung der MOF-Kristallite auf der Oberfläche durch die Wahl der

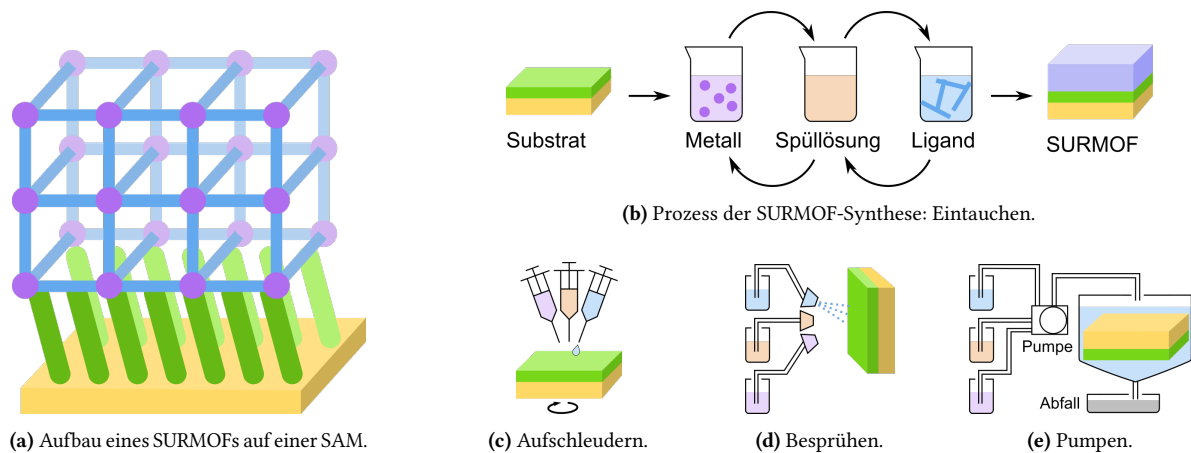


Abbildung 2.9 – Schematische Darstellung a) des Aufbaus von SURMOFs aus Liganden und Metallkationen und b)–e) des Herstellungsprozesses durch abwechselndes Eintauchen, Aufschleudern, Besprühen oder Pumpen von bzw. mit den entsprechenden Präkursor- und Spüllösungen. Angelehnt an *Semrau et al.*^[56]

Kopfgruppe^[60] der SAM bzw. deren Packungsdichte^[61] untersuchen. Die zur Anbringung von SURMOFs geeignete Funktionalität muss nicht zwangsläufig über eine SAM zur Verfügung gestellt werden, sondern kann auch aus dem verwendeten Substrat selbst stammen. So sind unter anderem auch SURMOFs auf $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Oberflächen bekannt.^[62]

2.2.5 Anwendungen und Charakterisierung

Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften, die durch den gezielten Einsatz passender Metallsalze und Liganden steuerbar sind, lassen sich MOFs^[63] und SURMOFs^[57] vielseitig einsetzen. Ihr breites Anwendungsspektrum beinhaltet neben der Sensorik^[64–66] und der Gasspeicherung^[67,68] auch die Katalyse^[69–71] sowie biomedizinische^[72] und pharmazeutische Anwendungen.^[73]

Zur Identifikation der kristallinen Pulver und Schichten stehen verschiedene Methoden, wie XRD (PXRD und SXR, Identifizierung, relative Anordnung auf der Oberfläche), IR-Spektroskopie (ATR-IR und IRRAS, funktionelle Gruppen, Koordinationsmodi, relative Anordnung auf der Oberfläche) und VSM (magnetische Eigenschaften) zur Verfügung. Diese Methoden werden in Abschnitt 2.3 in ihren Grundzügen erläutert.

2.3 Methoden der (Oberflächen-)Analytik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Analytik der hergestellten kristallinen Pulver und der selbstanordnenden Monolagen verschiedene Analytikmethoden selbst oder von Kooperati-

onspartnern angewendet. Die theoretischen Grundlagen hinter diesen Methoden sollen in ihren Grundzügen in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Für die Beschreibung und Analytik hochgeordneter Strukturen und deren relativen Ausrichtung zueinander, ist die Benennung von Flächen, Richtungen und Ebenen von Bedeutung. Eine kurze Erklärung dieser Nomenklatur ist daher der Erläuterung der angewendeten Analytikmethoden vorangestellt.

2.3.1 Notation kristallographischer Richtungen und Ebenen

Kristalle zeichnen sich durch die periodische Anordnung von Atomen oder Molekülen aus. Diese Anordnung kann durch die sogenannte Einheits- oder Elementarzelle, deren Form sich durch die drei Kantenlängen a , b und c und die Winkel α , β und γ darstellen lässt, beschrieben werden. Diese Zelle ist die kleinste sich periodisch, im Fall hochgeordneter Schichten in zwei, im Fall von Kristallen in drei Raumrichtungen, wiederholende Einheit. Innerhalb eines Kristallgitters, das durch die jeweiligen Gitterplätze aufgespannt wird, lassen sich verschiedene Richtungen und Ebenen definieren. Dies ist in Abbildung 2.10 vereinfacht und anhand einer ausgewählten Ebene eines dreidimensionalen Gitters dargestellt.

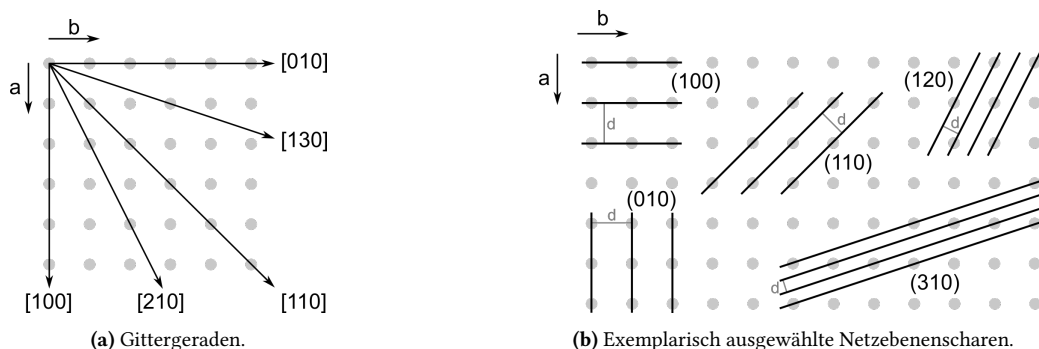
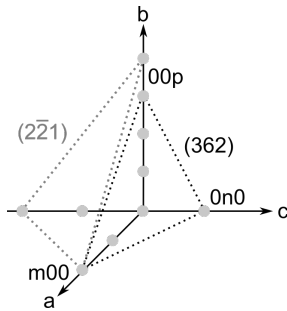


Abbildung 2.10 – Schematische Darstellung von a) Gittergeraden bzw. kristallographischen Richtungen und b) Netzebenen innerhalb eines Kristallgitters. Die jeweiligen Gitterplätze sind als hellgraue Kreise dargestellt. Im abgebildeten Sonderfall eines quadratischen Gitters sind bestimmte Richtungen equivalent, z.B. die $[010]$ - und die $[100]$ -Richtung. Angelehnt an *Borchardt-Ott et al.*^[74] und *Massa.*^[75]

Kann ein Gitterpunkt durch Translation entlang eines Vektors in einen anderen Gitterpunkt überführt bzw. mit ihm zur Deckung gebracht werden, so wird der dazugehörige Vektor als Gittergerade (siehe Abbildung 2.10a) bezeichnet. Wird die Translation entlang eines Vektors nun mit einer solchen Gittergeraden ausgeführt, wird als Resultat eine Gitter- bzw. Netzebene erhalten.^[74]

Die in Abbildung 2.10b dargestellten und exemplarisch ausgewählten Netzebenenscharen bestehen aus unendlich vielen, parallel zueinander angeordneten Netzebenen. Zur Benennung dieser Netzebenen wird, wie Abbildung 2.11 zeigt, ihre räumliche Ausrichtung relativ zu den Koordinatenachsen a , b und c verwendet. Hierzu werden die Schnittpunkte m , n und p



	Achse:			Achse:		
	a	b	c	a	b	c
Achsenabschnitte m, n, p	2	1	3	2	-2	4
reziproke Darstellung	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Millersche Indizes h, k, l	3	6	2	2	-2	1

Abbildung 2.11 – Benennung von Netzebenen in Abhängigkeit ihrer Schnittpunkte m, n und p mit den Achsen a, b, und c, sowie reziproke Darstellung der jeweiligen Achsenabschnitte und Umrechnung in die dazugehörigen Millerschen Indizes h, k und l. Erstellt in Anlehnung an *Borchardt-Ott et al.*,^[74] *Krischner*^[76] und *Spieß et al.*^[77]

der jeweiligen Ebene mit den Achsen bestimmt und diese dann in die reziproke Darstellung überführt. Die Millerschen Indizes h, k und l, die schließlich zur Benennung der Netzebene verwendet werden, sind als kleinstes ganzzahliges Vielfaches des reziproken Achsenabschnitts definiert.^[74] Wie Abbildung 2.10b zu entnehmen ist, verringert sich der Netzebenenabstand *d* zwischen benachbarten Netzebenen einer Netzebenenchar mit höheren Millerschen Indizes, während gleichzeitig die Anzahl der Gitterpunkte innerhalb der Netzebene abnimmt.^[74,76] Wie dem Vergleich von Abbildung 2.10a mit Abbildung 2.10b zu entnehmen ist, stehen die kristallographischen Richtungen (eckige Klammern) senkrecht auf den entsprechend bezeichneten Netzebenen (runde Klammern).

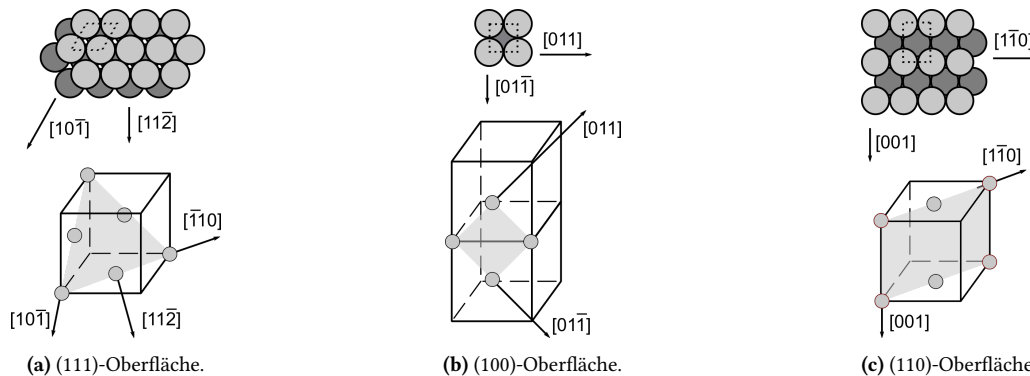


Abbildung 2.12 – Schematische Darstellung der (111)-, (100)- und (110)-Ebenen und -Oberflächen am Beispiel eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls. Der Übersichtlichkeit halber sind in der unteren Hälfte der Abbildung jeweils nur die Oberflächenatome dargestellt. Erstellt in Anlehnung an *Attard et al.*^[78]

Insbesondere Netzebenen mit niedrigen Millerschen Indizes treten häufig als Kristallflächen in Erscheinung.^[76] Diese Kristallflächen bzw. die Oberflächen kristalliner Schichten unterscheiden sich durch die Anzahl und relative Anordnung der Gitterpunkte und damit auch der Oberflächenatome voneinander. Dieser Zusammenhang ist exemplarisch am Beispiel eines kubisch flächenzentrierten Kristallgitters, wie es auch Gold aufweist, in Abbildung 2.12 dargestellt.

2.3.2 Ellipsometrie

Das Messprinzip der Ellipsometrie zur Schichtdickenbestimmung beruht auf der Änderung des Polarisationszustands von polarisiertem Licht bei seiner Reflexion an den Grenzflächen eines Mehrschichtsystems. Gemäß des in Abbildung 2.13 dargestellten Messaufbaus, wird monochromatisches Licht durch den Polarisator polarisiert und in einem Einfallswinkel φ in Relation zur Oberflächennormalen \vec{n} auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Das hier reflektierte Licht gelangt anschließend durch den Analysator in den Detektor.

Reflexion und Brechung polarisierten Lichts

Licht als Welle lässt sich als Überlagerung zueinander senkrecht stehender, elektrischer Feldvektoren verstehen. Gemäß ihrer Orientierung in Bezug auf die Einfallsebene des Lichts, kann in parallel (E_{\parallel}) und senkrecht (E_{\perp}) stehende Felder unterschieden werden. In Abhängigkeit der Phasenverschiebung $|\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}|$ zwischen den beiden Anteilen und ihrer Phasenbeziehung untereinander werden die folgenden drei Polarisationsarten unterschieden:^[79]

- linear: $|\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}| = n\pi$
- zirkular: $|\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}| = \frac{\pi}{2}$ und $|E_{\parallel}| = |E_{\perp}|$
- elliptisch: $|\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}| \neq n\pi \neq \frac{\pi}{2}$ und $|E_{\parallel}| \neq |E_{\perp}|$

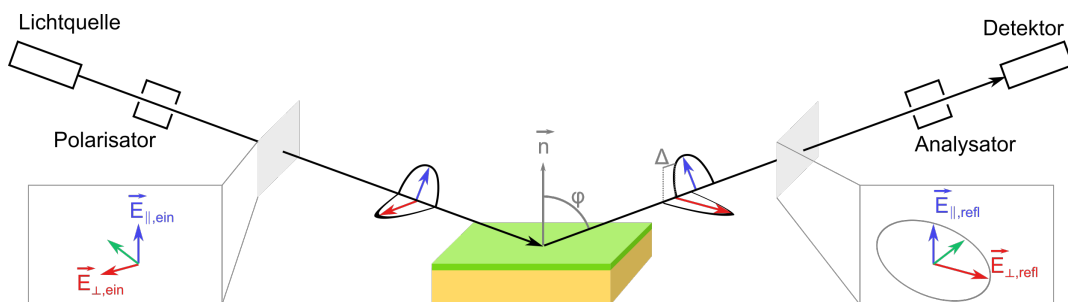
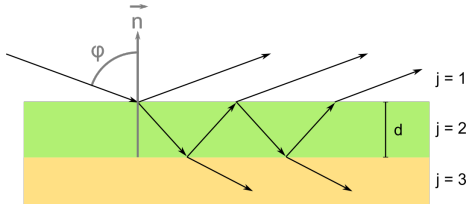


Abbildung 2.13 – Schematische Darstellung des Messaufbaus und -prinzips der Ellipsometrie, angelehnt an Tompkins et al.^[80] und Fujiwara.^[79]

Bei der ellipsometrischen Vermessung dünner Schichten, durchläuft der auf die Probe fallende Lichtstrahl gemäß Abbildung 2.14 mehrere Schichten, an deren jeweiligen Grenzflächen das Licht gebrochen wird. Hierbei ändern sich, wie in Abbildung 2.13 dargestellt, die Phasenbeziehung von \vec{E}_{\parallel} und \vec{E}_{\perp} und die jeweiligen Amplituden abhängig von den komplexen Brechungsindizes \tilde{n}_j und Schichtdicken d .



$$\tilde{n}_j = n_j - ik_j \quad (2.3)$$

\tilde{n}_j komplexer Brechungsindex
 n_j Realteil des Brechungsindex
 k_j komplexer Absorptionskoeffizient

Abbildung 2.14 – Schematische Darstellung der Reflexion und Brechung von Licht an den Grenzflächen im System aus Luft, dünner Schicht und Substrat, angelehnt an Fujiwara.^[79]

Bestimmung der Schichtdicke

Gemäß Gleichung (2.4) hängen Amplitudenänderung ψ und Phasenverschiebung Δ mit den Reflexionskoeffizienten (R_{\parallel} und R_{\perp}) zusammen. Letztere lassen sich über die Fresnelschen Gleichungen mit \tilde{n} und d in Zusammenhang bringen:

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}} \quad (2.4)$$

$$R_{\parallel} = \frac{r_{\parallel,2,3} + r_{\parallel,1,2} e^{-12b}}{1 + r_{\parallel,1,2} r_{\parallel,2,3} e^{-12b}} \quad \text{und} \quad R_{\perp} = \frac{r_{\perp,2,3} + r_{\perp,1,2} e^{-12b}}{1 + r_{\perp,1,2} r_{\perp,2,3} e^{-12b}} \quad (2.5)$$

mit

$$r_{\parallel,1,2} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_2 - \tilde{n}_2 \cos \theta_1}{\tilde{n}_1 \cos \theta_2 + \tilde{n}_2 \cos \theta_1} \quad \text{und} \quad b = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_3^2 \sin^2 \theta} \quad (2.6)$$

Auf Grundlage dieser Gleichungen kann die Schichtdicke d bei folgenden bekannten bzw. gemessenen oder abgeschätzten Größen ermittelt werden:

- $n_1 = 1$ und $k_1 = 0$ für Messungen an Luft,
- Substratparameter n_3 und k_3 werden in separaten Messungen vor der Abscheidung einer Monolage auf einem Substrat bestimmt,
- k_2 wird aufgrund der geringen Schichtdicke vernachlässigt und n_2 abgeschätzt, (Häufig: $n_2 = 1.45$ oder $n_2 = 1.55$.)
- φ und λ sind aus dem Messaufbau bekannt. (Hier: $\varphi = 70^\circ$ und $\lambda = 632.8 \text{ nm}$.)

2.3.3 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) ist als zerstörungsfreie Methode besonders gut zur Untersuchung adsorbierter Moleküle auf Oberflächen geeignet. Eine wichtige Voraussetzung ist die Verwendung ausreichend gut reflektierender Substratoberflächen.

Messprinzip

Bei der Messung wird, wie in Abbildung 2.15 gezeigt, polarisiertes Licht in einem Einfallswinkel von 80° zur Oberflächennormalen \vec{n} (streifender Einfall) auf die zu untersuchende Oberfläche eingestrahlt. Ein Teil des Lichts wird von den auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen absorbiert und regt Schwingungen in den Molekülen an. Durch Messung der Intensität des reflektierten Lichts wird das entsprechende Absorptionsspektrum der jeweiligen Probe erhalten.

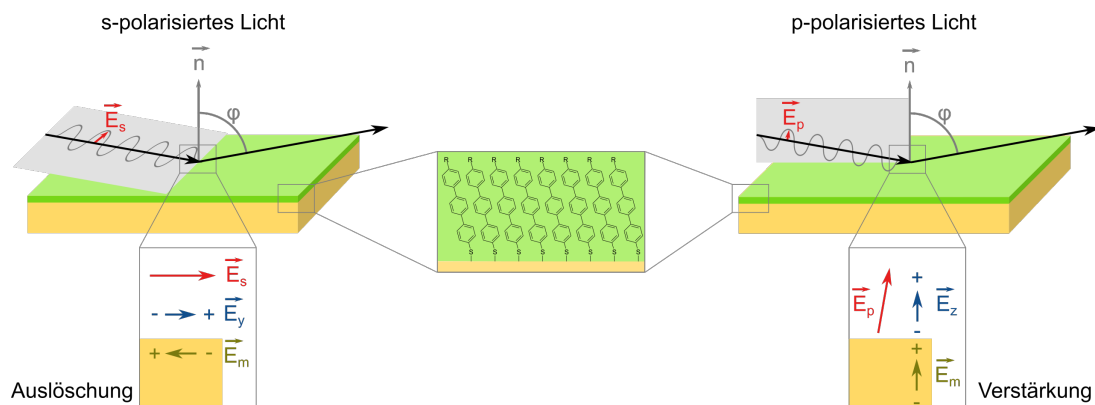


Abbildung 2.15 – Schematische Darstellung einer IRRAS-Messung und der Effekte der Verwendung von s- oder p-polarisiertem Licht auf die resultierenden Feldvektoren. Angelehnt an *Pearce et al.*^[81] und *Chabal.*^[82]

Für die Messung spielt die Polarisation des verwendeten Lichts eine wichtige Rolle. Wie Abbildung 2.15 (unten) zu entnehmen ist, führen Anteile der elektrischen Feldvektoren des eingestrahlt Lichts, die parallel zur Oberfläche orientiert sind (x- und y-Richtung) zu entgegengesetzt ausgerichteten elektrischen Feldern im Metall und damit zur gegenseitigen Aufhebung bzw. Auslöschung der Felder. Anteile der elektrischen Feldvektoren des eingestrahlt Lichts in z-Richtung, also parallel zur Oberflächennormalen werden dagegen durch die im Metall induzierten Felder verstärkt. Da die elektrischen Feldvektoren von s-polarisiertem Licht ausschließlich parallel zur Oberfläche orientiert sind, eignet sich dieses, im Gegensatz zu p-polarisiertem Licht, das auch Anteile in z-Richtung beinhaltet, nicht für IRRAS-Messungen.^[82,83]

Oberflächenauswahlregeln und Orientierungsbestimmung

Gemäß der Oberflächenauswahlregeln^[81,84] kommt es, wie in Abbildung 2.16b gezeigt, zur folgenden systematischen Verstärkung oder Abschwächung bzw. Auslöschung von Schwingungsbanden:

- Schwingungen, deren Übergangsdipolmoment (TDM) bei Anregung *parallel* zur Oberfläche orientiert ist, induzieren ein entgegengesetzt ausgerichtetes dipolares Feld im Substrat.

Diese beiden Felder heben einander auf, sodass diese Banden im IRRA-Spektrum abgeschwächt/ausgelöscht sind.

- Im Gegensatz dazu werden Schwingungen, deren TDM *senkrecht* zur Oberfläche ausgerichtet ist, durch das entsprechend gleichgerichtete induzierte dipolare Feld im Substrat verstärkt.

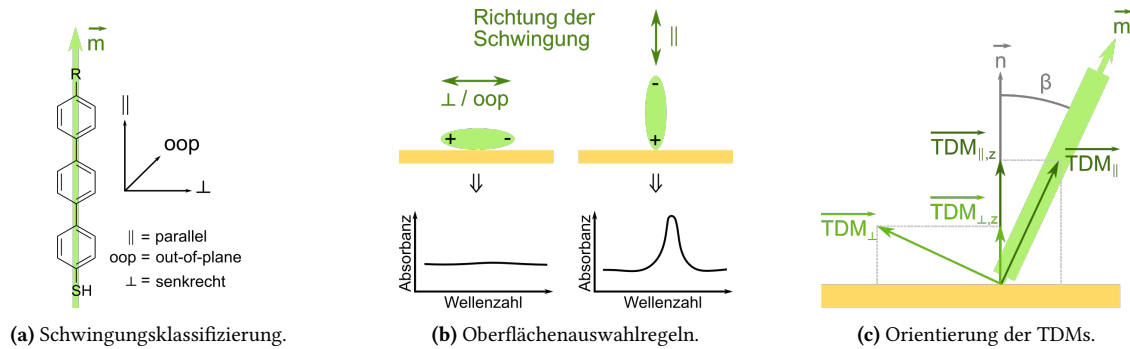


Abbildung 2.16 – Schematische Darstellung a) der Klassifizierung der für die Auswertung der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche relevanten Schwingungen gemäß der Ausrichtung ihres TDMs in Relation zur Molekülhauptachse, b) des Effekts der TDM-Orientierung einer Schwingung auf die Intensität der Banden im Spektrum gemäß der Oberflächenauswahlregeln (angelehnt an *Patnaik*^[85]) und c) der Orientierung der für die Orientierungsauswertung nach der Relativmethode genutzten TDMs und deren Anteile in z-Richtung (angelehnt an *Arnold et al.*^[86]).

Um aus diesen Auswahlregeln auf die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche schließen zu können, müssen neben der Möglichkeit des Vergleichs mit einem IR-Spektrum des Feststoffs auch die folgenden Bedingungen erfüllt sein:^[87]

- Die Messung nicht überlagernder, voneinander richtungsunabhängiger Schwingungsbanden mit ausreichender Intensität.
- Eine zuverlässige Identifizierung der einzelnen Banden bzw. der dazugehörigen Schwingungen und ihre Kategorisierung gemäß der Orientierung des TDMs relativ zur Molekülhauptachse (vgl. Abbildung 2.16a).

Bei aufrechter Orientierung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche ist die Molekülhauptachse parallel zur Oberflächennormalen \vec{n} ausgerichtet, sodass gemäß Oberflächenauswahlregeln die Schwingungen mit parallelem (||) TDM verstärkt werden, während Schwingungen mit senkrechtem (\perp) oder out-of-plane (oop) TDM ausgelöscht werden.

$$\begin{aligned} I_{1,SAM} &= cI_{1,bulk} \cos \beta \\ I_{2,SAM} &= cI_{2,bulk} \sin \beta \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \tan^2 \beta = \frac{I_{1,bulk} I_{2,SAM}}{I_{2,bulk} I_{1,SAM}} \quad (2.7)$$

In der Realität sind die Moleküle in Bezug auf die Oberflächennormale üblicherweise um den Kippwinkel β verkippt. Dieser lässt sich, wie in Gleichung (2.7) gezeigt, aus den Intensitätsver-

hältnissen zweier Banden mit senkrecht zueinander angeordneten TDMs und dem Zusammenhang zwischen IRRA- und ATR-Signalintensitäten gemäß der Proportionalitätsmethode^[86,87] nach *Debe* berechnen.

2.3.4 Röntgenbeugung (XRD) an Einkristallen, Pulvern (PXRD) und Oberflächen (SXR)

Das Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung kann zur Untersuchung von Einkristallen, kristallinen Pulvern und an Oberflächen adsorbierten, dünnen Schichten verwendet werden.

Messmethode

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der in Abbildung 2.17 schematisch dargestellten Beugung von Röntgenstrahlung an den verschiedenen Netzebenen im Kristallgitter. Grundvoraussetzung hierfür ist, dass die Wellenlänge der Strahlung in der gleichen Größenordnung liegt wie die Atomabstände im Kristallgitter, eine Bedingung, die für die häufig angewendete Cu K_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.54 Å erfüllt ist.

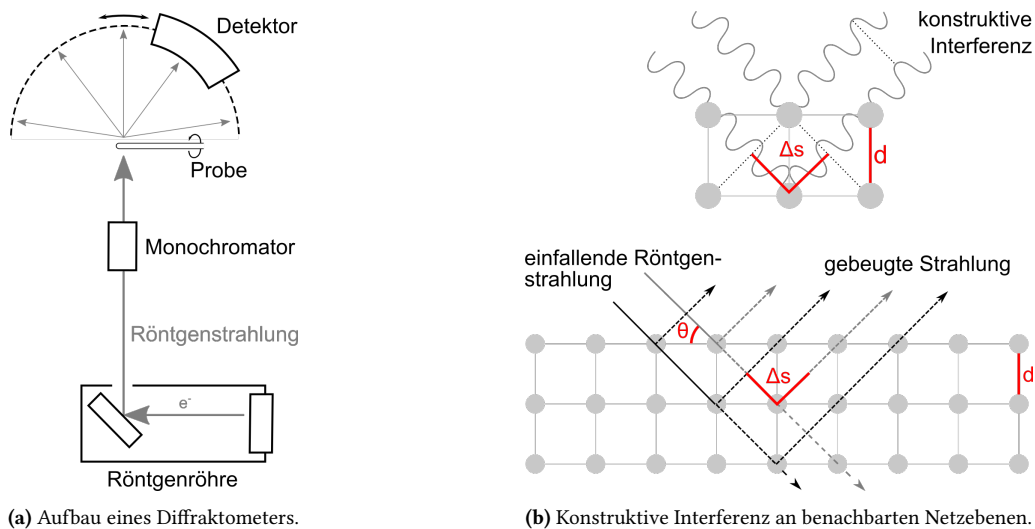


Abbildung 2.17 – Schematische Darstellung a) des Aufbaus eines Diffraktometers und b) der konstruktiven Interferenz einfallender und gebeugter Röntgenstrahlen an benachbarten Netzebenen eines Kristallgitters. Angelehnt an *Dinnebier et al.*^[88] und *Gross et al.*^[89]

Damit die gebeugten Röntgenstrahlen konstruktiv interferieren, muss das Bragg'sche Gesetz (Gleichung (2.8)) erfüllt sein. Diesem Gesetz zufolge findet, wie in Abbildung 2.17b dargestellt ist, immer dann konstruktive Interferenz statt, wenn der Gangunterschied zweier Wellen Δs

einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht. Der Gangunterschied lässt sich in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ und dem Netzebenenabstand d ausdrücken.^[75,77]

$$n\lambda = 2d \sin \theta = \Delta s \quad (2.8)$$

Untersuchung von Einkristallen

Auf Grundlage des Beugungsmusters, das im Fall von Einkristallen diskreten Beugungspunkten entspricht, kann auf die Elementarzelle und die Raumgruppe geschlossen werden. Aus diesen Informationen können bei Kenntnis der molekularen Zusammensetzung der Probe die Lagen der einzelnen Atome innerhalb der Elementarzelle bestimmt, und somit ein erstes Strukturmodell erhalten werden. Weitere Strukturverfeinerung liefert dann die Kristallstruktur. Dieses Vorgehen setzt die Verwendung von Einkristallen der erforderlichen Qualität voraus, deren Gewinnung in vielen Fällen nicht trivial ist.^[75]

Untersuchung kristalliner Pulver (PXRD) nach dem Debye-Scherrer-Verfahren

Auch die röntgendiffraktometrische Untersuchung kristalliner Materialien, von denen keine Einkristalle erhalten werden können, ist möglich. Die Beugung der Röntgenstrahlung liefert anstelle des für Einkristalle typischen Punktmusters im Fall von Pulverproben allerdings Beugungsringe. Durch Indizierung dieser Reflexpositionen kann die Einheitszelle erhalten werden. Auf Basis bekannter chemischer und physikalischer Eigenschaften des Stoffs, wie Oxidationszuständen, koordinativen Bindungen zwischen einzelnen Bestandteilen und den wahrscheinlichen Bindungslängen wird ein Strukturmodell erstellt, das anschließend der Rietveld-Verfeinerung unterzogen wird.^[90] Diese Methode beruht auf der Beschreibung aller Messpunkte eines Pulverdiffraktogramms mit analytischen Funktionen, deren Parameter im Verfeinerungsprozess simultan angepasst werden. Zur Überprüfung der Anpassungsgüte wird unter anderem der GOF (goodness of fit), der sich gemäß Gleichung (2.9) in Abhängigkeit des gewichteten R-Faktors R_{wp} und des erwarteten R-Faktors R_{exp} ausdrücken lässt, angegeben.^[91]

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.9)$$

Die Lösung einer Struktur aus Pulverdaten ist, aufgrund der im Vergleich zu Einkristalldaten reduzierten Datenmenge, deutlich komplexer und nicht in allen Fällen möglich. PXRD stellt aber trotzdem eine wichtige Methode zur Untersuchung kristalliner Proben dar, da hierdurch auch die Kristallstrukturen von solchen Proben zugänglich sind, von denen keine Einkristalle geeigneter Qualität hergestellt werden können.

Untersuchung von Oberflächen (SXRD)

Neben der Untersuchung von Einkristallen und Pulvern können auch Oberflächen und auf ihnen adsorbierte dünne, kristalline Schichten röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Neben der Feststellung der Identität der kristallinen Schicht können dadurch auch Informationen über ihre Kristallinität und die Orientierung der Kristallite gewonnen werden.^[92]

Gemäß Abbildung 2.18 sind Reflexe in den Diffraktogrammen dünner kristalliner Schichten im Vergleich mit den Pulver-XRDs des gleichen Materials systematisch abgeschwächt bzw. ausgelöscht. Die Intensität eines Reflexes ist hierbei von der Orientierung der dazugehörigen kristallographischen Ebene relativ zur Substratoberfläche abhängig. Ist die Zuordnung der Reflexe und ihrer entsprechenden kristallographischen Ebene bekannt, kann aus der systematischen Auslöschung der Reflexe auf die Orientierung der Kristallite auf der Oberfläche zurückgeschlossen werden.

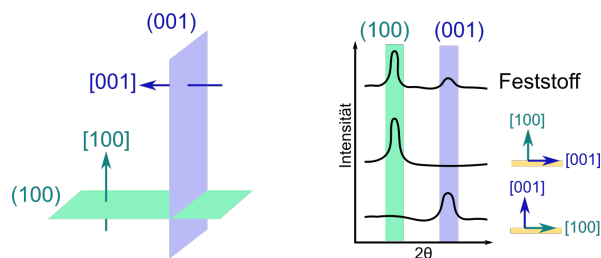


Abbildung 2.18 – Schematische Darstellung der Orientierungsabhängigkeit des Diffraktogramms einer dünnen kristallinen Schicht. Erstellt in Anlehnung an *Liu et al.*^[93] und *Biemmi et al.*^[60]

Aufgrund der im Vergleich mit Pulverproben deutlich geringeren Probenmenge, die bei dünnen Schichten untersucht wird, sind die Signalintensitäten der einzelnen Reflexe niedriger^[94] als in Pulver-XRDs. Zusammen mit dem eventuell aufgrund von Vorzugsorientierung reduzierten Datensatz wird die Identifikation kristalliner Schichten auf Oberflächen erschwert.

2.3.5 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Messmethode

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) beruht, wie in Abbildung 2.19a schematisch dargestellt ist, auf dem Tunneln von Elektronen zwischen zwei Elektroden, wenn sich diese in einem Abstand von wenigen Å zueinander befinden. Bei einer angelegten Spannung V_{bias} wird dabei die Spitze in die Nähe der zu untersuchenden Probe gebracht und mithilfe von Piezoelementen rasternd in geringem Abstand über die Probe geführt. Gleichzeitig wird der Tunnelstrom I , der gemäß Gleichung (2.10) exponentiell vom Abstand d zwischen Spitze und Probe abhängt, gemessen. Aus diesem Zusammenhang kann, sehr vereinfacht und unter der Annahme gleichbleibender

Tunnelwahrscheinlichkeit, auf die Topographie der Oberfläche bzw. auf die Anordnung der auf einer Oberfläche adsorbierten Moleküle zurückgeschlossen werden.^[95–98]

$$I \propto V_{\text{bias}} e^{kd} \quad (2.10)$$

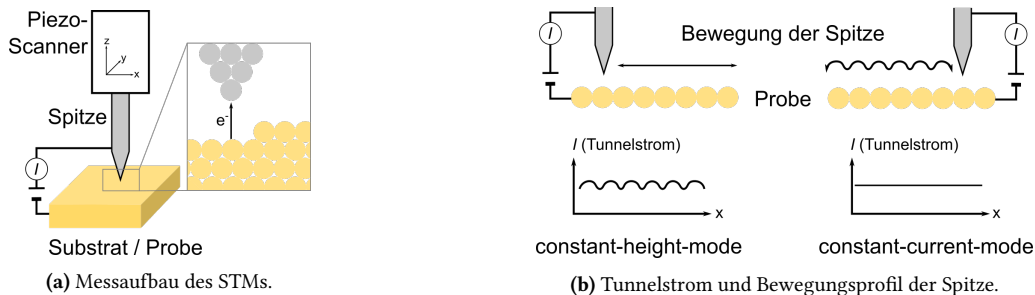


Abbildung 2.19 – Schematischer Überblick über a) das Messprinzip und b) mögliche Messmodi, die in STM-Messungen genutzt werden, erstellt in Anlehnung an *Hansma et al.*^[95] *Binnig et al.*^[96] und *Kuk et al.*^[97]

Für STM-Messungen können die beiden in Abbildung 2.19b einander gegenübergestellten Messmodi verwendet werden. Beim *constant-height-mode* bleibt die Position der Spitze in z-Richtung konstant. Die Topographie der Oberfläche spiegelt sich hierbei in Veränderungen im Abstand d zwischen Spitze und Oberfläche wieder, was gemäß Gleichung (2.10) zu der, in Abbildung 2.19b schematisch dargestellten, messbaren Veränderung der Stärke des Tunnelstroms führt. Bei der *constant-current*-Methode dagegen wird der Tunnelstrom konstant gehalten und als Resultat daraus die Spitze nicht nur in der Scanrichtung parallel zur Oberfläche, sondern auch in z-Richtung bewegt.

Adsorptionsplätze und Überstrukturen

Für die Ausbildung der hochgeordneten Struktur spielt die Lage der bevorzugten Adsorptionsplätze eine wichtige Rolle. Neben den in Abbildung 2.20a dargestellten Standard-Adsorptionsplätzen („on top“ = auf einem Goldatom, „bridge“ = zwischen zwei Goldatomen und „hollow“ = zwischen drei Goldatomen)^[99] wird in der Literatur auch die Rolle von Adatomen diskutiert.^[100] In Abhängigkeit der relativen Lage der Adsorptionsplätze und der relativen Orientierung der Moleküle zueinander bilden sich die sogenannten Überstrukturen aus, die mithilfe der Woods-Notation^[101] benannt werden können.

Gleichung (2.11) beschreibt die vereinfachte Form der Woods-Notation, nach der eine Überstruktur auf einer Oberfläche in Abhängigkeit von der Kantenlängen der Einheitszellen von Adsorbat und Oberfläche und ihrer Rotation zueinander ausgedrückt werden kann.

$$\left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R\phi \quad (2.11)$$

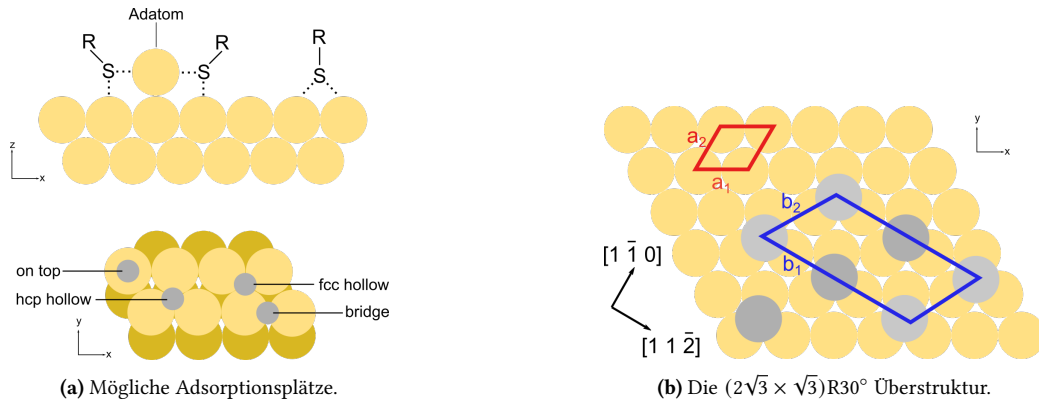


Abbildung 2.20 – Schematische Darstellung a) möglicher Adsorptionsplätze am Beispiel einer Thiolat-SAM auf einer Au(111)-Oberfläche, erstellt in Anlehnung an *Roper et al.*^[99] und *Häkkinen*^[100] und b) der Einheitszelle der $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur im Vergleich mit der Einheitszelle der Au(111)-Oberfläche zur graphischen Darstellung der Woods-Notation, erstellt in Anlehnung an *Wood*,^[101] *Abu-Husein et al.*^[102] und *Goncharova*.^[103]

Wie in Abbildung 2.20b dargestellt ist, entsprechen a_1 und a_2 den Kantenlängen der Einheitszelle der zugrunde liegenden Oberfläche, während b_1 und b_2 die Kantenlängen der Einheitszelle beschreiben, die durch die Adsorbatmoleküle aufgespannt wird.

Aus STM-Aufnahmen mit ausreichender molekularer Auflösung von auf Oberflächen adsorbierten Molekülen kann die Einheitszelle und damit die Packungsdichte der SAM sowie die Domänengrößen bestimmt werden. Diese Parameter erlauben ihrerseits Rückschlüsse auf die Qualität der gebildeten Monolage, sodass STM eine wichtige Methode zur Charakterisierung von SAMs darstellt.^[104,105]

2.3.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Das Grundprinzip der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Durch Einwirkung von Röntgenstrahlung mit ausreichender Energie werden Rumpfelektronen der zu untersuchenden Probe angeregt und unter Bildung von Löchern aus ihren Orbitalen herausgelöst. Diese Photoelektronen werden, wie Abbildung 2.21a zeigt, mithilfe eines Linsensystems fokussiert, im Analysator nach ihrer kinetischen Energie separiert und anschließend detektiert. Über die Messung der kinetischen Energie der Elektronen KE und die Kenntnis der Austrittsarbeit des Spektrometers $\varphi_{\text{Spektrometer}}$ und der Wellenlänge ν der eingesetzten Strahlung, kann gemäß Abbildung 2.21b und Gleichung (2.12) auf die Bindungsenergie BE der ausgelösten Elektronen geschlossen werden.^[106–108]

$$KE = h\nu - BE - \varphi_{\text{Spektrometer}} \quad (2.12)$$

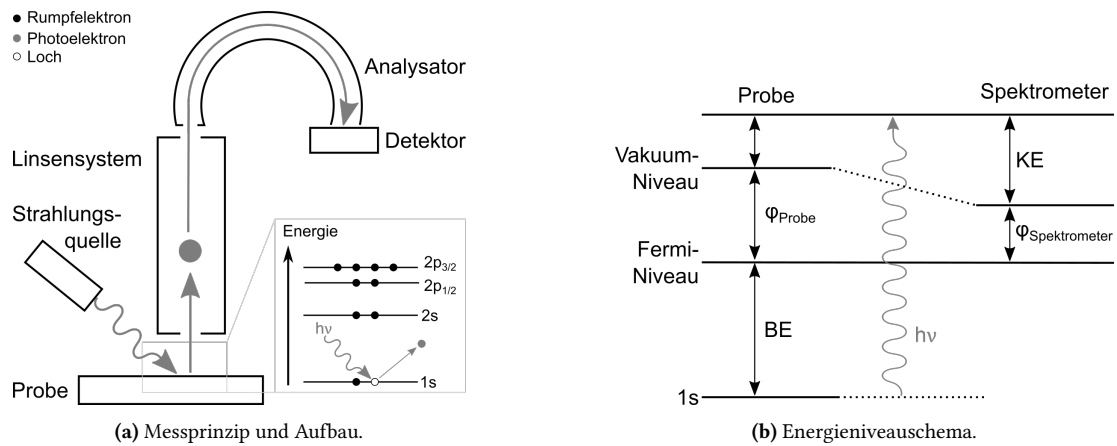


Abbildung 2.21 – Schematische Darstellung a) von Messprinzip, Aufbau und Funktionsweise einer XPS-Messung und b) des Energieniveauschemas zur Erläuterung des in Gleichung (2.12) dargestellten Zusammenhangs zwischen kinetischer Energie und Bindungsenergie. Abbildungen erstellt in Anlehnung an *Stevie et al.*^[106]

Aus der für jedes Element spezifischen energetischen Lage der einzelnen Orbitale und der damit verschiedenen Bindungsenergien BE kann die elementare Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden. Zusätzlich beeinflusst auch die chemische Umgebung eines Atoms die Bindungsenergie seiner Elektronen, sodass auch Rückschlüsse auf Substituenten und den Oxidationszustand gezogen werden können.

Neben der elementaren Zusammensetzung einer Monolage ist es außerdem möglich, mittels XPS auch ihre Schichtdicke und Packungsdichte zu bestimmen.^[109] Dies beruht auf der Abschwächung der Signalintensität durch inelastische Stöße der Photoelektronen mit der selbstanordnenden Monolage. Die Berechnung der Schichtdicke der Monolage ist somit durch den Vergleich der Intensität des Substratsignals (z.B. Au 5f) einer beschichteten und einer blanken Oberfläche möglich. Alternativ können auch die Signalintensitäten von Substrat und Monolage (z.B. S 2p oder C 1s) miteinander ins Verhältnis gesetzt und dadurch Schichtdicke und Packungsdichte ermittelt werden.^[110,111]

2.3.7 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie)

Bei der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) wird eine Probe durch Bestrahlung mit linear polarisierter Röntgenstrahlung angeregt. Die Energie der Strahlung wird hierbei in einem Bereich von knapp unterhalb der Absorptionskante (eingestrahle Energie, die gerade für die Anregung ausreicht) bis etwa 50 eV oberhalb der Absorptionskante variiert.^[112] Im Gegensatz zur XP-Spektroskopie, bei der Elektronen aus der Probe herausgelöst werden, werden bei der NEXAFS-Spektroskopie geringere Anregungsenergien verwendet und kernnahe Elektronen so in antibindende π^* - bzw. σ^* -Orbitale

angeregt. (Für eine vereinfachte Darstellung dieses Prinzips und des resultierenden Spektrums siehe Abbildung 2.22a.) Durch diese Übergänge können Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Probe erhalten werden.^[113] Die durch Bestrahlung entstehenden Löcher in kernnahen Orbitalen werden durch Elektronen höherer Energieniveaus gefüllt. Die überschüssige Energie kann hierbei entweder als Fluoreszenzstrahlung freigesetzt oder strahlungslos auf ein weiteres Elektron, das das Atom als Auger-Elektron verlässt, übertragen werden. Letzteres ist insbesondere bei Atomen kleiner Ordnungszahl bevorzugt, sodass die Detektion der Auger-Elektronen die für diesen Fall bevorzugte Detektionsmöglichkeit darstellt.^[112,114]

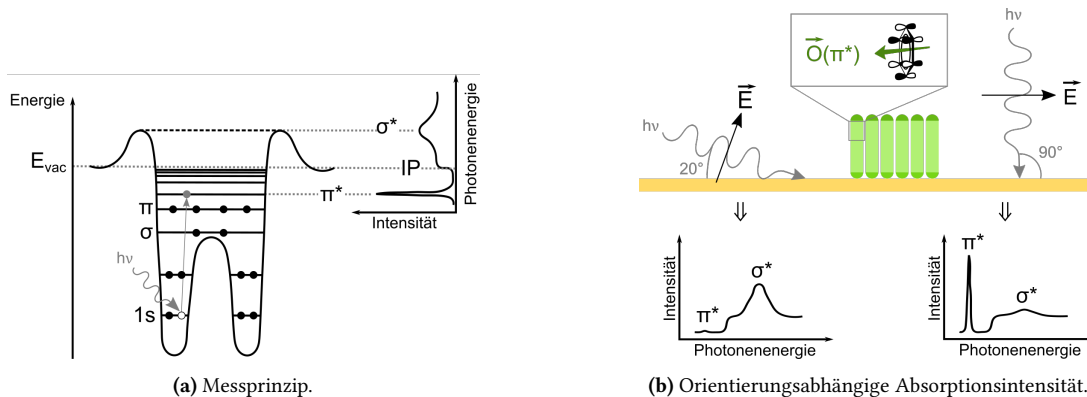


Abbildung 2.22 – Schematische Darstellung der NEXAFS-Spektroskopie zugrunde liegenden Prinzipien: a) Absorption der eingestrahlten Energie und Anregung eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand zusammen mit dem resultierenden NEXAFS-Spektrum b) Ursprung der Winkelabhängigkeit der NEXAFS-Resonanz am Beispiel einer SAM mit parallel zur Substratoberfläche orientiertem π^* -Orbital. Abbildungen erstellt in Anlehnung an Nefedov *et al.*^[112]

Die elektronische Anregung eines Elektrons in ein Orbital ist dann möglich, wenn der elektrische Feldvektor \vec{E} der zur Anregung verwendeten Strahlung parallel zum Orbitalvektor \vec{O} des antibindenden Orbitals, in das angeregt wird, verläuft. So ist, wie in Abbildung 2.22b (rechts) gezeigt, die Anregung in Orbitale, die parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, dann besonders stark, wenn der elektrische Feldvektor ebenfalls parallel zur Oberfläche orientiert ist, die Strahlung also mit einem Winkel von 90° auf die Oberfläche fällt. Der umgekehrte Fall gilt für senkrecht zur Substratoberfläche orientierte Orbitale, für die eine Anregung bei einem Einfallswinkel der Strahlung von 0° maximal ist. In der Praxis wird dies durch einen streifenden Einfall bei 20° angenähert. Mithilfe dieser winkelabhängigen Intensitätsunterschiede und dem NEXAFS-Spektrum beim sogenannten magischen Winkel von 55° , bei dem die Intensität der Anregung orientierungsunabhängig ist, lässt sich somit die Orientierung der antibindenden Orbitale, in die angeregt wird, in Relation zur Substratoberfläche ermitteln. Aus dieser Information kann auf die Orientierung der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle zurückgeschlossen werden.^[112,114–116]

2.3.8 Ermittlung der Austrittsarbeit durch Kelvin-Sonde oder durch Auswertung der Sekundärelektronenkante (SECO)

Definition der Austrittsarbeit

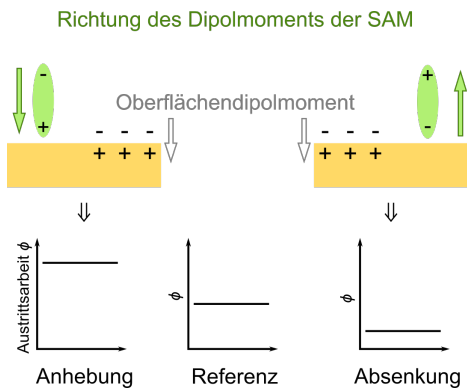
Als Austrittsarbeit einer Probe ist die Energie definiert, die benötigt wird, um ein Elektron so weit von der Oberfläche eines Festkörpers zu entfernen, dass zwischen diesem Elektron und dem durch die Entfernung im Festkörper entstehenden Loch keine Coulomb-Wechselwirkungen mehr herrschen. Die Austrittsarbeit ϕ kann also als Differenz zwischen der Vakuumenergie E_{Vak} und der Fermienergie E_{F} verstanden werden. Sie hängt dabei nicht nur vom Material der untersuchten Probe, sondern maßgeblich auch von seiner Oberfläche ab. So steigt mit der Packungsdichte der Oberflächenatome bzw. mit der Anzahl der nächsten Nachbaratome eines Oberflächenatoms (siehe Abbildung 2.12 auf Seite 13) auch die Austrittsarbeit ϕ , sodass sich beispielsweise für die Oberflächen von fcc-Metallen die folgende Reihenfolge ergibt: $\phi_{111} > \phi_{100} > \phi_{110}$.^[78,117]

Da die Oberfläche eines Festkörpers für die in ihm befindlichen Elektronen keine unendlich hohe Potentialbarriere darstellt, breitet sich die elektronische Wellenfunktion durch quantenmechanisches Tunneln auch in unmittelbarer Nähe der Oberfläche außerhalb des Festkörpers aus. Zur Ladungskompensation bildet sich innerhalb des Festkörpers an der Oberfläche eine positive Ladung aus. Je höher dieses Oberflächendipolmoment, desto höher ist auch die Austrittsarbeit der betreffenden Oberfläche.

Die Austrittsarbeit einer Oberfläche lässt sich, wie schematisch in Abbildung 2.23a dargestellt ist, durch die Abscheidung von Monolagen aus geeigneten, dipolaren Molekülen verändern. Die Dipole der SAM-bildenden Moleküle wechselwirken mit dem Oberflächendipolmoment des Substrats, sodass sich die folgende Orientierungsabhängigkeit ergibt: Ist das Dipolmoment der SAM parallel zur Richtung des Oberflächendipolmoments ausgerichtet (links), so tritt ein verstärkender Effekt ein, was eine Erhöhung der Austrittsarbeit im Vergleich zur unfunctionalisierten Referenz zur Folge hat. Entgegengesetzt ausgerichtete Dipolmomente führen dagegen zur partiellen Aufhebung bzw. Abschwächung und damit zur Absenkung der Austrittsarbeit (rechts).^[78,117]

Messprinzip der Kelvin-Sonde

Zur Messung des Einflusses einer SAM auf die Austrittsarbeit einer Oberfläche kann die Kelvin-Sonde verwendet werden. Wie in Abbildung 2.23b schematisch gezeigt, wird die Substratoberfläche mit unbekannter Austrittsarbeit ϕ_{Probe} hierbei elektrisch kontaktiert und an eine ebenfalls kontaktierte Sonde mit bekannter Austrittsarbeit ϕ_{Sonde} angenähert.^[120] Gemäß Abbildung 2.23c fließen Elektronen vom Material mit höherer Austrittsarbeit zum Material mit geringerer Austrittsarbeit.^[119] Die Kombination aus Probe und Sonde kann somit



(a) Einfluss dipolarer SAMs auf die Austrittsarbeit eines Substrats.

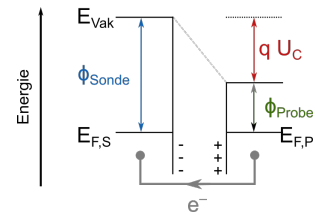
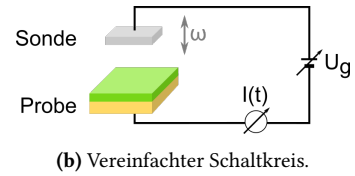


Abbildung 2.23 – Schematische Darstellung a) des Einflusses dipolarer SAMs auf die Austrittsarbeit durch Wechselwirkung mit dem Oberflächendipolmoment, b) des vereinfachten Schaltkreises und c) des Energieniveauschemas der Kelvin-Sonde zur Bestimmung der Austrittsarbeit einer Oberfläche, erstellt in Anlehnung an Attard *et al.*,^[78] Craig *et al.*,^[118] Palermo *et al.*^[119] und Lüth.^[117]

auch als Plattenkondensator mit einer Kapazität C verstanden werden. Wird die Sonde mithilfe eines Piezoelements während der Messung in eine Schwingung der Kreisfrequenz ω versetzt, resultiert aus der Abstandsabhängigkeit der Kapazität eine periodische Kapazitätsänderung ΔC und damit gemäß Gleichung (2.13) ein Wechselstrom $I(t)$:

$$I(t) = U_C \Delta C \cos(\omega t) \quad (2.13)$$

Durch das Anlegen einer regelbaren, entgegengesetzten Spannung U_g wird die Kontaktspannung U_C kompensiert, sodass kein Stromfluss zwischen Probe und Sonde mehr messbar ist und $U_C = -U_g$ gilt.^[118,119] Bei Kenntnis der Austrittsarbeit der Sonde ϕ_{Sonde} kann die Austrittsarbeit der Probe ϕ_{Probe} in Abhängigkeit des Kontaktpotentials U_C und der Elementarladung q gemäß Gleichung (2.14) bestimmt werden:

$$\phi_{\text{Probe}} = \phi_{\text{Sonde}} - q U_C \quad (2.14)$$

Auswertung der Sekundärelektronenkante (SECO)

Alternativ kann die Austrittsarbeit einer Probe auch durch Auswertung der Sekundärelektronenkante im dazugehörigen XP-Spektrum bestimmt werden. Die bei der XP-Spektroskopie in einen Zustand oberhalb der Vakuumenergie angeregten Elektronen bewegen sich in Richtung der Oberfläche durch die Probe. Durch die dabei auftretenden, inelastischen Streuprozesse verlieren sie auf dem Weg einen Teil ihrer kinetischen Energie und tragen somit zum Sekundärelektronenhintergrund des XP-Spektrums bei. Als Sekundärelektronenkante wird das Abfallen der Intensität des Spektrums bei einer bestimmten Energie E_{cutoff} bezeichnet. Diese

ist so groß, dass Elektronen mit dieser Energie gerade noch aus dem Festkörper austreten, also die Austrittsarbeit der Probe überwinden können. Bei Ermittlung dieser Energie aus dem XP-Spektrum kann dementsprechend nach Gleichung (2.15) die Austrittsarbeit ϕ der Probe berechnet werden.^[106,121,122]

$$\phi = h\nu - E_{\text{cutoff}} \quad (2.15)$$

2.3.9 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels EGaIn-Elektrode

Mithilfe von Strom-Spannungsmessungen kann auf die Ladungstransfereigenschaften und damit auf die elektrische Leitfähigkeit von SAMs geschlossen werden. Als untere Elektrode dient hierbei die Gold-Oberfläche, auf der die SAM abgeschieden wurde. Als zweite, obere Elektrode kann EGaIn (eutektische Gallium-Indium-Legierung, eine mit einem Schmelzpunkt von 15.5 °C bei RT flüssige Legierung aus Gallium und Indium im Massenverhältnis 3:1) verwendet werden. Im Gegensatz zu anderen Flüssigkeiten, die spontan die Form mit der geringsten freien Grenzflächenenergie einnehmen, lässt sich diese Legierung zu nicht-kugelförmigen Objekten, wie konischen Spitzen mit Durchmessern im μm -Bereich formen. Dies erlaubt die Bildung eines kleinflächigen Kontakts zwischen Spitze und Probe, was den Einfluss von Defekten in der SAM auf das Messergebnis minimiert.^[123,124]

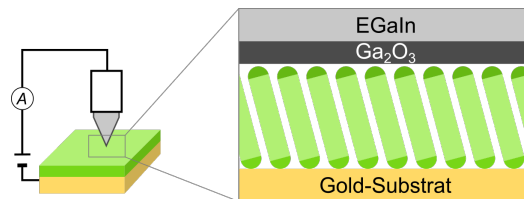


Abbildung 2.24 – Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer selbstanordnenden Monolage unter Verwendung einer EGaIn-Elektrode, angelehnt an *Zheng et al.*^[125] und *Carlotti et al.*^[124]

Wie Abbildung 2.24 zu entnehmen ist, wird eine solche Spitze mit der Oberfläche einer abgeschiedenen selbstanordnenden Monolage in Kontakt gebracht. Hierdurch bildet sich ein stabiler und zerstörungsfreier Kontakt zwischen den beiden Elektroden aus, der sich aus den folgenden Bestandteilen und Grenzflächen zusammensetzt: Au-SAM//Ga₂O₃/GaIn mit Au-SAM = kovalent auf der Gold-Oberfläche gebundene SAM, // = van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Kopfgruppe der SAM und Elektrode und Ga₂O₃/GaIn = mit Passivierungsschicht umgebene EGaIn-Elektrode.^[123,124,126]

Beim Anlegen einer Spannung kommt es durch diesen Metall-Isolator-Metall-Kontakt aufgrund von quantenmechanischem Tunneln der Elektronen zu einem messbaren Stromfluss. Die Stärke dieses Tunnelstroms nimmt mit zunehmender Dicke der Tunnelbarriere (in diesem Fall

gleichbedeutend mit der Schichtdicke der SAM) exponentiell ab. Dieses Abklingverhalten kann durch die vereinfachte Form der Simmons-Gleichung (2.16) angenähert werden.^[124,127,128]

$$J(V) = J_0(V) e^{-\beta d} \quad (2.16)$$

Die gemessene elektrische Stromdichte J in Abhängigkeit der angelegten Spannung V wird über diese Gleichung mit dem Abklingparameter β , der Schichtdicke d und der systemabhängigen Konstante J_0 in Zusammenhang gebracht. Über die Auswertung dieser Potentialabhängigen Kurven können außerdem weitere Größen, wie die Übergangsspannung, mit deren Hilfe auf die Tunnelbarriere geschlossen werden kann, bestimmt werden.^[129]

2.3.10 Kontaktwinkelgoniometrie

Bei der Kontaktwinkelgoniometrie wird ein Tropfen einer Flüssigkeit (meist Wasser) auf die zu untersuchende Oberfläche aufgebracht. Die Form des Wassertropfens auf der Oberfläche hängt nicht nur von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, sondern auch vom umgebenden Gas (meist Luft) und insbesondere von Art und Eigenschaften der Oberfläche ab, sodass mithilfe der Kontaktwinkelgoniometrie die Benetzbarkeit einer Oberfläche bestimmt werden kann.^[130,131]

Gemäß der Young-Gleichung (2.17) ist der Kontaktwinkel φ von den drei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Oberflächenspannungen an den Grenzflächen zwischen Oberfläche und Umgebung (λ_{sv}), zwischen Umgebung und Wassertropfen (λ_{vl}) und zwischen Wassertropfen und Oberfläche (λ_{sl}) abhängig. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wird, wie in Abbildung 2.25 schematisch dargestellt ist, in einer seitlichen Aufnahme der Oberfläche und des Wassertropfens ausgehend vom Kontaktpunkt zwischen Oberfläche, Tropfen und Umgebung eine Tangente an die Oberfläche des Wassertropfens angelegt. Der Kontaktwinkel φ ergibt sich dann als Winkel zwischen dieser Tangente und der Oberfläche des Festkörper. Wie in Abbildung 2.25 gezeigt, kann in Abhängigkeit des Kontaktwinkels zwischen hydrophilen ($0^\circ < \varphi \leq 90^\circ$) und hydrophoben ($\varphi > 90^\circ$) Oberflächen unterschieden werden.^[130,131]

$$\cos \varphi = \frac{\lambda_{sv} - \lambda_{sl}}{\lambda_{vl}} \quad (2.17)$$

Zur präzisen und reproduzierbaren Bestimmung des Kontaktwinkels wird das Volumen des auf der Oberfläche liegenden Tropfens (*sessile drop*) während der Messung verändert. Dadurch ergeben sich der bei Vergrößerung des Tropfens der vorrückende (φ_{adv} , *advancing*) und bei Verkleinerung des Tropfens der zurückweichende (φ_{rec} , *receding*) Kontaktwinkel.^[132,133]



Abbildung 2.25 – Schematische Darstellung des Kontaktwinkels einer a) hydrophilen und b) hydrophoben Oberfläche am Beispiel zweier SAM-beschichteter Gold-Substrate, angelehnt an Kwok *et al.*^[130] und Fowkes.^[131]

2.3.11 Magnetometer mit vibrierender Probe (VSM)

Grundbegriffe und Klassifizierung des Magnetismus

Eine wichtige Größe zur Beschreibung des Magnetismus einer Probe ist ihre magnetische Suszeptibilität χ . Gemäß Gleichung (2.18) lässt sie sich in Abhängigkeit der Magnetisierung M und der magnetischen Feldstärke H ausdrücken, wobei die Magnetisierung M als magnetisches Moment m pro Volumen V definiert ist und sich die magnetische Feldstärke H über die magnetische Feldkonstante μ_0 mit der magnetischen Flussdichte B in Zusammenhang setzen lässt.^[89,134]

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{mit} \quad M = \frac{m}{V} \quad \text{und} \quad H = \frac{B}{\mu_0} \quad (2.18)$$

Je nach Wert bzw. dem temperaturabhängigen Verhalten der Suszeptibilität werden die folgenden, in Abbildung 2.26 vergleichend dargestellten, Arten des Magnetismus^[89,134,135] unterschieden:

- Ohne äußeres angelegtes Magnetfeld liegt in *diamagnetischen* Materialien kein magnetisches Moment vor. Bei einem angelegten Magnetfeld dagegen ist das in der Probe induzierte Magnetfeld gemäß der Lenzschen Regel dem angelegten Magnetfeld entgegengesetzt ausgerichtet. Die magnetische Suszeptibilität diamagnetischer Substanzen ist negativ und nicht von der Temperatur abhängig.
- Bereits ohne angelegtes, äußeres Magnetfeld liegen in *paramagnetischen* Substanzen magnetische Momente vor, deren Richtung ungeordnet ist. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeld richten sich die magnetischen Momente entlang des angelegten Felds aus. Die magnetische Suszeptibilität eines paramagnetischen Materials ist dem Curie-Gesetz folgend antiproportional zur Temperatur.
- In *ferro-*, *ferri-* und *antiferromagnetischen* Materialien sind auch in Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds spontan geordnete magnetische Momente vorhanden. Diese sind unterhalb einer kritischen Temperatur im Fall von ferromagnetischen Materialien parallel zueinander ausgerichtet. Die magnetischen Momente in antiferro- und ferrimagnetischen Materialien sind dagegen jeweils entgegengesetzt zueinander ausgerichtet. Während diese magnetischen Momente in Antiferromagneten gleich groß sind und sich daher gegenseitig

kompensieren, sind sie in Ferrimagneten, wie die schematische Darstellung in Abbildung 2.26 zeigt, unterschiedlich groß. Oberhalb der kritischen Übergangstemperatur, die im Fall von Ferromagnetismus als Curie-Temperatur T_C und im Fall des Antiferromagnetismus als Néel-Temperatur T_N bezeichnet wird, verhalten sich die Substanzen paramagnetisch. Diese Temperaturabhängigkeit kann durch das Curie-Weiss-Gesetz (siehe Gleichung (2.19)) in Abhängigkeit der Curie-Konstante C ausgedrückt werden.

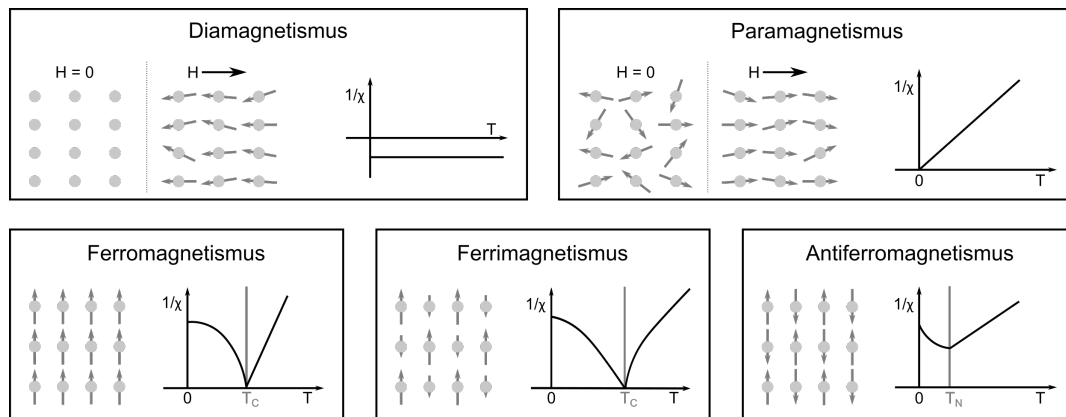


Abbildung 2.26 – Schematische Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von dia-, para-, ferro-, ferri- und antiferromagnetischen Materialien. Ebenfalls gezeigt ist jeweils die relative Anordnung der magnetischen Momente zueinander. Erstellt in Anlehnung an Coey,^[135] Hurd^[136] und Hunklinger.^[134]

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{oder} \quad \chi = \frac{C}{T - T_N} \quad (2.19)$$

Ferro- und Ferrimagneten zeichnen sich, wie schematisch in Abbildung 2.27a dargestellt ist, außerdem durch eine ausgeprägte Hysterese der Magnetisierungskurve aus. Hierbei führt das Anlegen eines externen Magnetfelds B zur Ausbildung der Sättigungsmagnetisierung M_S in der Probe. Nach dem Aufheben des äußeren Magnetfelds geht die Magnetisierung der Probe nicht wieder auf null zurück, sondern eine Restmagnetisierung M_R verbleibt im Material. Diese kann erst durch Anlegen eines entgegengesetzt gerichteten Magnetfelds B_K aufgehoben werden.^[89]

Messmethode

Zur experimentellen Bestimmung des Magnetismus einer Probe kann neben anderen Methoden auch das Magnetometer mit vibrierender Probe (VSM) eingesetzt werden. Gemäß der schematischen Aufbauzeichnung in Abbildung 2.27b wird eine Probe in Vibration in z-Richtung versetzt. Die Probe befindet sich dabei innerhalb eines von Elektromagneten verursachten, homogenen Magnetfelds B , das senkrecht zur Bewegungsrichtung der Probe ausgerichtet ist. Ist die Probe selbst magnetisch, wird durch das angelegte Magnetfeld in der

Probe ein Dipolmoment erzeugt, das seinerseits die Erzeugung eines Magnetfelds um die Probe zur Folge hat. Die Bewegung der Probe im Magnetfeld verursacht nun eine Änderung des magnetischen Flusses, wodurch gemäß des Faradayschen Gesetzes der elektromagnetischen Induktion in den Pickup-Spulen eine detektierbare Spannung induziert wird.

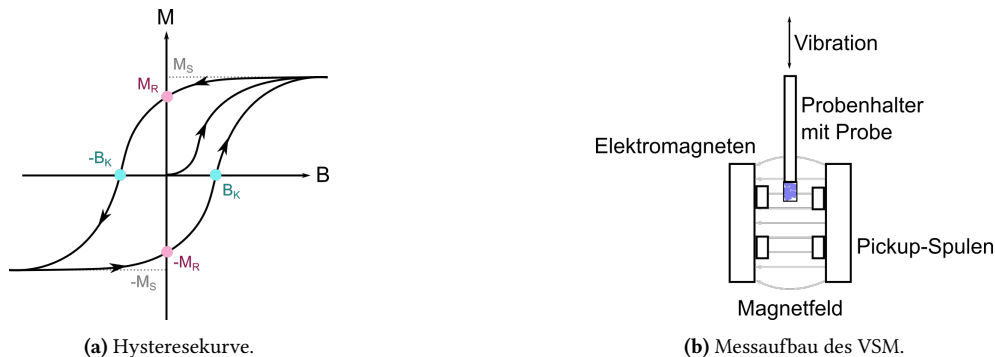


Abbildung 2.27 – Schematische Darstellung a) der Hysterese der Magnetisierungskurve ferromagnetischer Proben, angelehnt an *Gross et al.*^[89] und b) des Messaufbaus eines Magnetometers mit vibrierender Probe (VSM), angelehnt an *Lopez-Dominguez et al.*^[137] und *Coeys*.^[135]

Ist der Messaufbau mit einer geeigneten Kühleinrichtung ausgestattet, so kann auch die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus bestimmt werden. Hierzu kommen die Zero Field-Cool- und die Field-Cool-Messungen zum Einsatz. Aus der Differenz der mit diesen Methoden bestimmten Suszeptibilitäten kann auf die Irreversibilität des Systems zurückgeschlossen werden.^[138]

- Bei der *Zero Field-Cool (ZFC)* Messung wird die zu untersuchende Probe ohne angelegtes äußeres Feld auf eine Temperatur unterhalb der Curie-Temperatur der Probe abgekühlt, das Magnetfeld angelegt und die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität beim Erwärmen der Probe gemessen.
- Bei der *Field-Cool (FC)* Methode dagegen wird die Probe unter angelegtem Magnetfeld auf eine Temperatur unterhalb der Curie-Temperatur abgekühlt und so die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur bestimmt.

3 Projekt 1: Untersuchung der strukturellen Vielfalt von Kupfer(II)terephthalat-Koordinationspolymeren

3.1 Einleitung und Motivation

Koordinationspolymere, zu denen auch Metall-organische Gerüstverbindungen gehören, weisen, wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten der Kombination von Liganden und Metallzentren eine große strukturelle Vielfalt auf. Diese Möglichkeit, eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen mit verschiedenen Eigenschaften aus wenigen Vorläufern herstellen zu können, stellt zum einen ein Potential im Hinblick auf mögliche Anwendungen, zum anderen aber auch eine große Herausforderung dar. Auch wenn in den letzten 10 Jahren bereits Fortschritte auf dem Gebiet der Computer- bzw. *machine learning*-gestützten Strukturvorhersage^[139,140] von Koordinationspolymeren und MOFs gemacht wurden, so stellt gleichzeitig insbesondere die Vorhersage der Synthetisierbarkeit dieser Verbindungen und der dafür benötigten Reaktionsbedingungen eine bisher kaum lösbare Aufgabe dar.^[141-144] Insbesondere die Komplexität der Kristallisation sowie der nicht triviale Einfluss von Bestandteilen der Reaktionsmischungen wie Additiven und Lösungsmitteln, die neben ihrer eigentlichen Rolle unter anderem auch als Liganden im fertigen Produkt fungieren können,^[142,145] erschweren den Fortschritt auf dem Gebiet der Voraussage geeigneter Synthesebedingungen erheblich.

Die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten der Edukte, Lösungsmittel und Additive schlagen sich in einer großen strukturellen Vielfalt entstehender Produkte, und damit neben der Bildung unterschiedlicher Verbindungen, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, auch im Auftreten von supramolekularen Isomeren^[146,147] nieder. Dieser Isomerietyp zeichnet sich durch die Zusammensetzung aus den gleichen Bestandteilen bei gleichzeitig abweichender dreidimensionaler Struktur aus. Supramolekulare Isomere können sich so unter anderem durch die Konfiguration der Liganden oder durch voneinander abweichende Koordinationsumgebungen am Metallkation voneinander unterscheiden.

Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Klasse der Kupfer(II)-terephthalat-Koordinationspolymere (CuTCPs) ausgewählt. Kupfer(II) ist ein besonders

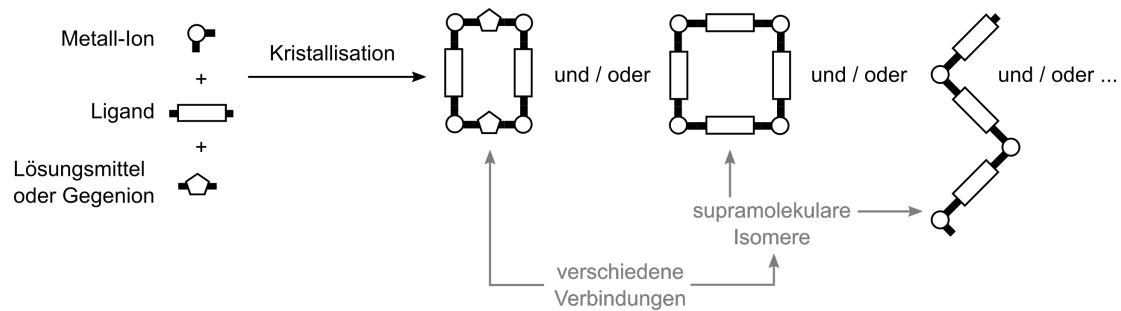


Abbildung 3.1 – Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen verschiedenen Verbindungen und supramolekularen Isomeren am Beispiel eines Koordinationspolymers. Erstellt in Anlehnung an Zhang et al.^[148]

vielseitiges Kation, das häufig in Koordinationsclustern eingesetzt wird. Seine Tendenz zur Bildung oktaedrischer Koordinationspolyeder erlaubt die Ausbildung hochsymmetrischer Strukturen, und seine elektronische Konfiguration macht es insbesondere im Hinblick auf die magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften zu einem interessanten Baustein für die Bildung funktioneller Koordinationspolymere. Neben diesen physikalischen Eigenschaften lassen sich auch die chemischen Eigenschaften eines Koordinationspolymers beeinflussen, zum Beispiel durch die Wahl des Liganden bzw. durch Ligandendesign.^[24,29,149] Terephthalsäure gehört zu den einfachsten und am häufigsten eingesetzten Dicarbonsäure-Liganden, auf dessen Basis bereits eine Vielzahl strukturell sehr verschiedener MOFs und MOF-Serien hergestellt wurde: MOF-2 $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH})_2$,^[31] MOF-5 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$,^[34] MIL-53 (Al) $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})$ ^[33] und UiO-66 $\text{Zr}_6(\text{bdc})_6(\text{OH})_4(\text{O})_4$ ^[32] als bekannte Vertreter der MIL- und UiO-Serien (siehe Abbildung 2.4).

Die Kombination dieser einfachen Vorläufer zur Bildung von CuTCPs erscheint irreführend trivial, ist aber bei genauerer Betrachtung aufgrund der Vielzahl der möglichen Koordinationskomplexer als zunächst angenommen. Die Diskussion der Ergebnisse einer genaueren Untersuchung der Bildung und Phasenumwandlung der CuTCPs soll im folgenden Abschnitt erfolgen.

3.2 Diskussion der Ergebnisse

Seit der ersten Veröffentlichung der Synthese einer Kupfer(II)terephthalat-Koordinationsverbindung durch Sherif^[150] vor etwa 50 Jahren wurden die Strukturen und Synthesebedingungen für einige weitere CuTCPs veröffentlicht. Anhand der jeweils angewendeten Reaktionsbedingungen lassen sich diese grob in die folgenden drei Kategorien unterteilen:

- 1) thermodynamisch kontrollierte Synthesen,
- 2) kinetisch kontrollierte Synthesen und
- 3) Synthesen durch Phasenumwandlungen.

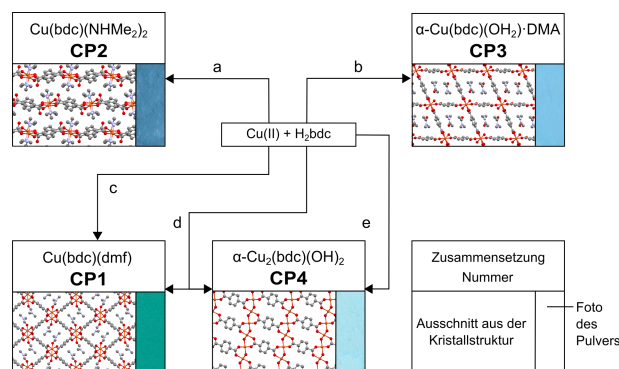
Tabelle 3.1 – Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Synthesen zur Darstellung der verschiedenen CuTCP-Verbindungen.

Nr.	Summenformel	Cu ²⁺ -Quelle	bdc ²⁻ -Quelle	Lösungsmittel & Additive	Reaktionstyp Reaktionsführung	T / [°C]	Quelle
Thermodynamisch kontrollierte Synthesen							
CP1	Cu(bdc)(dmf)	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	H ₂ bdc	DMF	solvothermal	100–130	[151–154]
		Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	H ₂ bdc	DMF, MeCN	langsame Diffusion	40	[155,156]
		Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	H ₂ bdc	DMF	Mikrotropfen	200	[157]
CP2	Cu(bdc)(NHMe ₂) ₂	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	H ₂ bdc	DMF	solvothermal	150	[158,159]
CP3	α-Cu(bdc)(OH ₂) · DMA	CuO	H ₂ bdc	DMA, H ₂ O	im Kolben erhitzen	120	diese Arbeit
CP3a	Cu(bdc)(OH ₂) · DMF	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	H ₂ bdc	DMF	solvothermal	100	[160]
CP4	α-Cu ₂ (bdc)(OH) ₂	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	H ₂ bdc	H ₂ O, KOH	solvothermal	170	[161,162]
Kinetisch kontrollierte Synthesen							
CP5	Cu(bdc)(OH ₂) ₂ · H ₂ O	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	Na ₂ bdc	H ₂ O	langsame Diffusion	RT	[163]
		CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	Na ₂ bdc	H ₂ O	Kristallisation	RT	[164]
		Cu(OAc) ₂ · H ₂ O	(NH ₄) ₂ bdc	H ₂ O	Einfrieren, Auftauen	-25 → RT	[165]
		CuSO ₄ · 5 H ₂ O	Na ₂ bdc	H ₂ O	Präzipitation	RT	[150]
CP6*	Cu(bdc)(OH ₂) ₂	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	Na ₂ bdc	H ₂ O	langsame Diffusion	RT	[166]
CP7	Cu(bdc)(NH ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	n/a	MeOH, NH ₃	langsame Diffusion	RT	[167]
CP8	β-Cu ₂ (bdc)(OH) ₂	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	H ₂ bdc	EtOH, NHMe ₂	im Kolben rühren	RT	diese Arbeit
		Cu(OAc) ₂ · H ₂ O	H ₂ bdc	DMF, H ₂ O	Einfrieren, Auftauen	-25 → RT	diese Arbeit
Synthesen durch Phasenumwandlungen							
CP9	Cu(bdc)	Cu(bdc)(dmf) CP1		CHCl ₃ oder CH ₂ Cl ₂	Lösungsmittel- austausch	RT	[152]
		Cu(bdc)(dmf) CP1		keine	Erhitzen im Vakuum	220	[168]
CP10	β-Cu(bdc)(OH ₂) · DMA	α-Cu(bdc)(OH ₂) · DMA CP3		2-Propanol	solvothermal	85–110	diese Arbeit

* Neben **CP6** fiel bei dieser Synthese auch **CP5** an.

Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind sortiert nach Produkten in Tabelle 3.1 zusammenfassend dargestellt. Neben den bereits zuvor bekannten Phasen und Routen beinhaltet diese Übersichtstabelle auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen, neuen Produkte. Die nachfolgende Diskussion der durchgeführten Synthesen und Umwandlungsreaktionen orientiert sich an dieser Einordnung.

3.2.1 Thermodynamisch kontrollierte Synthesen



- a) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, DMF, NHMe₂ (ethanolische Lösung), 60 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 b) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O/CuO, DMA + H₂O, 120 – 125 °C, 1 – 2 d, Kolben mit Rückflusskühler,
 c) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, DMF, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 d) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, DMF + H₂O, 120 – 125 °C, 1 – 2 d, Kolben mit Rückflusskühler,
 e) CuBr₂, DMA + H₂O, 120 – 125 °C, 1 – 2 d, Kolben mit Rückflusskühler oder Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, DMA + H₂O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß.

Schema 3.1 – Übersicht über die thermodynamisch kontrollierten Synthesen ausgehend von Cu(II)-Salzen und Terephthalsäure (H₂bdc). Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.

Die in der aktuellen Literatur prominenteste Phase, mit über 40 hauptsächlich anwendungsbezogenen Veröffentlichungen zwischen ihrer Entdeckung 2009 durch *Carson et al.*^[151] und heute, ist Cu(bdc)(dmf) **CP1**. Ausgehend von Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O und H₂bdc in DMF ließ sich die solvothermale Synthese dieser Phase in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Methoden (siehe Tabelle 3.1) reproduzieren.

Laut *Hawxwell et al.*^[158] führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 100 – 130 °C auf 150 °C zur Zersetzung des als Lösungsmittel verwendeten Dimethylformamids, dessen Abbauprodukt NHMe₂ sich in der Kristallstruktur des sich unter diesen Bedingungen bildenden Produkts Cu(bdc)(NHMe₂)₂ **CP2** wiederfindet. Diese Reaktion ließ sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht reproduzieren, **CP2** konnte aber ausgehend von Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O und H₂bdc durch Zugabe einer ethanolischen Lösung aus NHMe₂ zu dem eigentlichen Lösungsmittel DMF erhalten werden. Auf Grundlage dieser Experimente kann weder bestätigt, noch ausgeschlossen werden, dass das von *Hawxwell et al.*^[158] verwendete DMF, z. B. durch

lange Lagerung, bereits ausreichende Mengen NHMe_2 enthielt, oder ob es sich bei dem Amin hauptsächlich um das Produkt der thermischen Zersetzung^[169,170] des DMFs unter den Reaktionsbedingungen handelt.

Ebenfalls von den Reaktionsbedingungen zur Synthese von **CP1** abgeleitet sind die Bedingungen, unter denen *Xu et al.*^[160] $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMF}$ **CP3a** herstellten. Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **CP3a** unterscheiden sich hier lediglich in der Wahl des Cu(II)-Salzes von der Synthese von **CP1**. Wenig überraschend wurde als Produkt sämtlicher Versuche der Reproduktion der von *Xu et al.*^[160] beschriebenen Synthese von **CP3a** stattdessen im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen stets **CP1** erhalten. Nach weiterer Variation der Reaktionsbedingungen und Edukte wurde unter Verwendung von CuO und einer Lösungsmittelmischung aus DMA und H_2O ein Feststoff erhalten, dessen XRD eine gute Übereinstimmung mit dem von **CP3a** aufwies (vgl. Abbildung 3.2). Nach weiterer Optimierung gelang die Synthese einer Pulverprobe, die eine für die Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten ausreichende Kristallinität und Reinheit aufwies, sodass *Gies*^[171] die Struktur lösen konnte. Für eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten der gelösten Struktur von $\alpha\text{-Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ **CP3** sei an dieser Stelle auf Abbildung 3.2, und für weitere Details zur Strukturlösung auf die Dissertation von *Gies*^[171] verwiesen.

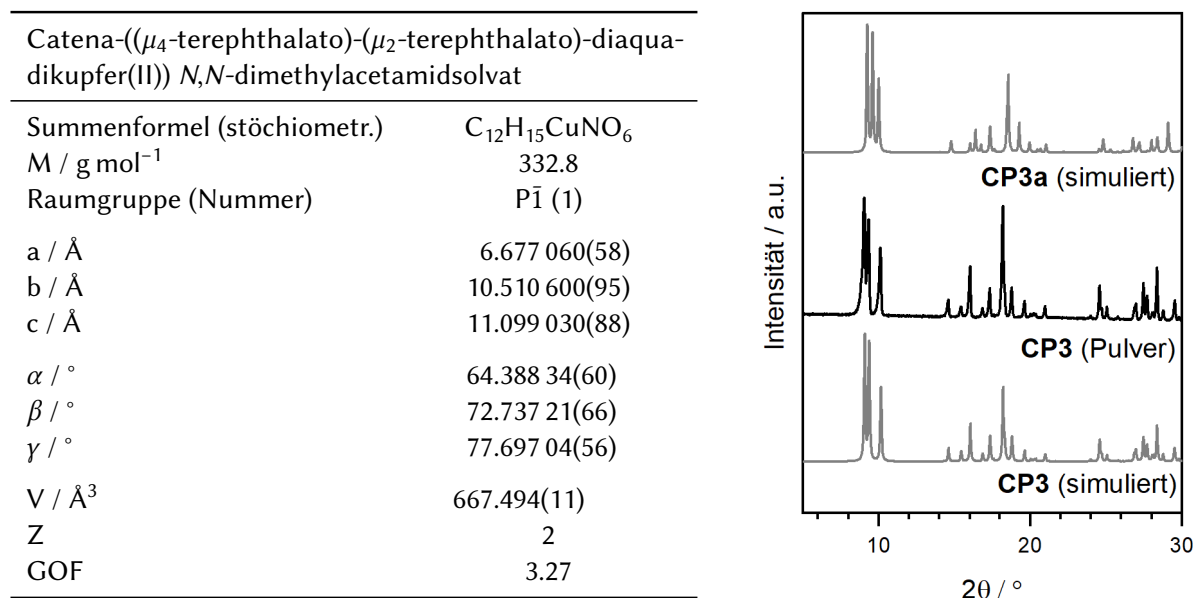


Abbildung 3.2 – Kristallographische Daten von $\alpha\text{-Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ **CP3** (links) und vergleichende Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Diffraktogramme von $\alpha\text{-Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ **CP3** und $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMF}$ **CP3a** (rechts).^[171]

Bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel wurde stets **CP1** erhalten, das das *paddlewheel*-Motiv aufweist. Wie Abbildung 3.3a zu entnehmen ist, trägt das in apikaler Position koordinierte DMF zur Stabilisierung des *paddlewheel*s bei. Die stabilisierende Wasserstoffbrückenbindung bildet sich hierbei zwischen dem Formyl-Wasserstoffatom und einem Sauerstoffatom

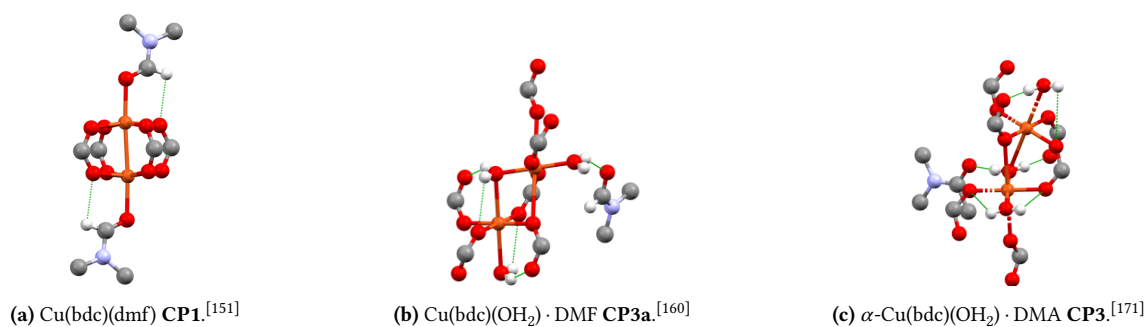


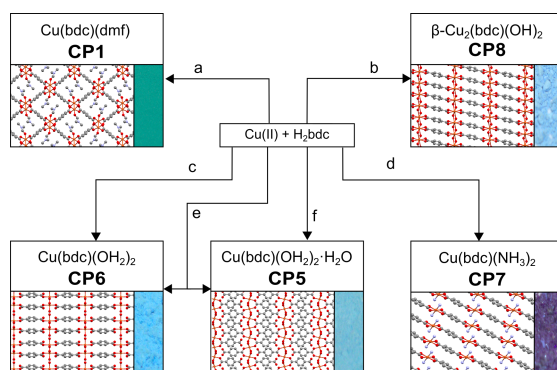
Abbildung 3.3 – Koordinationsumgebungen von **CP1**, **CP3a** und **CP3** im Vergleich. Farbcode: orange = Kupfer-, rot = Sauerstoff-, blau = Stickstoff-, grau = Kohlenstoff- und weiß = Wasserstoffatome. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die für stabilisierende Wechselwirkungen relevanten Wasserstoffatome gezeigt. Hellgrüne gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

einer der an das gleiche Kupferzentrum koordinierten Carbonsäuregruppen aus. DMA eignet sich aufgrund der abweichenden Substitution am Carbonyl-Kohlenstoffatom nicht zur Ausbildung solcher Wasserstoffbrückenbindungen, sodass in Anwesenheit von DMA und H₂O stattdessen ein anderer, in Abbildung 3.3c gezeigter, Koordinationscluster entsteht. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden weitere Versuche zur Darstellung von **CP3a**, z. B. durch Verwendungen von Mischungen aus DMF und H₂O, das in der Literatur bereits vielfach als *paddlewheel*-destabilisierend beschrieben wurde,^[172–177] unternommen. Diese Bemühungen resultierten jedoch in Mischungen aus **CP1** und α -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP4**. Letzteres konnte nach weiterer Anpassung der Reaktionsbedingungen, z.B. bei verlängerter Reaktionszeit, schließlich auch phasenrein erhalten werden.

3.2.2 Kinetisch kontrollierte Synthesen

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen, thermodynamisch kontrollierten Synthesemethoden, häufig unter solvothermalen Bedingungen, sind die bereits literaturbekannten, kinetisch kontrollierten Syntheserouten üblicherweise vom langsamen Verdampfen des Lösungsmittels oder der Diffusion von Präkursorlösungen ineinander geprägt. (vgl. Tabelle 3.1)

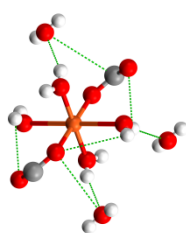
Der Versuch der Synthese von Cu(bdc)(OH)₂ · H₂O **CP5** durch langsame Diffusion der Präkursoren in H₂O führte in Übereinstimmung mit den Resultaten von *Deakin et al.*^[166] lediglich zu einer Mischung von **CP5** mit seinem Solvomorph Cu(bdc)(OH)₂ **CP6**. Gemäß *Kaduk*^[165] ließ sich **CP5** aber auch im Rahmen dieser Arbeit phasenrein durch Einfrieren, Überschichten und Auftauen lassen von Lösungen aus Cu(OAc)₂ · H₂O und (NH₄)₂bdc herstellen. Bereits eine leichte Erhöhung des pH-Werts durch Zugabe eines geringen Überschusses an NH₃ führte allerdings zur Bildung von β -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP8**, dessen Entstehung sich erfolgreich, auch bei Verwendung eines Überschusses an NH₃, durch die Zugabe von HOAc, und der damit einhergehenden Senkung des pH-Werts, unterbinden ließ. Bei **CP8** handelt es sich um



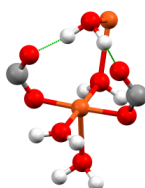
- a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, DMF, RT, 1 – 3 d, Rühren in offenem Kolben,
 b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, Essigsäure, Einfrieren und langsam Auftauen, offener Kolben oder $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, NHMe_2 (ethanolische Lösung), RT, 1 h, offener Kolben,
 c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, Essigsäure, RT, 1 min, in offenem Kolben rühren,
 d) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Methanol + NH_3 , RT, 6 Wochen, abgedecktes Gefäß,
 e) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, RT, 14 d, abgedecktes Gefäß,
 f) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, Essigsäure, Einfrieren und langsam Auftauen, offener Kolben.

Schema 3.2 – Übersicht über kinetisch kontrollierte Synthesen zur Darstellung einiger CuTCPs ausgehend von Cu(II)-Salzen und Terephthalsäure (H_2bdc). Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.

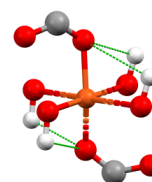
eine Verbindung, deren Struktur und Summenformel bisher unbekannt waren. Für nähere Informationen zur Strukturlösung und eine kritische Auseinandersetzung mit bisherigen Strukturmodellen sei an dieser Stelle auf Kapitel 4 verwiesen. Wurden die angesäuerten Präkursorlösungen bei RT zügig zusammengegeben, bildete sich **CP6**, wurden die Lösungen eingefroren, überschichtet und langsam aufgetaut, entstand bei ansonsten gleicher Zusammensetzung der Eduktlösungen, dagegen **CP5**. In keinem dieser NH_3 -haltigen Reaktionsansätze wurde $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{NH}_3)_2$ **CP7** erhalten. Gemäß *Paul et al.*^[167] entstand dieses aber bei Verwendung eines deutlichen Überschusses an NH_3 durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Methanol/ NH_3 -Mischung.



(a) $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **CP5**.^[163]



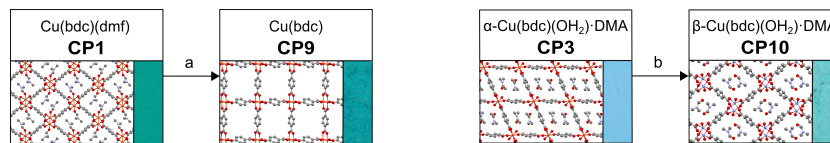
(b) $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2$ **CP6**.^[166]



(c) $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP8**.^[171]

Abbildung 3.4 – Koordinationsumgebungen von **CP5**, **CP6** und **CP8** im Vergleich. Farbcode: orange = Kupfer-, rot = Sauerstoff-, grau = Kohlenstoff- und weiß = Wasserstoffatome. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die für stabilisierende Wechselwirkungen relevanten Wasserstoffatome gezeigt. Hellgrüne gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

3.2.3 Synthesen durch Phasenumwandlungen



a) DCM oder CHCl_3 , RT, waschen oder kein Lösungsmittel/
Additiv, 220°C , 10^{-6} mbar, 2 h,

b) 2-Propanol, $85 - 110^\circ\text{C}$, 3 d, verschlossenes Gefäß.

Schema 3.3 – Übersicht über Synthesen einiger CuTCPs durch Phasenumwandlung ausgehend von anderen CuTCPs. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.

Gemäß Literaturangaben ist $\text{Cu}(\text{bdc})$ CP9 ausschließlich über Phasenumwandlungsreaktionen ausgehend von CP1 herstellbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden beide Synthesewege, durch thermische Desolvatisierung^[156,168] und durch Lösungsmittelaustausch und anschließendes Entfernen des flüchtigeren Lösungsmittels unter vermindertem Druck^[152] erfolgreich reproduziert. Es bleibt allerdings zu bemerken, dass sich die Proben, die durch thermische Desolvatisierung bei 220°C und 10^{-6} mbar erhalten wurden, durch deutlich höhere Kristallinität auszeichneten als die durch lösungsmittelassistierte Desolvatisierung erhaltenen Pulver. Wie Abbildung 3.5 zu entnehmen ist, sind die Kristallstrukturen von CP1 und CP9 aus *paddlewheel*-Motiven aufgebaut. Während in CP1 die beiden apikalen Positionen durch Sauerstoffatome von zwei DMF-Molekülen koordiniert sind (vgl. Abbildung 3.5a), sind die apikalen Positionen der *paddlewheel*-Motive in CP9 durch Carboxylat-Sauerstoffatome darüber- bzw. darunterliegender *paddlewheel*-Motive koordiniert (siehe Abbildung 3.5b).

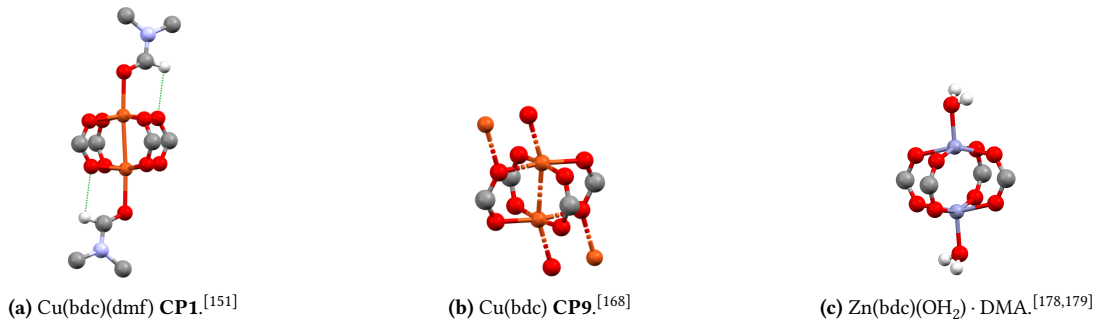


Abbildung 3.5 – Koordinationsumgebungen von CP1, CP9 und $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2)\cdot\text{DMA}$ im Vergleich. Farbcode: orange = Kupfer-, blau = Zink-, rot = Sauerstoff-, hellblau = Stickstoff-, grau = Kohlenstoff- und weiß = Wasserstoffatome. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die für stabilisierende Wechselwirkungen relevanten Wasserstoffatome gezeigt. Hellgrüne gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Eine weitere Phase, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich durch Umwandlung aus einem anderen CuTCP erhalten wurde, ist CP10. Hierfür eingesetzt wurde 2-Propanol, ein schwach koordinierendes Lösungsmittel, das im Gegensatz zum zuvor diskutierten DMF keine

paddlewheel-stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Durch Erhitzen von **CP3** in 2-Propanol wurde ein Pulver erhalten, dessen Diffraktogramm mit keinem der bereits diskutierten CuTCPs übereinstimmt. Wie Abbildung 3.6 zu entnehmen ist, konnte allerdings eine gute Übereinstimmung des gemessenen Diffraktogramms mit dem berechneten Diffraktogramm des von *Li et al.*^[178] und *Eddaoudi et al.*^[179] hergestellten Zink-Terephthalats $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ festgestellt werden. Bei Lagerung an Luft und bei Raumtemperatur zersetzte sich **CP10** zu nicht näher identifizierbaren Abbauprodukten. Diese Instabilität zusammen mit der niedrigen Qualität der Pulverprobe ließen keine Strukturlösung aus Pulverdaten zu, sodass die hier vorgeschlagene Summenformel $\beta\text{-Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ **CP10** und die zu $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ analoge Struktur auf Grundlage eines Cu-Cu-*paddlewheel*s mit H_2O in den apikalen Positionen (vgl. Abbildung 3.5c) vorerst nicht weiter bestätigt werden konnten.

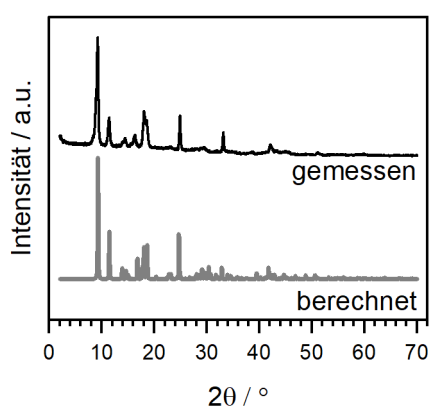


Abbildung 3.6 – Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $\beta\text{-Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ **CP10** (oben) mit dem berechneten Diffraktogramm von $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ (unten).

Abbildung 3.7 enthält eine vergleichende Übersicht einer Auswahl der relevanten analytischen Daten der zehn untersuchten CuTCPs. Besonders hervorzuheben sind an dieser Stelle die Unterschiede und Ähnlichkeiten der jeweils zur Identifizierung der Produkte genutzten Röntgenpulverdiffraktogramme und IR-Spektren.

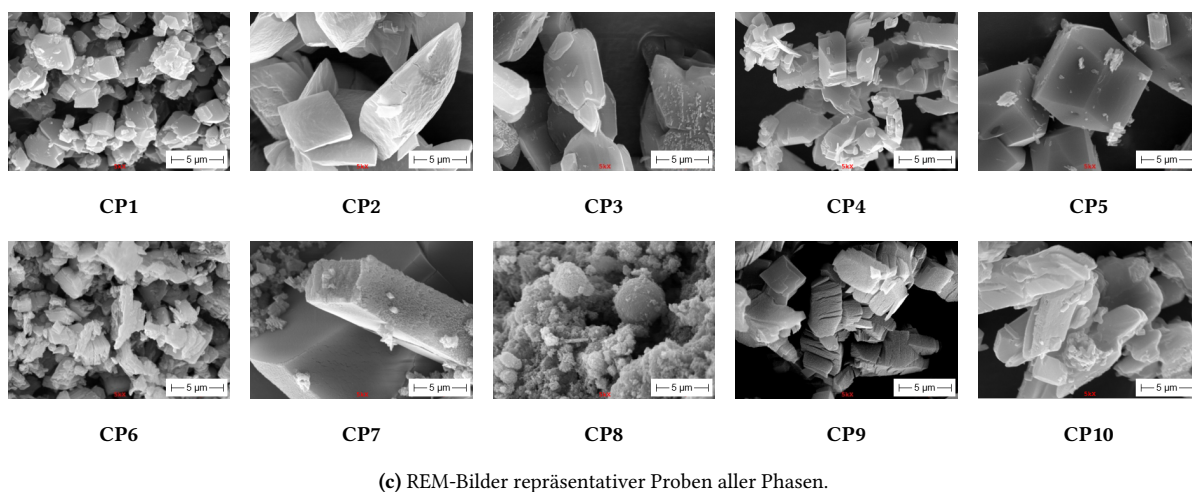
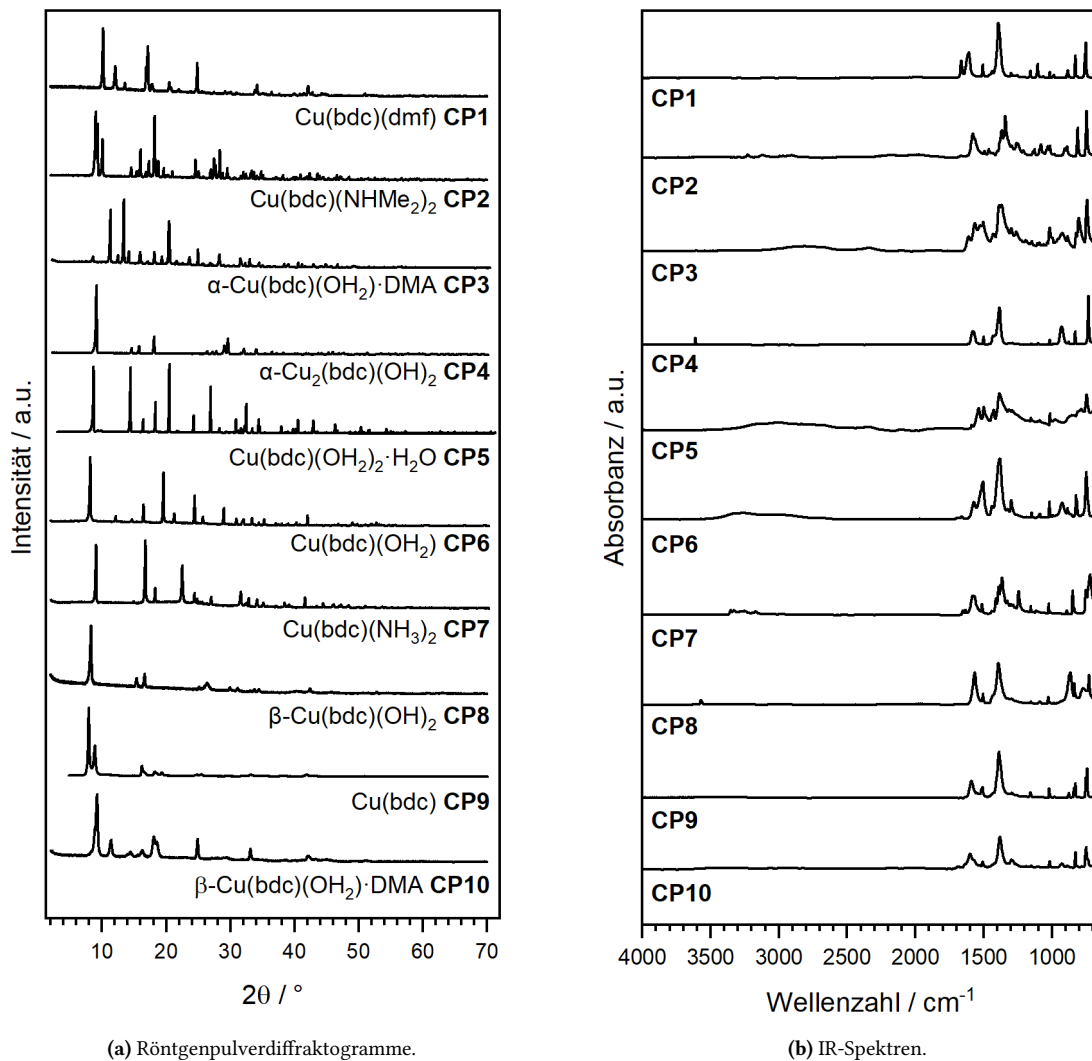
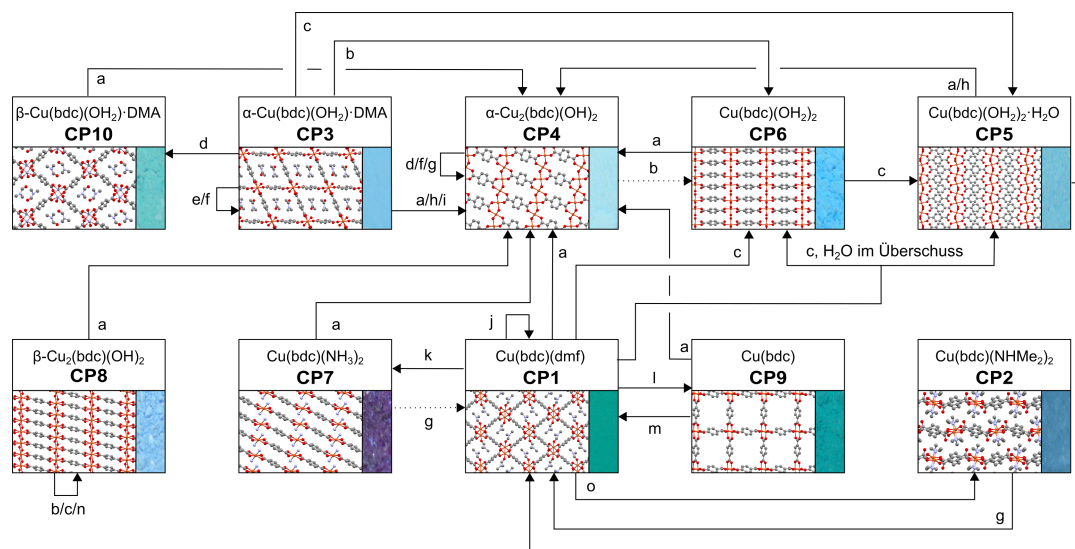


Abbildung 3.7 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme, IR-Spektren und REM-Bilder aller zehn CuTCPs, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden.

3.2.4 Phasenumwandlungen

Während einige wenige Umwandlungen zwischen verschiedenen CuTCP-Phasen bereits in der Literatur beschrieben wurden,^[151,152,168,180–183] ist bisher keine systematische Untersuchung der Stabilitäten, Umwandlungen und ihrer Einflussfaktoren, wie sie für die analogen Zink(II)terephthalat-Koordinationspolymere^[184–190] durchgeführt wurde, bekannt. Um diese Lücke zu schließen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die in Abbildung 3.8 dargestellten Experimente zur (reversiblen) Umwandlung der einzelnen CuTCP-Phasen ineinander durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse werden in diesem Abschnitt diskutiert.



- | | |
|--|--|
| a) H ₂ O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, | j) DMA, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß oder Ethanol, RT, 24 h, verschlossenes Gefäß, |
| b) Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O, Methanol, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, | k) DMF, NH ₃ , 5 min, offener Kolben, |
| c) H ₂ O, RT, 7 d, verschlossenes Gefäß, | l) DCM oder CHCl ₃ , RT, waschen oder kein Lösungsmittel/Additiv, 220 °C, 10 ⁻⁶ mbar, 2 h, |
| d) 2-Propanol, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, | m) DMF, RT, 1 – 3 d, in offenem Kolben rühren, |
| e) THF/Cyclohexan, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, oder kein Lösungsmittel/Additiv, 10 ⁻³ mbar, RT, 24 h, | n) MeOH/2-Propanol, RT, 7 d, verschlossenes Gefäß, |
| f) kein Lösungsmittel/Additiv, 100 – 105 °C, 24 h, | o) DMF, NHMe ₂ (ethanolische Lösung), 60 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß oder NHMe ₂ (ethanolische Lösung), RT, 1 h, offener Kolben. |
| g) DMF, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, | |
| h) DMA + H ₂ O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, | |
| i) EtOH + H ₂ O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, | |

Abbildung 3.8 – Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Phasenumwandlungsreaktionen zwischen CuTCPs. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt. Gepunktete Pfeile kennzeichnen unvollständige Umwandlungen.

Da es sich bei Cu(bdc)(dmf) **CP1** um das in der Literatur am häufigsten synthetisierte und eingesetzte CuTCP handelt, soll die Diskussion der Umwandlungsreaktionen mit den reversiblen und irreversiblen Umwandlungen, die **CP1** mit einschließen, begonnen werden. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt näher diskutiert, lässt sich **CP1** durch thermische oder lösungsmittelassistierte Desolvatation in Cu(bdc) **CP9** umwandeln. Diese Umwandlungsreak-

tion ist reversibel, sodass sich **CP9** durch Kontakt mit DMF bereits bei RT vollständig in **CP1** umwandeln lässt. Ausgehend von **CP1** ist außerdem die Synthese der aminhaltigen Phasen $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{NHMe}_2)_2$ **CP2** und $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{NH}_3)_2$ **CP7** durch Einwirkung des jeweiligenamins auf **CP1** möglich. Beide Umwandlungsreaktionen sind (partiell) reversibel, sodass sich auch aus **CP2** und **CP7** durch Einwirkung von DMF **CP1** erhalten lässt. Diese Befunde lassen sich durch die höhere Affinität von Cu(II) zu primären oder sekundären Aminen im Vergleich zur Affinität zu DMF erklären.



Abbildung 3.9 – Koordinationsumgebungen von **CP2** und **CP7** im Vergleich. Farbcode: orange = Kupfer-, rot = Sauerstoff-, blau = Stickstoff-, grau = Kohlenstoff- und weiß = Wasserstoffatome. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die für stabilisierende Wechselwirkungen relevanten Wasserstoffatome gezeigt. Hellgrüne gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Wird ein deutlicher Überschuss an ethanolischer NHMe_2 -Lösung eingesetzt, so entsteht, vermutlich aufgrund des nicht zu vernachlässigenden Wassergehalts in diesem hygroskopischen Lösungsmittel, stattdessen stets **CP8**. Das Produkt **CP2**, das bei analoger Reaktion unter Wasserausschluss zusammen mit geringen Mengen eines nicht identifizierbaren, kristallinen Nebenprodukts erhalten wird, bestätigt diese Vermutung. **CP2**, **CP7** und **CP9** sind nicht die einzigen Phasen, die sich durch Einwirkung von DMF in **CP1** umwandeln lassen. So ist **CP1** auch durch Erhitzen von **CP5** in DMF zugänglich. Unter analogen Bedingungen bleibt **CP4** allerdings stabil, während **CP6**, **CP3** und **CP8** unidentifizierbare oder nicht kristalline Zersetzungsprodukte bilden.

Neben den zuvor diskutierten Aminen ist insbesondere Wasser ein wichtiger Reaktionspartner, unter dessen Einwirkung sich einige Umwandlungsreaktionen beobachten lassen. Durch Einlegen in Wasser bei RT lässt sich beispielsweise **CP3** in **CP5** umwandeln. Je nach eingesetzter Wassermenge kann **CP1** bei gleichbleibender Reaktionszeit in $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2$ **CP6** oder $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **CP5** überführt werden. Auch **CP6** selbst lässt sich durch Einlegen in H_2O bei RT in **CP5** umwandeln.

Aus allen Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymeren sticht $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP4** als Produkt der Umwandlungsreaktion aller CuTCPs in Wasser bei erhöhter Temperatur besonders hervor. Lediglich **CP2** zersetzt sich unter diesen Bedingungen in nicht näher identifizierbare Abbauprodukte. Sämtliche Versuche, ausgehend von **CP4** ein anderes CuTCP herzustellen, zeigten keinen Umsatz. Einzig durch Zugabe von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ließ sich eine partielle Umwandlung von **CP4** in **CP6** beobachten. Abschließend wurde die Stabilität von **CP4** in

Anwesenheit von HCl in wässriger Lösung untersucht. Auch unter diesen Bedingungen erwies sich dieses hydroxidhaltige Koordinationspolymer als überraschend stabil, sodass nach einer Einlegedauer von 32 d lediglich eine partielle Zersetzung unter Freisetzung von H_2bdc zu beobachten war. Erwartungsgemäß steigt der Anteil freigesetzter Terephthalsäure mit sinkendem pH-Wert.

3.2.5 Synthesen im Grammmaßstab

Auf Grundlage der bereits diskutierten Erkenntnisse zur Synthese und den Phasenumwandlungsreaktionen der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere wurden in Zusammenarbeit mit Gies,^[171] Jochmann^[191] und Krause^[192] Experimente zur Maßstabsvergrößerung durchgeführt. Die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Reaktionsansätze lieferten üblicherweise Ausbeuten im mg-Bereich, sodass eine Skalierung auf eine Produktmenge von rund 5 g pro Reaktionsansatz angestrebt wurde. Von den zehn untersuchten CuTCPs wurde **CP10** aufgrund seiner geringen Stabilität bei den *upscaling*-Experimenten nicht berücksichtigt. Eine vergleichende Zusammenfassung der erfolgreichen Syntheserouten zur Darstellung der Koordinationspolymere **CP1** – **CP9** zusammen mit den jeweils erzielten, größtenteils quantitativen Ausbeuten befindet sich in Tabelle 3.2.

Für die Darstellung der Koordinationspolymere **CP1**, **CP3**, **CP5**, **CP7**, **CP8** und **CP9** konnten die bereits für den kleinen Maßstab etablierten Methoden übertragen werden. Im kleinen Maßstab wurden **CP2** und **CP4** stets als Produkt von Reaktionen in verschlossenen bzw. abgeschmolzenen Reaktionsgefäßen erhalten. Um die Verwendung abgeschmolzener Gefäße für größere Ansätze zu umgehen, wurden die Reaktionsbedingungen für diese beiden Produkte im Vergleich zu den Synthesen im kleinen Maßstab angepasst. Die direkte Synthese der Materialien **CP2**, **CP6**, **CP7** und **CP9** im großen Maßstab war ausgehend von Cu-Salzen und Terephthalsäure nicht möglich. Stattdessen wurden, in Anlehnung an die bereits in Abschnitt 3.2.4 diskutierten Phasenumwandlungsreaktionen, Synthesebedingungen ausgehend von **CP1** zur Darstellung von **CP2**, **CP6**, **CP7** und **CP9** im großen Maßstab gewählt.

Tabelle 3.2 – Übersicht über die im Hinblick auf die Synthese der CuTCPs im Grammaßstab optimierten Reaktionsbedingungen zusammen mit den jeweils eingesetzten Edukten und erzielten Ausbeuten.

Nr.	Summenformel	Edukte	Lösungsmittel & Additive	Reaktionstyp / Reaktionsführung	Temperatur & Zeit	Ausbeute / %
CP1	Cu(bdc)(dmf)	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O + H ₂ bdc	DMF	Erhitzen im Kolben mit Rückflusskühler	120 °C, 22 h	97
CP2	Cu(bdc)(NHMe ₂) ₂	Cu(bdc)(dmf) CP1	DMF, NHMe ₂ (in EtOH)	Erhitzen im Kolben mit Rückflusskühler	80 °C, 2 h	quant.
CP3	α-Cu(bdc)(OH ₂) ₂ · DMA	CuO + H ₂ bdc	DMA, H ₂ O	Erhitzen im Kolben mit Rückflusskühler	100 °C, 65 h	85
CP4	α-Cu ₂ (bdc)(OH) ₂	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, NH ₃ (aq.)	Erhitzen im Kolben mit Rückflusskühler	120 °C, 23 h	quant.
CP5	Cu(bdc)(OH ₂) ₂ · H ₂ O	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, NH ₃ (aq.), HOAc	Rühren in offenem Kolben	RT, 18 h	96
CP6	Cu(bdc)(OH ₂) ₂	Cu(bdc)(dmf) CP1	H ₂ O	Rühren in offenem Kolben	RT, 24 h	96
CP7	Cu(bdc)(NH ₃) ₂	Cu(bdc)(dmf) CP1	DMF, NH ₃ (aq.)	Rühren in offenem Kolben	RT, 10 min	97
CP8	β-Cu ₂ (bdc)(OH) ₂	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, NH ₃	Rühren in offenem Kolben	RT oder 90 °C, je 18 h	quant.
CP9	Cu(bdc)	Cu(bdc)(dmf) CP1	ohne	Erhitzen unter vermindertem Druck	220 °C, 20 h	95

3.2.6 Wasserstabilität und Hydrolyse

In den in Abschnitt 3.2.4 diskutierten Phasenumwandlungsreaktionen erwies sich Wasser, aufgrund der Vielzahl der sich unter Wassereinfluss bildenden Produkte, als besonders interessantes Lösungsmittel bzw. als wichtiger und vielseitiger Reaktionspartner. Auch in vorangegangenen Forschungsarbeiten^[172,174,177,193,194] wurde der Einfluss von Wasser auf die Stabilität verwandter MOF-Systeme bereits vielfach untersucht, sodass im Rahmen der vorliegenden Arbeit Wasserstabilitätstests mit ausgewählten CuTCPs durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Experimente sollen in diesem Abschnitt zusammenfassend erläutert werden.

Für die Untersuchungen ausgewählt wurde Cu(bdc)(dmf) **CP1**, da es bereits veröffentlichte Hinweise^[181,182] auf die Wasserinstabilität dieser Phase in der Literatur gibt. Zusätzlich fiel **CP1** bei den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Phasenumwandlungsreaktionen durch die Möglichkeit der Bildung von **CP4**, **CP5** und **CP6** unter Einwirkung von H₂O auf. α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA **CP3** und Cu(bdc) **CP9** wurden als poröse Strukturen ebenfalls für die Wasserstabilitätstests ausgewählt. Abschließend wurde auch die neue Phase β -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP8** näher untersucht. Alle aufgelisteten CuTCPs wurden jeweils bei RT und 60 °C in H₂O suspendiert und über einen Zeitraum von insgesamt 111 d in verschlossenen Gefäßen gelagert. In regelmäßigen Abständen wurden Proben der Reaktionsmischungen entnommen und jeweils röntgenpulverdiffraktometrisch und IR-spektroskopisch untersucht. Anhand authentischer Proben der jeweiligen Edukte und möglichen Produkte wurden charakteristische Reflexe und Banden bestimmt. Aus der zeitabhängigen Veränderung dieser Banden und Reflexe in den IR-Spektren und Diffraktogrammen kann auf die An- bzw. Abwesenheit der einzelnen CuTCPs geschlossen werden. Ein Überblick über die sich ergebenden Reaktionssequenzen bei beiden Temperaturen ist Abbildung 3.11 auf Seite 49 zu entnehmen.

Ein derartiger zeitlicher Verlauf inkl. der für die Auswertung herangezogenen charakteristischen Reflexe und Banden ist in Abbildung 3.10 exemplarisch für die Reaktion von **CP1** bei 60 °C gezeigt. Weitere Daten zu dieser Untersuchung, sowie die kompletten Datenreihen für die übrigen sieben Wasserstabilitätstests können dem Anhang der vorliegenden Arbeit entnommen werden.

Wie durch zusätzliche IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden konnte, zersetzt sich **CP1** innerhalb weniger Minuten nach dem Kontakt mit Wasser zu **CP6**. Über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg war keine weitere Umwandlung des entstandenen Produkts **CP6** zu beobachten. Bei 60 °C dagegen findet nach der Zersetzung von **CP1** zu **CP6** die Bildung von **CP8** und schließlich die Weiterreaktion zum finalen Produkt **CP4** statt. Wie die Gegenüberstellung der Diffraktogramme in Abbildung 3.10a zeigt, ist über den Untersuchungszeitraum hinweg außerdem die Freisetzung von H₂bdc beobachtbar. **CP9** verhält sich bei Wasserkontakt ähnlich: bei RT und 60 °C erfolgte nacheinander die Bildung

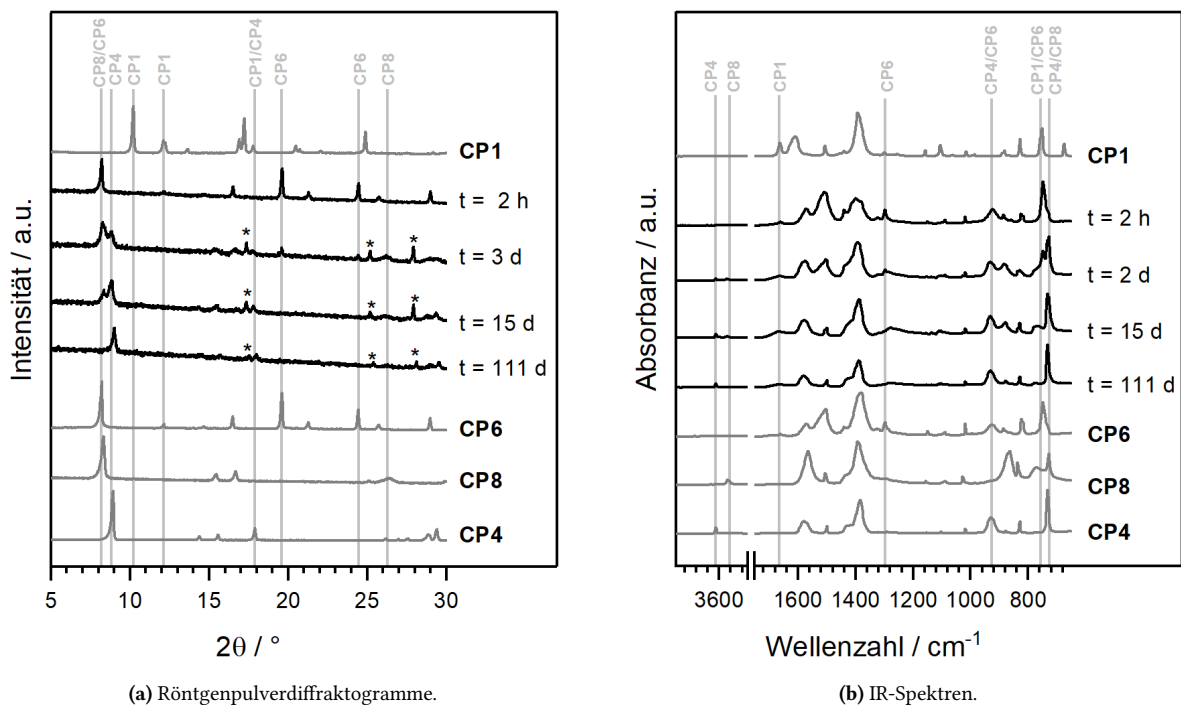


Abbildung 3.10 – Wasserinduzierte Zersetzung von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ CP1 bei 60 °C. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von 111 d mittels a) Röntgenpulverdiffraktometrie und b) IR-Spektroskopie nachverfolgt. Zum Vergleich sind jeweils XRDs und IR-Spektren authentischer Proben von CP1, CP6, CP8 und CP4 (grau) mit angegeben. Hellgrau hinterlegt sind die für die Auswertung herangezogenen, charakteristischen Reflexe und Banden sowie deren Zuordnung zu den jeweiligen Phasen. Reflexe von H_2bdc sind mit * markiert.

von CP6 und CP8, während eine Erhöhung der Temperatur auf 90 °C CP4 als Produkt der Umwandlung zur Folge hatte. Auch bei den Reaktionssequenzen ausgehend von CP9 ist die Freisetzung von H_2bdc beobachtbar.

Bei der Untersuchung der Wasserstabilität von CP8 bei RT blieb der überwiegende Teil des eingesetzten Pulvers über den gesamten Untersuchungszeitraum unverändert, während ein kleiner Anteil zunächst in CP5, dann in CP4 umgewandelt wurde. Bei 60 °C dagegen laufen die Reaktion von CP8 zu CP5 und die Folgeumsetzung von CP5 zu CP4 deutlich schneller und vollständiger ab. So ist bereits nach 24 h bei 60 °C ein signifikanter Anteil des eingesetzten Edukts CP8 umgewandelt und nach 15 d kann in der Reaktionsmischung ausschließlich CP4 identifiziert werden. Die zunächst auffällige Umwandlung von CP8 zu CP5 lässt sich mit der bereits in einem vorangegangenen Abschnitt diskutierten pH-Wert-Abhängigkeit der Bildung von CP8 und CP5 aus ansonsten gleichen Reaktionsmischungen erklären. Diese Erklärung ist insbesondere aufgrund der festgestellten signifikanten pH-Wert-Erniedrigung, die im Verlauf der Wasserstabilitätsuntersuchungen aller untersuchter Phasen festgestellt werden kann, plausibel. CP5 entsteht außerdem auch als Produkt der wasserinduzierten Umwandlung von CP3 bei RT. Bei erhöhter Temperatur fällt CP5 als Zwischenprodukt an und im weiteren zeitlichen Verlauf ist die Weiterreaktion zu CP4 zu beobachten.

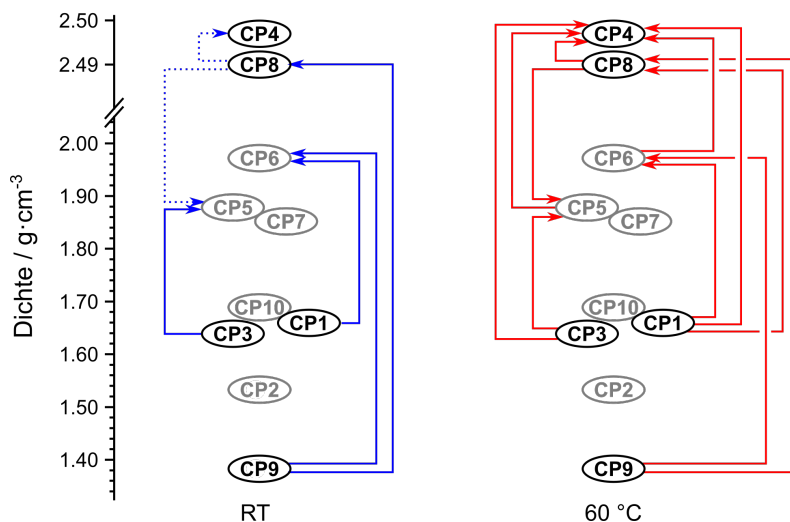


Abbildung 3.11 – Schematische Darstellung der aus den jeweiligen Kristallstrukturen berechneten Dichten der CuTCPs zusammen mit den bei RT (links) und 60 °C (rechts) stattfindenden Umwandlungsreaktionen ausgehend von **CP1**, **CP3**, **CP8** und **CP9** bei Kontakt mit H₂O. Gepunktete Pfeile deuten unvollständige Umwandlungen an, ausgegraut dargestellte CuTCPs wurden nicht auf ihre Wasserstabilität untersucht.

Aus diesen Experimenten zur Wasserstabilität ausgewählter CuTCPs lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- Der Kontakt mit Wasser führt zum sofortigen Zerfall der *paddlewheel*-haltigen Koordinationspolymere Cu(bdc)(dmf) **CP1** und Cu(bdc) **CP9**. Diese Reaktion steht in Einklang mit den bereits zuvor berichteten wasserinduzierten Zerfallsreaktionen verwandter Koordinationspolymere auf Basis des Cu₂-*paddlewheel*-Motivs.^[172–177]
- Die im Verlauf der Umwandlungsreaktionen intermediär auftretenden Koordinationspolymere Cu(bdc)(OH₂)₂·H₂O **CP5**, Cu(bdc)(OH₂)₂ **CP6** und β-Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP8** sind vergleichsweise stabil gegenüber Wassereinwirkung und reagieren erst bei erhöhten Temperaturen weiter. α-Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP4**, das finale Produkt aller diskutierten Umwandlungsreaktionen, erscheint als thermodynamisch stabilste Phase unter wässrigen Bedingungen.

3.2.7 Identifizierung strukturstabilisierender Wechselwirkungen

Wichtige Einflussfaktoren für die Ausbildung der Kristallstrukturen von Koordinationspolymeren sind neben den Koordinationsgeometrien und -polyedern der eingesetzten Präkursoren insbesondere schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und *π-stacking*.^[145,195] In diesem Abschnitt erfolgt eine exemplarische und vergleichende Auseinandersetzung mit solchen Interaktionen und Triebkräften, die in der Serie der CuTCPs zu finden sind und vermutlich entscheidend für die Ausbildung bestimmter Kristallstrukturen sind. Aufgrund der Vielzahl der jeweils identifizierbaren Einflussfaktoren ist die folgende

Diskussion keineswegs als vollständig anzusehen. Eine vergleichende Gegenüberstellung struktureller Charakteristika der zehn diskutierten CuTCPs und der jeweils relevanten Wechselwirkungen kann verkürzt dem Anhang der vorliegenden Arbeit (siehe Tabelle A.1) und in ausführlicherer Form der Dissertation von Gies^[171] entnommen werden.

Im Fall der untersuchten Cu-*paddlewheel*-haltigen CuTCPs erwies sich Wasser als Strukturdestabilisierend. Dies steht in Übereinstimmung mit strukturell verwandten Koordinationspolymeren^[172–177] und $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,^[196,197] die jeweils ebenfalls aus Wasser-instabilen Cu-*paddlewheels* aufgebaut sind. Im Gegensatz hierzu weist DMF, aufgrund der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom an der Formyl-Gruppe und einem Sauerstoffatom der Terephthalsäure, *paddlewheel*-stabilisierende Eigenschaften auf. DMA kann aufgrund der abweichenden Substitution am Carbonyl-Kohlenstoffatom eine solche Wasserstoffbrückenbindung nicht ausbilden, sodass unter Verwendung von DMA keine *paddlewheel*-haltigen CuTCPs erhalten werden konnten. Der bei Kontakt mit Wasser schnelle Zerfall von $\beta\text{-Cu}(\text{bdc})(\text{OH})_2 \cdot \text{DMA}$ **CP10**, dessen Struktur auf Grundlage der guten Übereinstimmung seines Röntgenpulverdiffraktogramms mit dem eines Zn(II)-Terephthalat-Koordinationspolymers vermutlich ebenfalls aus M(II)-*paddlewheel*-Motiven aufgebaut ist, verdeutlicht den destabilisierenden Einfluss von Wasser auf das Cu(II)-*paddlewheel*-Motiv.

Der äußerst schnelle, wasserinduzierte Zerfall von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ **CP1** zu $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP6** und $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **CP5** legt nahe, dass Wasser als Ligand gegenüber DMF bevorzugt zu sein scheint. Der Einbau von Aminen in die Kristallstruktur ist wiederum dem Einbau von Wasser gegenüber bevorzugt, wie die Entstehung von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{NH}_3)_2$ **CP7** in Anwesenheit von Wasser zeigt. Diese Befunde untermauern die Bedeutung von Lösungsmitteln und Modulatoren für die Bildung der Kristallstruktur, da sie neben Liganden und Anionen maßgeblich an der Koordinationsumgebung der gebildeten Produkte beteiligt sein können.

Im Rahmen der Untersuchungen zu den verschiedenen CuTCPs konnten zwei hydroxidhaltige Phasen identifiziert werden: $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP4** und $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP8**. Bei erhöhten Temperaturen ist **CP4** in Wasser stabil, es findet also keine Phasenumwandlungen oder Zersetzung statt. **CP8** dagegen wird unter Einwirkung von Wasser bei erhöhten Temperaturen in **CP4** umgewandelt. Daraus kann abgeleitet werden, dass **CP4** das in wässriger Umgebung vermutlich thermodynamisch stabilere Koordinationspolymer ist. Auf Grundlage von Abbildung 3.12 sollen nachfolgend die Strukturen dieser beiden einander sehr ähnlichen CuTCPs verglichen werden.

- Beide Kristallstrukturen werden von 2-dimensionalen Cu(OH)-Schichten dominiert, die über Terephthalat-Liganden verbrückt sind. Die strukturellen Unterschiede liegen in der Koordinationsumgebung der Kupferzentren:
- Alle Kupferzentren in $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP8** sind zueinander äquivalent und oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die Grundfläche des Oktaeders wird dabei von

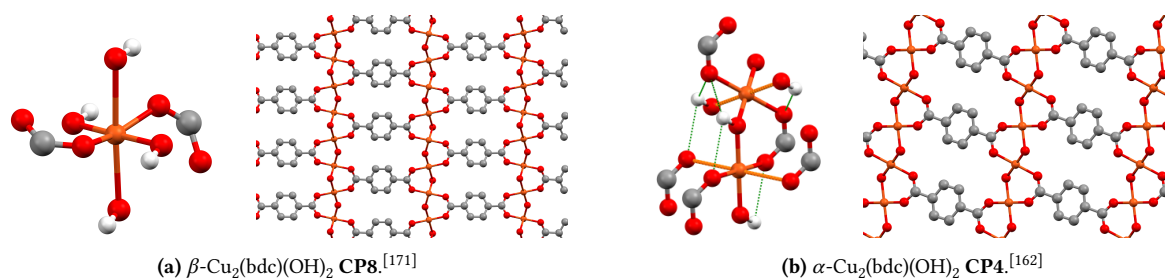


Abbildung 3.12 – Koordinationsumgebungen und Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **CP8** und **CP4** im Vergleich. Farbcode: orange = Kupfer-, rot = Sauerstoff-, grau = Kohlenstoff- und weiß = Wasserstoffatome. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die für stabilisierende Wechselwirkungen relevanten Wasserstoffatome gezeigt. Hellgrüne gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

zwei *trans* zueinander angeordneten Carboxylat-Sauerstoffatomen und zwei Hydroxid-Sauerstoffatomen aufgespannt. Die apikalen Positionen des Oktaeders sind von zwei weiteren Hydroxid-Liganden besetzt.

- α -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP4** ist dagegen aus zwei symmetrisch voneinander unabhängigen, jeweils verzerrt oktaedrisch koordinierten Kupferzentren aufgebaut. Die Grundfläche des ersten Oktaeders wird von zwei *trans* zueinander angeordneten Carboxylat-Sauerstoffatomen und zwei Hydroxid-Sauerstoffatomen aufgespannt, während die apikalen Positionen von weiteren Carboxylatgruppen besetzt sind. Das zweite Oktaeder weist eine vergleichbare Grundfläche auf, aber die beiden apikalen Positionen sind von Hydroxid-Liganden besetzt.
- Aus diesen voneinander abweichenden Koordinationsumgebungen ergeben sich außerdem Unterschiede in den Bindungslängen: Der mittlere Cu–OH-Abstand beträgt in **CP8** 2.33 Å, während er mit 2.08 Å in **CP4** etwas näher an der bevorzugten Bindungslänge von 2.03 Å, wie sie auch in Cu(OH)₂^[198] zu finden ist, liegt.

Die hohe Stabilität von **CP4** und **CP8** ist insbesondere im Hinblick auf die hohe Dichte dieser beiden Phasen (siehe Abbildung 3.11) wenig überraschend. Im Vergleich mit den anderen untersuchten CuTCPs haben **CP4** mit etwa 2.50 g cm⁻³ und **CP8** mit etwa 2.48 g cm⁻³ die mit Abstand höchsten Dichten. Die geringste Dichte von 1.39 g cm⁻³ weist **CP9** auf.

3.3 Zusammenfassung

Damit die Strukturen und Eigenschaften von Koordinationspolymeren und MOFs im Sinne des *crystal engineering* für den jeweils angestrebten Anwendungszweck gezielt designbar werden, ist das Verständnis des Nukleationsverhaltens und der Koordinationschemie dieser Materialien unabdingbar. Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Projekts wurde die Klasse der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere ausgewählt. Materialien aus dieser Klasse wurden bereits für eine Vielzahl von Anwendungen^[153–157] eingesetzt. Diese Anwendungen erfordern aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber Verunreinigungen die Verwendung

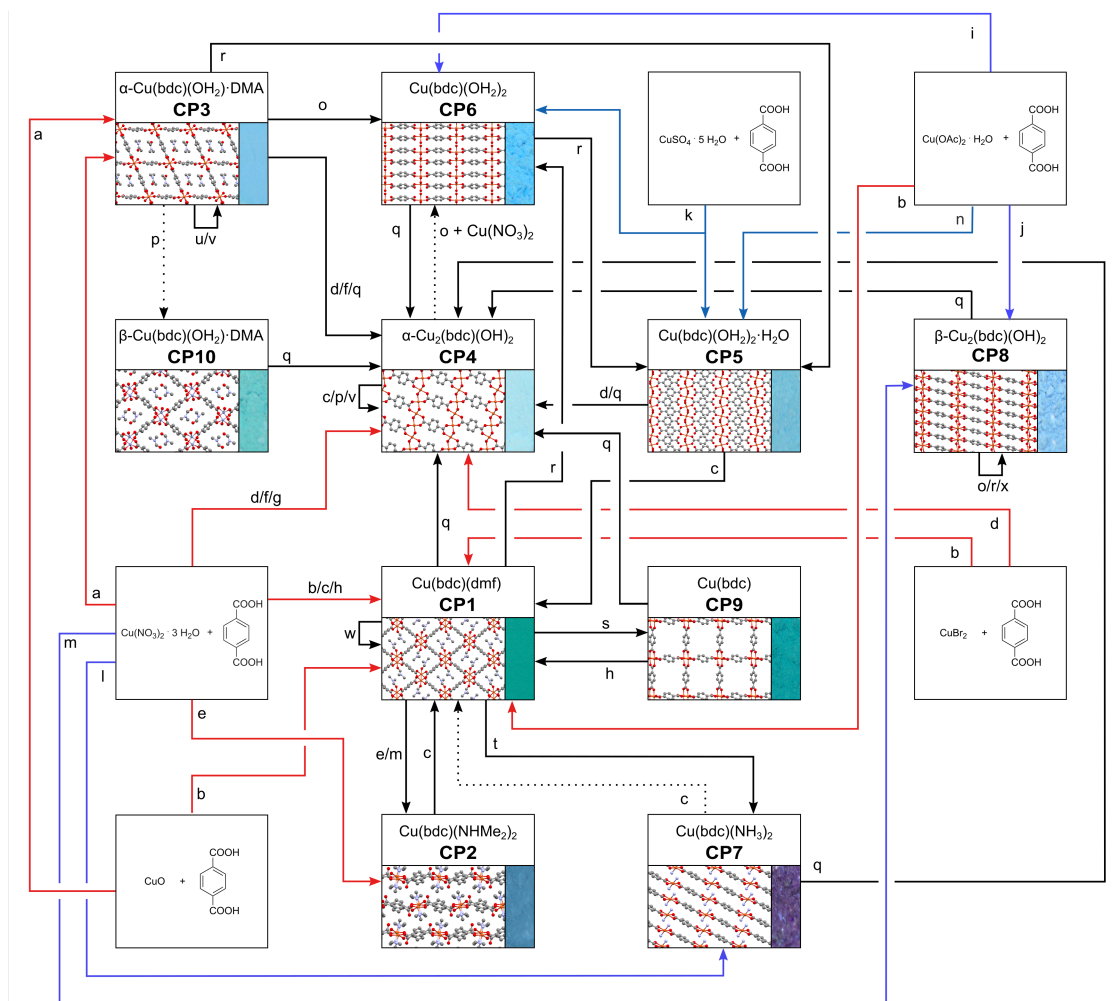
phasenreiner Verbindungen und damit verlässliche und reproduzierbare Syntheserouten. Über den Einfluss von Lösungsmitteln, Additiven und Reaktionsbedingungen auf die jeweils gebildeten Strukturen dieses auf den ersten Blick irreführenderweise sehr einfach wirkenden Systems ist allerdings bisher wenig bekannt.

Im Rahmen dieses Projekts wurden daher die Synthesen und Phasenumwandlungsreaktionen von insgesamt zehn CuTCPs untersucht. Neben bereits bekannten Strukturen wurden hierbei auch drei Koordinationspolymere erhalten, deren Kristallstrukturen bisher unbekannt waren. Auf Grundlage der jeweiligen Röntgenpulverdiffraktogramme gelang die Lösung der Kristallstrukturen zweier CuTCPs. Die dritte neue Phase erwies sich als metastabil, sodass für dieses Material nur ein Strukturvorschlag erarbeitet werden konnte. Auf Grundlage der optimierten Synthesebedingungen wurden zusätzlich Experimente zur Maßstabsvergrößerung durchgeführt und Syntheserouten für die Darstellung von neun CuTCPs im 5 g-Maßstab vorgestellt. Eine Komplettübersicht aller durchgeführter Synthesen und Umwandlungsreaktionen kann Abbildung 3.13 entnommen werden. Die Vielfalt an erhaltenen Verbindungen bei nur leichter Variation der Bedingungen lässt darauf schließen, dass diese Übersicht bei weitem noch nicht vollständig ist und sich auch noch weitere Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere erhalten lassen.

Ergänzend wurden Untersuchungen zur Wasserstabilität der erhaltenen Phasen unternommen. In Übereinstimmung mit der Literatur setzt sich auch bei den CuTCPs der Trend der Wasserinstabilität *paddlewheel*-haltiger MOFs fort: Cu(bdc)(dmf) **CP1**, α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA **CP3** und Cu(bdc) **CP9** gehen bei Kontakt mit Wasser teilweise innerhalb weniger Minuten Phasenumwandlungsreaktionen zu den wasserstabilen Phasen Cu(bdc)(OH₂)₂·H₂O **CP5**, Cu(bdc)(OH₂)₂ **CP6** und α -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP4** ein.

Auf Grundlage der Erkenntnisse aus den Bildungs- und Umwandlungsreaktionen sowie den Wasserstabilitätstests wurden die beiden folgenden Hauptfaktoren, die sich maßgeblich auf die Bildung der verschiedenen Koordinationsumgebungen auswirken, identifiziert:

- Die Anwesenheit weiterer als Liganden fungierender Bestandteile (Lösungsmittel oder Additive) in der Reaktionsmischung beeinflusst die Struktur des erhaltenen Produkts. Die genannten Bestandteile, wie Wasser, DMF, DMA, Amine oder Hydroxid, sind Bestandteil der Kristallstruktur des jeweiligen Produkts und bestimmen dessen Struktur durch die Möglichkeit zur Ausbildung dipolarer Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zum Teil maßgeblich.
- Stabilität und Dichte einer Phase gehen Hand in Hand, sodass die dichtesten Phasen den Erwartungen entsprechend auch die stabilsten Phasen sind. Sollen im Sinne des *crystal engineering* beispielsweise gezielt Koordinationspolymere mit permanenter Porosität hergestellt werden, sind daher vermutlich kinetisch kontrollierte Synthesemethoden zu bevorzugen.



- a) DMA, 120 – 125 °C, 1 – 2 d, Kolben mit Rückflusskühler,
 b) DMF, 120 – 125 °C, 1 – 2 d, Kolben mit Rückflusskühler,
 c) DMF, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 d) DMA + H₂O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 e) DMF, NHMe₂ (ethanolische Lösung), 60 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 f) EtOH + H₂O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 g) H₂O, NH₃, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 h) DMF, RT, 1 – 3 d, Rühren in offenem Kolben,
 i) H₂O + NH₃, Essigsäure, RT, 1 min, in offenem Kolben rühren,
 j) H₂O oder H₂O + DMF oder H₂O + Ethanol, NH₃, Einfrieren und Auftauen, offener Kolben,
 k) H₂O + NH₃, RT, 14 d, abgedecktes Gefäß,
 l) Methanol + NH₃, RT, 6 Wochen, abgedecktes Gefäß,
 m) NHMe₂ (ethanolische Lösung), RT, 1 h, offener Kolben,
 n) H₂O + NH₃, Essigsäure, Einfrieren & Auftauen, offener Kolben,
 o) MeOH, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 p) 2-Propanol, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 q) H₂O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 r) H₂O, RT, 7 d, verschlossenes Gefäß,
 s) DCM oder CHCl₃, RT, waschen oder kein Lösungsmittel/Additiv, 220 °C, 10⁻⁶ mbar, 2 h,
 t) DMF + NH₃, RT, 5 min, offener Kolben,
 u) THF/Cyclohexan, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, oder kein Lösungsmittel/Additiv, 10⁻³ mbar, RT, 24 h,
 v) kein Lösungsmittel/Additiv, 100 – 105 °C, 24 h,
 w) DMA, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß oder Ethanol, RT, 24 h, verschlossenes Gefäß,
 x) Methanol/2-Propanol, RT, 7 d.

Abbildung 3.13 – Übersichtsabbildung über alle durchgeführten Synthesen und Phasenumwandlungsreaktionen von und zu den zehn im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CuTCPs. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt. Durchgezogene Pfeile stehen für vollständige, gepunktete Pfeile für unvollständige Umwandlungsreaktionen, rote Pfeile für thermodynamisch und blaue Pfeile für kinetisch kontrollierte Synthesen.

3.4 Eigene Anteile am Projekt

- Planung und Durchführung der Synthesen und Phasenumwandlungsreaktionen der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere.
- Untersuchung und Identifizierung aller erhaltener Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie.
- Planung und Durchführung der Wasserstabilitätstests inkl. Untersuchung und Identifizierung der relevanten Proben mittels PXRD und IR-Spektroskopie.

4 Projekt 2: Aufklärung der Kristallstruktur von SURMOF-2

4.1 Einleitung und Motivation

Im Rahmen der in Kapitel 3 diskutierten Untersuchungen zu den Bildungs- und Phasenumwandlungsreaktionen der verschiedenen Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere wurde ein Pulver erhalten, das sich auf Grundlage der bereits vorhandenen Einträge in der CSD nicht identifizieren ließ. Als Ergebnis einer umfassenden Literaturrecherche konnten Übereinstimmungen der Diffraktogramme des untersuchten Materials mit dem literaturbekannten SURMOF-2 festgestellt werden. Bei SURMOF-2 handelt es sich um dünne, oberflächengebundene Schichten eines Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymers. Da für dieses Material in der Literatur bisher nur Strukturvorschläge existieren, soll die Kristallstrukturlösung des im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchten Pulvers die Aufklärung der tatsächlichen Kristallstruktur von SURMOF-2 ermöglichen.

4.2 Diskussion der Ergebnisse

4.2.1 Synthese des Materials

Nach der erstmaligen Synthese des unbekanntes Materials, dessen XRD keine Übereinstimmung mit den Diffraktogrammen der bereits in Kapitel 3 diskutierten, literaturbekannten Phasen zeigte, wurden Versuche zur Optimierung der Synthesebedingungen hinsichtlich Reinheit und Kristallinität unternommen. Eine Übersicht über die verschiedenen Reaktionsansätze und die jeweils verwendeten Edukte, Lösungsmittel, Additive und Reaktionsbedingungen kann Tabelle 4.1 entnommen werden. Da abschließend keine Einkristalle des Materials erhalten werden konnten, wurde von Gies^[171] die im folgenden Abschnitt beschriebene Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten vorgenommen. Voraussetzung hierfür ist der Erhalt einer ausreichend reinen und kristallinen Probe. Durch das langsame ineinander Diffundieren einer Cu(II)-haltigen und einer H₂bdc-haltigen Präkursorlösung bei RT (siehe Tabelle 4.1, Eintrag 8) wurde eine geeignete Probe erhalten, die diese Voraussetzungen erfüllt.

Tabelle 4.1 – Übersicht über die Reaktionsbedingungen, Edukte, Lösungsmittel und Additive, die für die Synthese des im Rahmen dieses Projekts untersuchten Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymers (β -Cu₂(bdc)(OH)₂) eingesetzt wurden.

Nr.	Edukte	Lösungsmittel & Additive	Reaktionstyp / Reaktionsführung	Temperatur	Zeit	phasen-rein?
1	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, DMF, NH ₃	Einfrieren, Übersichten, Auftauen	-25 °C → RT	24 h	ja
2	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, DMA, NH ₃	Einfrieren, Übersichten, Auftauen	-25 °C → RT	24 h	nein ^a
3	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, EtOH, NH ₃	Einfrieren, Übersichten, Auftauen	-25 °C → RT	24 h	ja
4	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, MeOH, NH ₃	Einfrieren, Übersichten, Auftauen	-25 °C → RT	24 h	nein ^b
5	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, NH ₃	Einfrieren, Übersichten, Auftauen	-25 °C → RT	24 h	ja ^c
6	CuBr ₂ + H ₂ bdc	H ₂ O, NH ₃	Einfrieren, Übersichten, Auftauen	-25 °C → RT	24 h	nein ^b
7	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, NH ₃	Einfrieren, Übersichten, Auftauen	-25 °C → RT	24 h	nein ^b
8	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	DMF, H ₂ O, NH ₃	langsame Diffusion der Lösungen ineinander	RT	14 d	ja ^d
9	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, NH ₃	mischen und in verschlossenem Gefäß lagern	8 °C	14 d	ja ^c
10	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	DMF, H ₂ O, NH ₃	unter Erwärmen und Rühren zutropfen	70 °C	2 h	ja
11	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	H ₂ O, NaOH	in offenem Gefäß rühren	RT	20 min	ja ^e
12	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O + H ₂ bdc	NHMe ₂ (Lsg. in EtOH)	mischen und in verschlossenem Gefäß lagern	RT	1 h	ja
13	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	EtOH	mischen und in verschlossenem Gefäß lagern	RT	2 d	nein ^e
14	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O + H ₂ bdc	EtOH, NH ₃	mischen und in verschlossenem Gefäß lagern	RT	2 d	nein ^a
15	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + H ₂ bdc	EtOH, NH ₃	mischen und in verschlossenem Gefäß lagern	RT	2 d	nein ^a
16	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O + (NH ₄) ₂ bdc	H ₂ O, MeOH, NH ₃	unter Rühren in offenem Kolben vermischen	RT	1 min	nein ^a

^a Mischung mit nicht näher identifizierbaren, kristallinen Verunreinigungen.

^b Leicht mit Cu(bdc)(OH)₂·H₂O verunreinigt.

^c Das Produkt β -Cu₂(bdc)(OH)₂ weist eine geringe Kristallinität auf.

^d Das Produkt β -Cu₂(bdc)(OH)₂ dieser Reaktionsbedingungen war für die Kristallstrukturlösung aus Röntgenpulverdaten geeignet.

^e Leicht mit H₂bdc verunreinigt.

4.2.2 Strukturlösung aus Pulverdaten

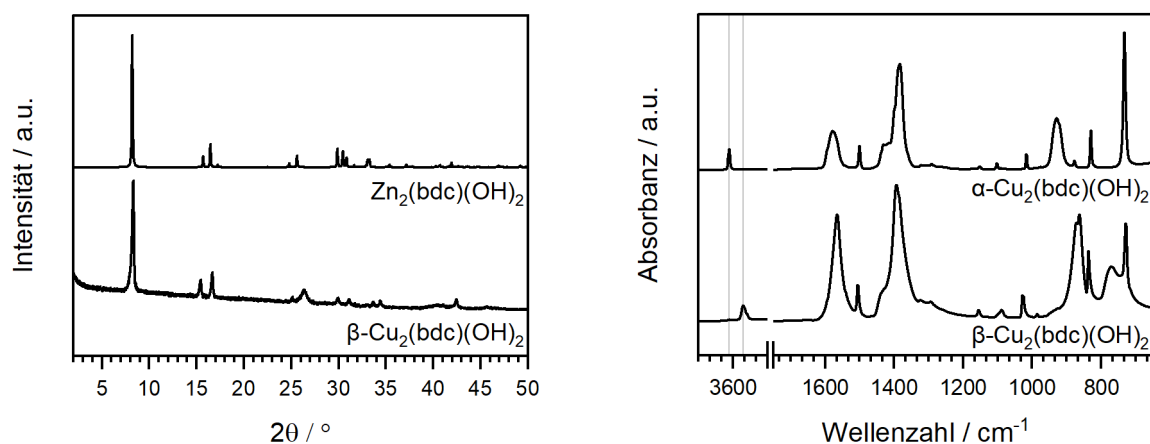
Initialer Strukturvorschlag

Eine weitere wichtige Voraussetzung für die Lösung einer Kristallstruktur aus Pulverdaten ist der initiale Strukturvorschlag. Ausgehend von den in Tabelle 4.1 aufgelisteten Edukten, Lösungsmitteln und Additiven können die in der Kristallstruktur enthaltenen Bestandteile wie folgt identifiziert werden:

- Neben $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dem am häufigsten zur Synthese von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ eingesetzten Cu(II)-Salz, kann zur Synthese auch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Einträge 7, 12, 14, 16) oder CuBr_2 (Eintrag 6) verwendet werden. Es kann daher ausgeschlossen werden, dass Acetat oder eines der anderen Anionen in der Kristallstruktur des Produkts enthalten ist.
- In fast allen aufgelisteten Syntheserouten wurde NH_3 als Additiv zugegeben, um die eingesetzte Terephthalsäure im verwendeten Lösungsmittelgemisch aufzulösen. Die Anwesenheit von NH_3 in der Kristallstruktur des Produkts kann aber ebenfalls ausgeschlossen werden, da das Produkt auch unter Verwendung von NHMe_2 (Eintrag 12), NaOH (Eintrag 11) oder ganz ohne Zusatz einer Base (Eintrag 13) gebildet wird.
- Der Einbau von Lösungsmitteln wie DMF, DMA, EtOH oder MeOH kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da diese nicht in allen Reaktionen verwendet wurden.
- Ein Rückschluss auf die Anwesenheit von Wasser in der Kristallstruktur kann auf Basis der Syntheserouten dagegen nicht getroffen werden, da H_2O in ausnahmslos allen Reaktionsansätzen enthalten ist, entweder direkt als zugegebenes Lösungsmittel, durch die Verwendung wässriger Ammoniak-Lösung oder indirekt als Kristallwasser des eingesetzten Kupfersalzes.

Wie Abbildung 4.1 zu entnehmen ist, liefert ein Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms und des IR-Spektrums des unbekanntes Produkts mit entsprechenden Daten bereits bekannter Koordinationspolymere weitere Hinweise auf die mögliche Zusammensetzung des Produkts:

- Der Vergleich der XRDs zeigt eine gute Übereinstimmung des erhaltenen Produkts mit $\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$, einem der zahlreichen literaturbekannten Zn(II)- und H_2bdc -basierten Koordinationspolymere. Letzteres zeichnet sich durch die trigonal bipyramidal koordinierten Zn(II)-Ionen aus, eine Koordinationszahl bzw. Koordinationsumgebung, die für Cu(II) allerdings eher ungewöhnlich ist.
- Das IR-Spektrum des unbekanntes Koordinationspolymers weist eine charakteristische Bande bei 3570 cm^{-1} auf. Das einzige weitere CuTCP, das eine Bande in diesem Bereich enthält, ist $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ (vergleiche Abbildung 3.7). Diese scharfe Bande im IR-Spektrum von $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ bei 3612 cm^{-1} lässt sich der O–H-Streckschwingung^[35,199] zuordnen, sodass die Vermutung, dass auch das unbekanntes Koordinationspolymer OH-Liganden enthält, nahe liegt.



(a) Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme.

(b) Vergleich der IR-Spektren.

Abbildung 4.1 – Vergleichende Gegenüberstellung a) des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms und b) des IR-Spektrums des im Rahmen dieses Projekts untersuchten Koordinationspolymers $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ mit den Diffraktogrammen und IR-Spektren zweier vermutlich strukturell verwandter Zink- und Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere.

Strukturlösung und Beschreibung der Struktur

Die Indizierung des Beugungsbildes lieferte eine b-zentrierte monokline Zelle mit den in Abbildung 4.2 aufgeführten Zellparametern. Auf Grundlage der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Informationen zur möglichen Zusammensetzung der Probe wurde ein initialer Strukturvorschlag erstellt, die Kristallstruktur in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst und anschließend verfeinert. Für weitere Details zur Strukturlösung sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Gies^[171] verwiesen.

$\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ kristallisiert in einer monoklinen, zentrosymmetrisch primitiven Zelle. Die Kupferionen in der Kristallstruktur von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ bilden zusammen mit den sechs Sauerstoffatomen der Hydroxid-Liganden und der Carboxylatgruppen das in Abbildung 4.2 gezeigte, Jahn-Teller-verzerzte Oktaeder mit Cu-O-Abständen von ca. 2.0 Å und ca. 2.7 Å. Seine Grundfläche wird hierbei von vier Sauerstoffatomen zweier *trans* zueinander befindlicher Carboxylatgruppen und zweier Hydroxid-Liganden aufgespannt, während die apikalen Positionen des gestreckten Oktaeders ebenfalls von Hydroxid-Liganden besetzt sind. Kupferzentren und Hydroxid-Liganden bilden, wie Abbildung 4.2 zeigt, Cu(OH)-Schichten aus, die über die Terephthalat-Liganden jeweils bidentat verbrückend miteinander verknüpft sind. Die Packung ist von π -Wechselwirkungen benachbarter aromatischer Systeme dominiert und Dichte und Packungskoeffizient sind mit 2.49 g cm^{-3} und 0.80 im Vergleich mit anderen CuTCPs hoch.

Bis(hydroxo)[μ -(terephthalato- κ O: κ O')]-dikupfer(II)	
Summenformel	$C_8H_6O_6Cu_2$
M / g mol ⁻¹	162.61
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)
a / Å	3.419 47(22)
b / Å	5.968 30(11)
c / Å	21.280 74(38)
α / °	90
β / °	90.177(32)
γ / °	90
V / Å ³	434.304(30)
Z	4
ρ / g cm ⁻³	2.49
GOF	1.70

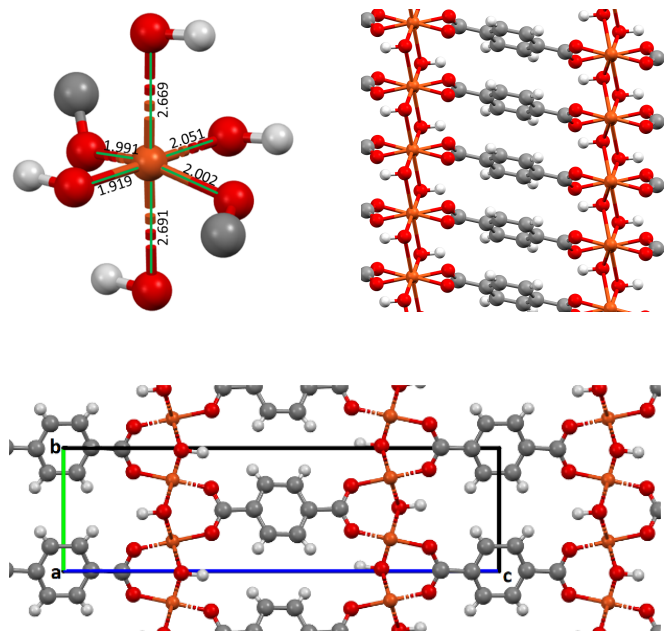


Abbildung 4.2 – Kristallographische Daten (links) sowie Koordinationspolyeder und Ausschnitte aus der Kristallstruktur (rechts) von β - $Cu_2(bdc)(OH)_2$. Farbcode: orange = Kupfer-, rot = Sauerstoff-, grau = Kohlenstoff- und weiß = Wasserstoffatome.^[171]

4.2.3 Vergleich und kritische Auseinandersetzung mit bereits veröffentlichten Strukturmodellen

Röntgendiffraktometrie

Neben den zahlreichen, bereits in Kapitel 3 diskutierten CuTCPs, deren Kristallstrukturen in entsprechenden Datenbanken hinterlegt sind, sind auf dem Gebiet der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere auch weitere Verbindungen untersucht worden, deren Kristallstrukturen bisher nicht veröffentlicht wurden. Neben verschiedenen anderen Materialien^[200–202] ist das wohl prominenteste Beispiel hierfür das als SURMOF-2 bezeichnete CuTCP, das bereits vielfach hergestellt und untersucht, dessen Kristallstruktur aber bisher nicht eindeutig gelöst und publiziert wurde.

Ein Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, und von Gies^[171] gelösten Verbindung, mit den in der Literatur gezeigten Diffraktogrammen der dünnen SURMOF-2-Schichten auf Gold-Oberflächen zeigt eine gute Übereinstimmung der Reflexpositionen und relativen Intensitäten (siehe Abbildung 4.3). Diese Übereinstimmung stellt den ersten starken Hinweis dar, dass es sich bei SURMOF-2 um dünne, oberflächengebundene Schichten aus β - $Cu_2(bdc)(OH)_2$ handelt.

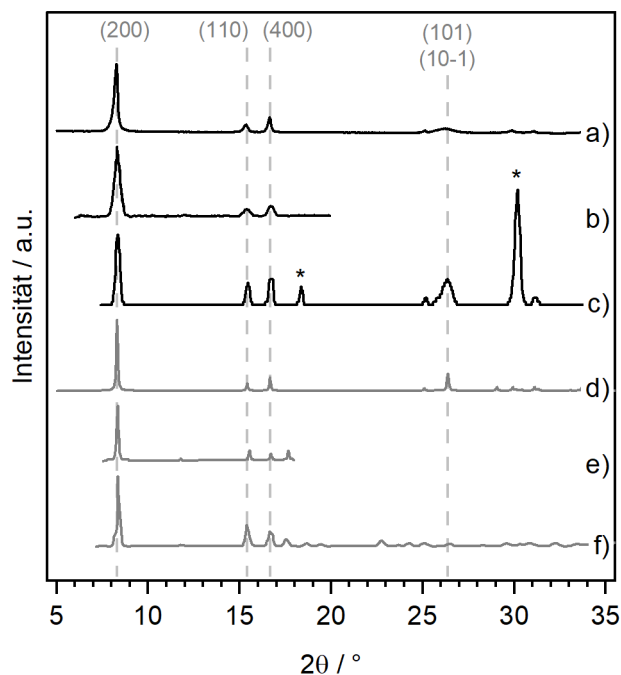


Abbildung 4.3 – Vergleichende Übersicht der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$: a) experimentelles Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$, b) experimentelles Diffraktogramm von SURMOF-2 (digitalisiert^[203]), c) experimentelles Diffraktogramm von SURMOF-2 auf Fe_3O_4 -Substrat (digitalisiert^[204]), Reflexe von Fe_3O_4 sind mit * gekennzeichnet, d) simuliertes Diffraktogramm (aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ berechnet), e) simuliertes Diffraktogramm von SURMOF-2 (P4-Struktur, digitalisiert^[205]), f) simuliertes Diffraktogramm von SURMOF-2 (D-Struktur, digitalisiert^[204]). Alle Diffraktogramme sind auf die gleiche Intensität der Reflexe bei 8.3° skaliert. Vertikale, gestrichelte Linien bei $2\theta = 8.3^\circ$, 15.4° , 16.6° und 26.4° heben die (200), (110), (400) und (101)/(10-1) Reflexe des auf Grundlage der Kristallstruktur von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ berechneten Diffraktogramms hervor.

Strukturmodelle

Soweit der veröffentlichten Literatur zu entnehmen ist, wurde SURMOF-2 bisher ausschließlich als dünne, oberflächengebundene Schicht hergestellt, nicht jedoch als Pulver oder gar als Einkristall. Die entsprechenden frühen Veröffentlichungen erhalten demnach keine Strukturlösung des als SURMOF-2 bezeichneten Materials, sondern lediglich einen Strukturvorschlag, der in Abbildung 4.4a abgebildet ist.^[203,207] Laut dieser Hypothese weist SURMOF-2 eine Schichtstruktur aus Terephthalat-verbundenen *Cu-paddlewheel*-Clustern auf. Die jeweiligen Schichten sind laut Angaben der Autoren^[203] nicht gegeneinander verschoben, sodass die *paddlewheel*-Cluster benachbarter Schichten direkt übereinander stehen. Dies steht im Kontrast zu den in Abbildung 4.4b und Abbildung 4.4c dargestellten, strukturell verwandten Koordinationspolymeren $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ ^[151] und $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$,^[179] in denen die benachbarten Schichten gegeneinander verschoben sind und so die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls an die jeweiligen apikalen Positionen der *paddlewheel*-Cluster ermöglicht wird. Eine weitere, ebenfalls strukturell verwandte Gruppe von MOFs beinhaltet die sogenannten

pillared layer MOFs, wie $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ ^[206] oder $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bipy})$.^[47] Ihre Kristallstrukturen setzen sich, wie in Abbildung 4.4d am Beispiel von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bipy})$ gezeigt ist, ebenfalls aus *Cu-paddlewheel*-haltigen Schichten zusammen. Diese Schichten sind durch jeweils apikal koordinierende N-heterozyklische Liganden, im gezeigten Fall durch 4,4'-Bipyridin, miteinander verbrückt, sodass in dieser Kristallstruktur die *paddlewheel*-Cluster übereinander stehen und die Schichten nicht gegeneinander verschoben sind.

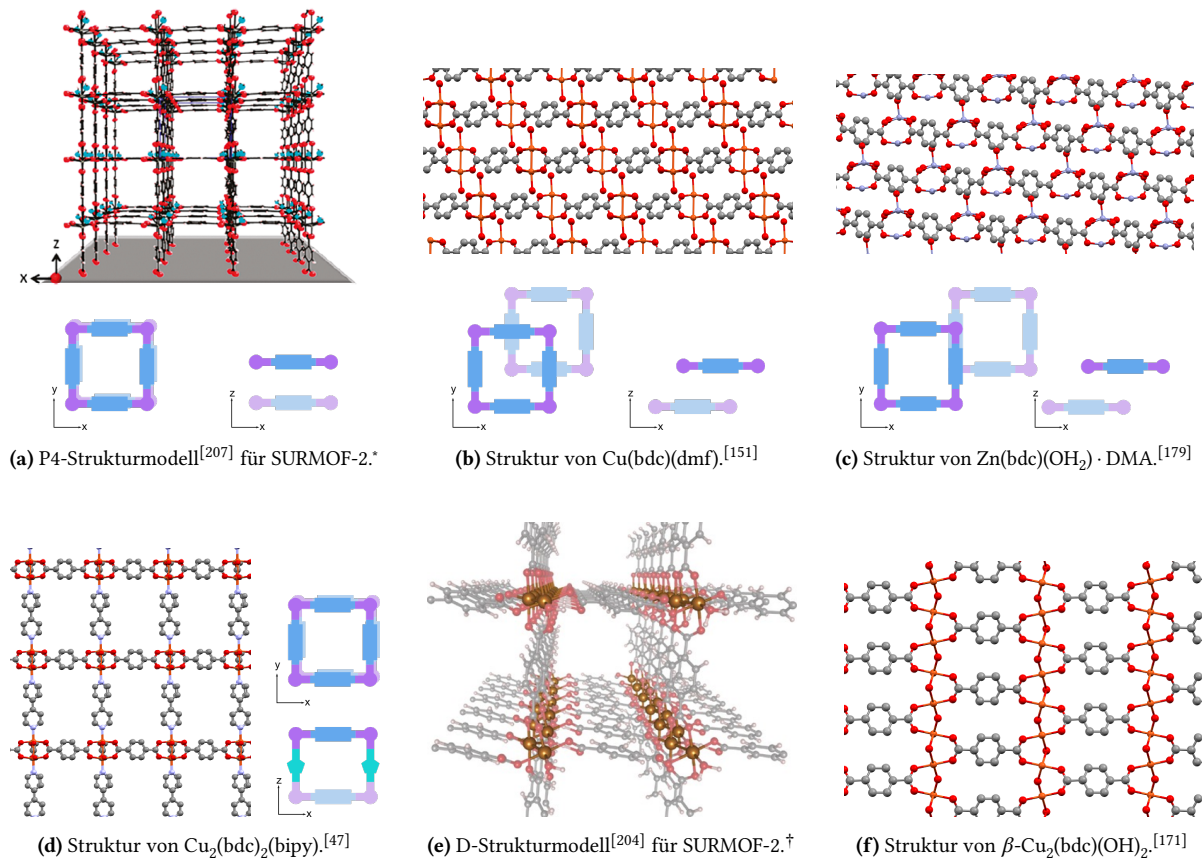


Abbildung 4.4 – Vergleich verschiedener Kristallstrukturen und Strukturmodelle: a) P4-Strukturmodell für SURMOF-2 mit gestapelten Cu(II)-*paddlewheel*-Schichten, b) Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ mit gegeneinander verschobenen Cu(II)-*paddlewheel*-Schichten, c) Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ mit gegeneinander verschobenen Zn(II)-*paddlewheel*-Schichten, d) Struktur von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bipy})$ mit gestapelten und mittels 4,4'-Bipyridin verbrückten Cu(II)-*paddlewheel*-Schichten, e) D-Strukturmodell für SURMOF-2 mit 1-dimensionalen Cu(II)-Ketten und f) gelöste Kristallstruktur von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ mit Terephthalat-verbrückten $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schichten. Farbcodes: orange/braun = Kupfer-, blau = Zink-, rot/rosa = Sauerstoff-, hellblau = Stickstoff-, grau/schwarz = Kohlenstoffatome. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.

Der apikale Ligand der *Cu-paddlewheel*-Cluster im P4-Strukturmodell wird nicht genannt. Die Summenformel wird in der Literatur als $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2$ ^[203,208] oder $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[207] an-

*Mit Erlaubnis übernommen aus Arslan *et al.*,^[207] Copyright 2011, American Chemical Society.

†Mit Erlaubnis übernommen aus Friedländer *et al.*,^[204] Copyright 2016, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

gegeben, wobei die Position und Koordination des Wassers innerhalb des Strukturmodells unklar bleibt. Die Bildung der im Vergleich mit den verschobenen Anordnungen der Schichten in $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ und $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ thermodynamisch ungünstigeren, gestapelten Anordnung der *Cu-paddlewheel*-Cluster im P4-Strukturmodell^[203] soll laut Angaben der Autoren erst durch die Anwesenheit der Oberfläche, auf der das Material abgeschieden wurde, ermöglicht werden. So sollen insbesondere die exponierten Carboxylatgruppen der MHDA-SAM, mit der die Au-Substrate beschichtet sind, einen Templateffekt ausüben, der die Cu-Ionen in eine räumliche Anordnung bringt, die mit gegeneinander verschobenen *Cu-paddlewheel*-Clustern analog zu $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ und $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ inkompatibel sein soll.^[203] Synthesen Substrat-unabhängiger Pulver resultieren den Autoren zufolge daher stets in den thermodynamisch günstigeren, gegeneinander verschobenen Strukturen.^[203]

Fünf Jahre nach der ersten Veröffentlichung zu SURMOF-2 wurde auf Basis neuer magnetischer Daten ein überarbeitetes Strukturmodell veröffentlicht.^[204] Dieses, in Abbildung 4.4e gezeigte Modell, enthält laut den Autoren keine intakten *paddlewheel*-Cluster, sondern davon abgeleitete *semi-paddlewheels*, die so angeordnet sind, dass die Cu-Ionen eindimensionale, lineare Ketten bilden. In Übereinstimmung mit dem vorherigen P4-Modell enthält auch das sogenannte D-Modell große Hohlräume bzw. Poren, und es existiert keine Strukturlösung, sondern lediglich ein Strukturvorschlag.

In der in Abbildung 4.4f gezeigten Kristallstruktur von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ sind weder *paddlewheel*-Einheiten, noch davon abgeleitete Koordinationscluster enthalten. Stattdessen ist die Struktur durch $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schichten gekennzeichnet. Auch Poren oder Hohlräume sind in dieser Kristallstruktur nicht enthalten, sie gehört im Gegenteil sogar zu den am dichtest gepackten Strukturen der in Kapitel 3 untersuchten Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere.

Literaturbekannte Synthesebedingungen

Weitere Hinweise auf die Übereinstimmung von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ und SURMOF-2 lassen sich beim Vergleich der literaturbekannten Synthesebedingungen für das als SURMOF-2 bezeichnete Material finden. Der Großteil der in Tabelle 4.2 zusammengetragenen Syntheserouten beruht auf der Verwendung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2bdc und Ethanol. Wie für die Herstellung oberflächengebundener MOFs üblich, ist die Konzentration der Lösungen sehr gering. Zum Erhalt für Röntgenpulverdiffraktometrie geeigneter Pulvermengen wurden daher höher konzentrierte ethanolische Präkursorlösungen gemischt, und das dabei entstehende, hellblaue Pulver anschließend untersucht (siehe Tabelle 4.1, Eintrag 13). Das erhaltene Diffraktogramm stimmt mit den Diffraktogrammen von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ überein, sodass auch die Synthesebedingungen einen weiteren Hinweis dafür liefern, dass es sich bei SURMOF-2 um $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ handelt.

Tabelle 4.2 – Übersicht über literaturbekannte Synthesen zur Darstellung von SURMOF-2.

Oberfläche	Synthesemethode	Cu(II)-Präkursor	Lösungsmittel & Additive	Quelle
a) Literaturbekannte Synthesemethoden zur Darstellung von SURMOF-2 auf verschiedenen Oberflächen.				
Au-Substrat, MHDA-funktionalisiert	abwechselndes Eintauchen/Pumpen/QCM	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	EtOH	[207–211]
Au-Substrat, MHDA-funktionalisiert	abwechselndes Aufsprühen	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	EtOH	[203–205,212,213]
Au-Substrat, MHDA-funktionalisiert	abwechselndes Eintauchen/Pumpen/QCM	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	EtOH + H_2O	[214]
Au-Substrat, MHDA-funktionalisiert	Aufschleudern	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	EtOH	[215]
Au-Substrat, mit –COOH-terminierten Polystyrol-Nanopartikeln beschichtet	abwechselndes Aufsprühen	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	EtOH	[216]
Cu-Substrat	Einlegen & Heizen	Cu (Substrat)	EtOH + H_2O	[217]
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Nanorods	Einlegen	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Substrat)	EtOH + H_2O	[62]
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Nanorods	Einlegen + Heizen	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Substrat)	Benzylalkohol	[148]
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Nanorods	Auftropfen + IPL	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Substrat)	DMF	[218]
Al_2O_3 -Substrat	abwechselndes Aufsprühen	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	EtOH	[219]
Fe_3O_4 -Partikel, –COOH-terminiert	abwechselndes Einlegen	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	EtOH	[204,220]
b) Literaturbekannte Synthesemethoden zur Darstellung von SURMOF-2-Pulvern.*				
–	Rühren bei RT	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Stärke, NaOH	[221]
–	elektrochemisch	Cu (Elektrode)	DMF, NaNO_3 , H_2O	[222,223]
–	abwechselndes Sprühen	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DMF + MeCN	[224]

* Die Produkte dieser Synthesemethoden wurden von den jeweiligen Autoren nicht als SURMOF-2 identifiziert. Röntgenpulverdiffraktogramme und IR-Spektren der Pulver stimmen aber sowohl mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Pulverproben, als auch mit der entsprechenden Analytik der in der Literatur als SURMOF-2 bezeichneten, dünnen Schichten überein.

IR-Spektroskopie

Wie bereits in einem vorangegangenen Abschnitt diskutiert, weisen die Röntgendiffraktogramme von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ und SURMOF-2 große Übereinstimmungen auf. Diese Übereinstimmung konnte, wie Abbildung 4.5 zeigt, auch in den entsprechenden IR-Spektren wiedergefunden werden. Insbesondere die für $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ charakteristische Cu-OH-Bande bei 3570 cm^{-1} lässt sich auch in den veröffentlichten IRRA-Spektren^[204,205,214] von SURMOF-2 feststellen. Neben den XRD-Daten bestätigen dementsprechend auch die IR-Spektren die Vermutung, dass das in der Literatur als SURMOF-2 bezeichnete Material identisch mit $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ ist.

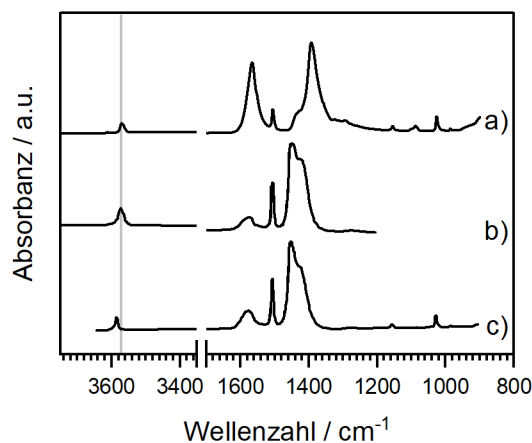


Abbildung 4.5 – Vergleichende Übersicht der IR-Spektren von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$: a) experimentelles IR-Spektrum der Verbindung $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$, b) IRRA-Spektrum von SURMOF-2 (digitalisiert^[205]), c) IRRA-Spektrum von SURMOF-2 (digitalisiert^[204]). Alle IR-Spektren sind auf die gleiche Intensität der intensivsten Bande skaliert. Die hellgraue Linie kennzeichnet die Position der charakteristischen $\nu(\text{Cu-OH})$ -Bande.

Magnetismus

Wie bereits in einem der vorangegangenen Abschnitte angedeutet, ließ sich das Vorliegen der hypothetischen P4-Struktur mit gestapelten *paddlewheel*-Einheiten auf Basis magnetischer Messungen nicht bestätigen.^[204] Beim Vorliegen intakter *paddlewheel*-Einheiten wäre zwischen den beiden d^9 -Kupferzentren der *paddlewheel*-Motive jeweils eine antiferromagnetische Kopplung zu erwarten.^[225–229] Ein derartiges magnetisches Verhalten wurde beispielsweise in HKUST-1 beobachtet.^[226,227] *Friedländer et al.*^[204] stellten jedoch für die von ihnen untersuchte SURMOF-2-Probe ferromagnetisches Verhalten mit einer Curie-Temperatur von 18 K fest.

Zum Erhalt weiterer Informationen über $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ wurde von *Schuck*^[230] aus der Arbeitsgruppe *Huth* (Goethe-Universität Frankfurt) das magnetische Verhalten des hergestellten Pulvers mithilfe des Magnetometers mit vibrierender Probe untersucht. Weitere Informationen zur Erhebung und Auswertung der Daten sind der entsprechenden Arbeit^[230] zu entnehmen.

Wasserstabilität von SURMOF-2

In der Literatur wurde mehrfach die besondere Wasserstabilität von dünnen SURMOF-2-Schichten auf Oberflächen berichtet:

- *Hanke et al.*^[208] und *Arpa Sancet et al.*^[212] berichten jeweils von einer überraschenden Stabilität von SURMOF-2 gegenüber wässriger Umgebung. Die Autoren legten für die Untersuchungen die beschichteten Oberflächen für Zeiträume von bis zu 1 h in destilliertes Wasser bzw. künstliches Meerwasser ein. Durch Charakterisierung mittels IRRA- und XP-Spektroskopie sowie XRD konnten keine Unterschiede zu den Messergebnissen vor dem Einlegen in Wasser festgestellt werden. Die analogen Experimente wurden ebenfalls mit Kontrolloberflächen, die mit dem vielfach untersuchten MOF HKUST-1 beschichtet waren, durchgeführt. Im Gegensatz zu SURMOF-2, der keinerlei Veränderungen zeigte, war bei HKUST-1 der komplette Abtrag des Films bereits nach einer Einlegezeit von 30 min zu beobachten. Diese Beobachtung im Bezug auf HKUST-1 steht in Übereinstimmung mit der bereits an anderer Stelle vielfach beschriebenen und diskutierten Wasserinstabilität^[172,173,175,176,193] dieses Koordinationspolymers. SURMOF-2 erschien in diesen Untersuchungen also als stabiler gegenüber wässriger Umgebung als der Referenz-MOF HKUST-1.
- *Wang et al.*^[214] untersuchten den Einfluss einer Wasserzugabe in die Abscheidungslösung auf die Qualität der gebildeten *paddlewheel*-haltigen MOFs. Die Autoren konnten eine verbesserte Qualität bei Zusatz von bis zu 10 % Wasser im Vergleich mit der nicht mit Wasser versetzten Abscheidungslösung für HKUST-1 feststellen. Auch im Fall von SURMOF-2 erwies sich der Zusatz von 1 – 10 % Wasser als hilfreich.

Unter der von den Autoren^[208,212,214] geäußerten Annahme, dass SURMOF-2 die *paddlewheel*-basierte, metastabile P4-Struktur aufweist, widerspricht die festgestellte Wasserstabilität von SURMOF-2 den Erwartungen. Für verwandte *paddlewheel*-haltige Koordinationspolymere wurde, wie in Abschnitt 3.2.6 bereits ausführlicher diskutiert, stets die wasserinduzierte Zersetzung bzw. Phasenumwandlung beschrieben.^[172,174,177,193,194] In Ergänzung zu den bereits diskutierten Hinweisen, spricht also auch die festgestellte, überraschende Wasserstabilität von SURMOF-2 gegen das Vorliegen der *paddlewheel*-basierten P4-Struktur.

SURMOF-2 als Bezeichnung für komplettes Strukturmotiv

Während der Begriff SURMOF-2 in der Literatur zunächst als Bezeichnung für das konkrete Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymer verwendet wurde, bezeichnet der Begriff in der neueren Literatur ab 2014 zunehmend eine komplette Klasse an Koordinationspolymeren analoger Strukturen. Die Koordinationspolymere setzen sich dabei aus einer Kombination von Cu(II) oder Zn(II)-Ionen mit einer Vielzahl verschiedener Dicarbonsäuren zusammen, von denen eine exemplarische Auswahl in Abbildung 4.6 gezeigt ist.

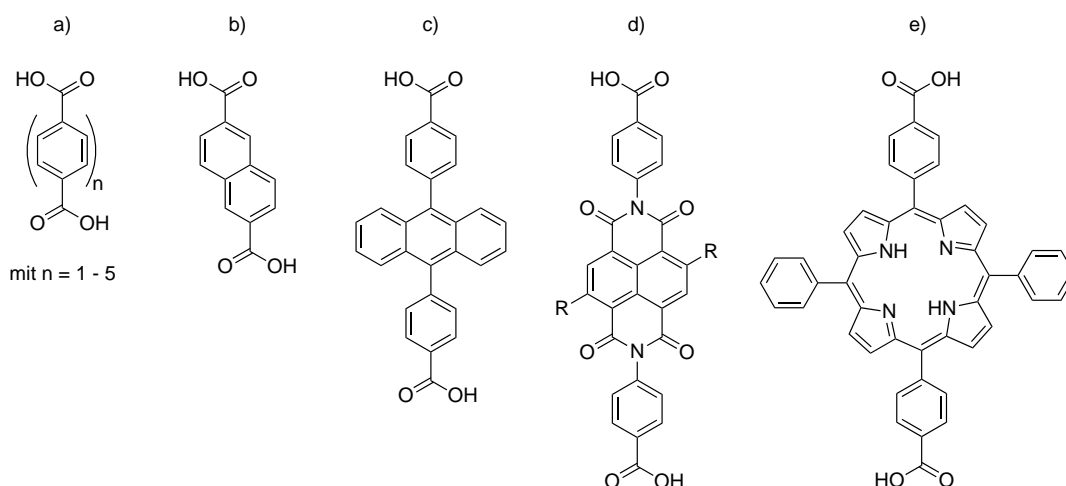


Abbildung 4.6 – Übersicht über eine Auswahl an Liganden, die laut Literatur zur Herstellung von MOFs mit der „SURMOF-2“-Struktur verwendet wurden: a) lineare Oligophenyldicarbonsäuren^[203] mit H₂bdc als kleinstem Vertreter, b) 2,6-Naphthalindicarbonsäure^[203,209] c) 4,4'-(Anthracen-9,10-diyl)dibenzoessäure^[231] sowie d) Naphthalindiimid^[232] und e) Porphyrin^[231,233,234] basierte Liganden.

Laut den Autoren^[203,209,231–234] zeichnen sich alle diese Koordinationspolymere dadurch aus, dass sie die sogenannte „SURMOF-2-Struktur“ aufweisen. Mit diesem Begriff ist in der Literatur die auch als „P4“ bezeichnete Struktur aus nicht gegeneinander verschobenen *paddlewheel*-haltigen Ebenen gemeint. Die Übertragbarkeit dieses Strukturvorschlags auf Systeme mit anderen Metallkationen und anderen, teilweise deutlich komplexeren Liganden, wird mit dem Prinzip der isoretikularen Expansion^[55,235] begründet. Diesem Prinzip der gleichen Strukturen (von isoretikular = gleiche Topologie) folgend, soll es möglich sein, durch Verlängerung der Liganden bei gleichzeitiger Erhaltung der Topologie eines Netzwerks größere Hohlräume bzw. Poren zu erzielen. Dieses Konzept konnte u.a. von *Eddaoudi et al.*^[55] für die Reihe der IRMOFs (Zn₄O(L)₃) erfolgreich anhand von Kristallstrukturlösungen der einzelnen Vertreter der Reihe gezeigt werden. Im Gegensatz hierzu existiert für keine der in Abbildung 4.6 gezeigten Kombinationsmöglichkeiten an Liganden mit Cu(II) oder Zn(II) eine entsprechende Kristallstrukturlösung in der CSD. Die Annahme, dass sich auch diese Strukturen isoretikular verhalten, beruht daher ausschließlich auf der Analogie mit der IRMOF-Reihe und der initialen Strukturhypothese, die bereits 2016^[204] widerlegt wurde. Da durch die im vorliegenden Projekt erhaltene Kristallstrukturlösung von β -Cu₂(bdc)(OH)₂ bereits der Strukturvorschlag des ursprünglichen Terephthalsäure-basierten SURMOF-2 widerlegt werden konnte, sind auch alle anderen, daraus durch isoretikuläre Expansion abgeleiteten Strukturvorschläge auf Basis anderer Liganden anzuzweifeln.

4.2.4 Abscheidung von dünnen β -Cu₂(bdc)(OH)₂-Schichten

Abschließend wurden von Gies^[171] dünne β -Cu₂(bdc)(OH)₂-Schichten auf SAM-funktionalisierten Gold-Oberflächen abgeschieden und hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit dünnen Cu(bdc)(dmf)-Schichten verglichen. Letzteres wurde aufgrund seiner Zusammensetzung aus *paddlewheel*-Clustern als Referenzsystem ausgewählt.

Die Abscheidung der SURMOFs erfolgte hierbei durch abwechselndes Aufschleudern von Cu(II)-Salz- und Terephthalsäurelösungen. Alle fünf Zyklen wurden die PPP1-beschichteten Au(111)-Substrate 3 min lang im Ofen erhitzt und insgesamt wurden zur Abscheidung 60 Zyklen durchgeführt. Zum Erhalt der β -Cu₂(bdc)(OH)₂-Schichten kamen Lösungen aus Cu(OAc)₂·H₂O und H₂bdc in jeweils reinem Ethanol zum Einsatz, während für die Abscheidung dünner Cu(bdc)(dmf)-Schichten Lösungen aus CuSO₄·5 H₂O und H₂bdc jeweils in Mischungen aus DMF und EtOH verwendet wurden.

Eine Gegenüberstellung der Diffraktogramme und IR-Spektren der erhaltenen SURMOFs im Vergleich mit Diffraktogrammen der Pulver kann Abbildung 4.8 auf Seite 68 entnommen werden. Aus der systematischen Abschwächung bzw. Auslöschung der Reflexe in den Diffraktogrammen der dünnen Schichten im Vergleich mit den Diffraktogrammen der Pulver, kann gemäß Abschnitt 2.3.4 auf die Orientierung der Kristallite auf der Oberfläche und auf das Vorliegen geordneter Schichten geschlossen werden. Entsprechende schematische Darstellungen der Orientierung der MOFs auf der Oberfläche sind in Abbildung 4.7 gezeigt.

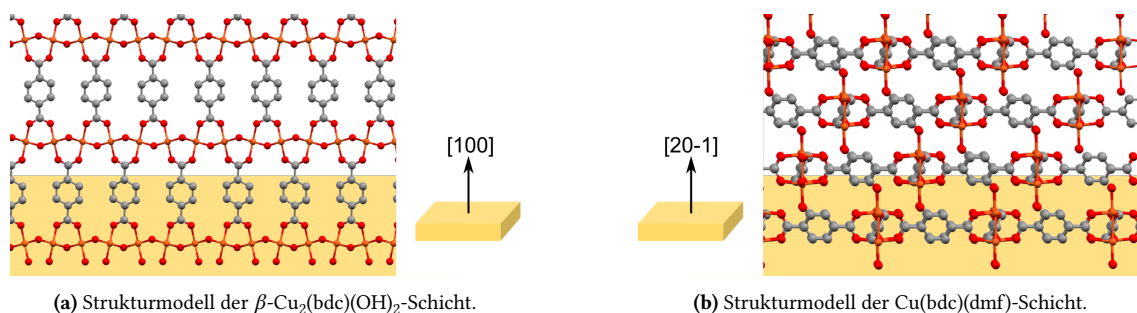


Abbildung 4.7 – Strukturmodelle der beiden Schichten auf Gold-Oberflächen. Der Übersichtlichkeit halber ist die SAM zwischen MOF und Gold-Oberfläche hier nicht dargestellt. Farbcode: orange = Kupfer-, rot = Sauerstoff-, grau = Kohlenstoffatome. Sämtliche Wasserstoffatome wurden ausgeblendet.

Nach der erfolgten Abscheidung wurden die dünnen Schichten Wasserstabilitätstests unterzogen und anschließend erneut mittels Röntgendiffraktometrie und IR-Spektroskopie untersucht. Wie Abbildung 4.8a und c zu entnehmen ist, stimmen Diffraktogramme und IR-Spektren der dünnen Schichten vor und nach Wasserkontakt überein, sodass darauf geschlossen werden kann, dass β -Cu₂(bdc)(OH)₂ unter den getesteten Bedingungen stabil gegenüber Wasser ist.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 3.2.6 diskutierten Wasserstabilitätsuntersuchungen an verschiedenen CuTCP-Pulvern, bei denen sich β -Cu₂(bdc)(OH)₂ bei RT ebenfalls als wasserstabil erwies. Zusammenfassend bestätigen diese Wasserstabilitätsuntersuchungen erneut, dass es sich bei dem als SURMOF-2 bezeichneten CuTCP um β -Cu₂(bdc)(OH)₂ handelt.

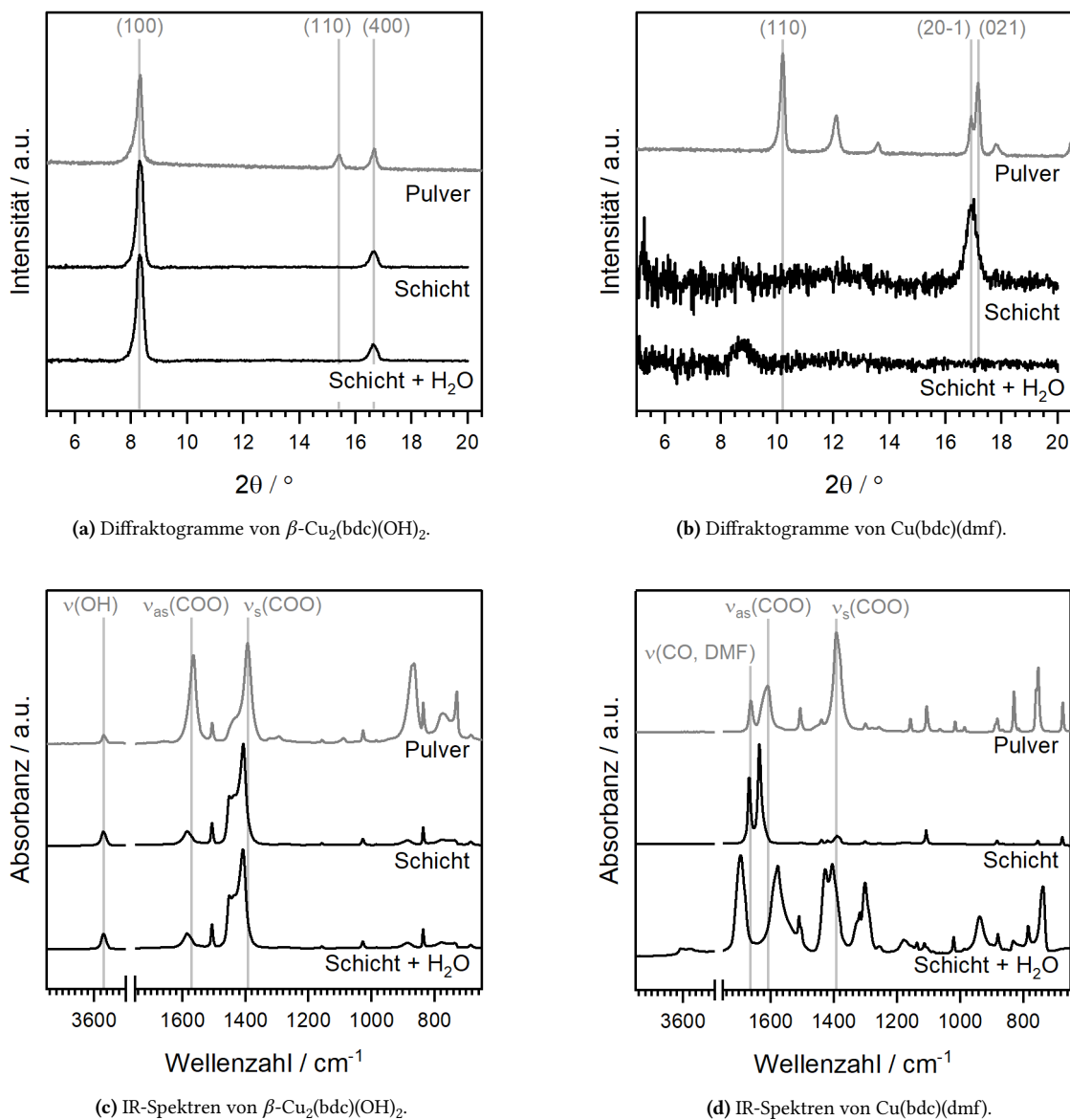


Abbildung 4.8 – Vergleich der Diffraktogramme (oben) und IR-Spektren (unten) von β -Cu₂(bdc)(OH)₂ (links) und Cu(bdc)(dmf) (rechts). Gezeigt sind jeweils die Daten einer repräsentativen Pulverprobe, der dünnen MOF-Schicht auf einer Gold-Oberfläche nach dem Aufschleudern und derselben Schicht nach der Lagerung in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit. Die Positionen der zur Auswertung der Orientierung herangezogenen, charakteristischen Reflexe und Banden sind mit hellgrauen Linien hervorgehoben und ihre jeweiligen Zuordnungen innerhalb der Diffraktogramme bzw. Spektren enthalten.

Im Vergleich hierzu zeigen sowohl die Diffraktogramme als auch die IR-Spektren der dünnen Cu(bdc)(dmf)-Schichten (siehe Abbildung 4.8b und d) erwartungsgemäß, dass dieses *paddlewheel*-basierte Koordinationspolymer wasserinstabil ist. Auch dieses Ergebnis stimmt mit den in Abschnitt 3.2.6 diskutierten Wasserstabilitätsuntersuchungen an Cu(bdc)(dmf)-Pulvern überein, die bereits innerhalb weniger Minuten nach dem Kontakt mit Wasser eine irreversible Umwandlung zeigten.

4.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurde ein Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymer mit bislang unaufgeklärter Kristallstruktur zunächst synthetisiert und die Synthese dann hinsichtlich Kristallinität und Phasenreinheit optimiert. Auf Grundlage einer geeigneten Pulverprobe gelang die Lösung der Kristallstruktur von β -Cu₂(bdc)(OH)₂, das eine dicht gepackte Struktur auf Basis von Terephthalat-verbrückten Cu(OH)₂-Schichten aufweist. Das Produkt zeigt außerdem eine hohe strukturelle Ähnlichkeit mit seinem bereits zuvor bekannten Polymorph α -Cu₂(bdc)(OH)₂ sowie mit dem Zn(II)-basierten Koordinationspolymer Zn(bdc)(OH)₂ · DMA.

Eine nähere Auseinandersetzung mit der Literatur zeigte eine gute Übereinstimmung der Diffraktogramme und IR-Spektren von β -Cu₂(bdc)(OH)₂ mit dem in der Literatur als SURMOF-2 bezeichneten Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymer. Auch weitere Eigenschaften, wie das Verhalten gegenüber Wasser bzw. der Magnetismus des Koordinationspolymers legen nahe, dass es sich bei SURMOF-2 und β -Cu₂(bdc)(OH)₂ um das gleiche Material handelt. Folglich konnten die beiden vorangegangenen Strukturvorschläge^[203,204] für SURMOF-2, die eine poröse und metastabile Struktur auf Grundlage von (semi-)paddlewheel-basierten Schichten vermuteten, widerlegt werden.

In einigen Publikationen wird der Begriff SURMOF-2 nicht mehr nur für das konkrete Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymer selbst, sondern vielmehr als Bezeichnung für eines der widerlegten Strukturmodelle^[203] verwendet. Die Autoren^[203] vermuten, dass neben dem Terephthalat-basierten auch weitere Koordinationspolymere auf Basis von Dicarbonsäureliganden die *paddlewheel*-basierte „SURMOF-2-Struktur“ aufweisen. Diese Vermutung begründen sie mit dem Prinzip der isoretikularen Expansion,^[55,235] das u.a. von *Eddaoudi et al.*^[55] für eine Reihe von Zn₄O(L)₃-MOFs anhand von Kristallstrukturlösungen der einzelnen Vertreter der Reihe untersucht wurde. Da das Vorliegen des „SURMOF-2-Strukturmotivs“ im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits für eines der Koordinationspolymere der von *Liu et al.*^[203] als isoretikular bezeichneten Reihe widerlegt werden konnte, sind auch die Strukturvorschläge weiterer Koordinationspolymere mit „SURMOF-2-Struktur“ anzuzweifeln. Zur Überprüfung

sollten im Rahmen zukünftiger Arbeiten Pulverproben der betreffenden Materialien hergestellt und ihre Kristallstrukturen gelöst werden.

Abschließend wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit dünne, oberflächengebundene Schichten aus β -Cu₂(bdc)(OH)₂ und dem *paddlewheel*-basierten Cu(bdc)(dmf) hergestellt und hinsichtlich ihrer Wasserstabilität verglichen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.6 erwies sich die dünne Cu(bdc)(dmf)-Schicht als wasserinstabil, während die β -Cu₂(bdc)(OH)₂-Schicht keine Veränderung durch die Exposition zeigte.

4.4 Eigene Anteile am Projekt

- Durchführung und Optimierung der Synthese der MOF-Pulver.
- Untersuchung und Identifizierung der erhaltenen Pulver mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie.

5 Projekt 3: Dipolare *pillar*-Liganden für den Aufbau MOF-basierter Sensoren

5.1 Einleitung und Motivation

Wie bereits in Abschnitt 2.2.5 angedeutet, ist das mögliche Anwendungsspektrum Metallorganischer Gerüstverbindungen äußerst breit.^[63] Insbesondere ihr Einsatz im Bereich der Sensorik ist hierbei von großem Interesse in der aktuellen Forschung.^[64–66]

Um MOFs in der Sensorik anwendbar zu machen, können unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften der MOFs ausgenutzt werden. Zu den am häufigsten angewendeten Eigenschaften zählen insbesondere die optischen und elektrischen Eigenschaften, prinzipiell kann aber jede messbare und sich in Anwesenheit eines Analyten spezifisch und idealerweise reversibel verändernde Eigenschaft eines MOFs eingesetzt werden.^[236] Derartige Eigenschaftsveränderungen können beispielsweise durch die Interaktion der Analyten mit den Metallzentren/-clustern der MOFs oder mit dem/den Liganden hervorgerufen werden.

Von besonderem Interesse für einen funktionsfähigen Sensor ist außerdem die Technik zur Signaltransduktion, die benötigt wird, um die Änderung der physikalischen Eigenschaft in ein messbares Signal zu überführen.^[64,65] MOF-basierte Dünnschichtsysteme (SURMOFs) eignen sich insbesondere vor dem Hintergrund der Bauteilfabrikation besonders gut für die Anwendung in MOF-basierten Sensoren.^[236]

Im Rahmen des vorliegenden Projekts sollten erste Untersuchungen zur Entwicklung eines solchen SURMOF-Sensors zur Detektion dipolarer Analytmoleküle vorgenommen werden. Entsprechend der schematischen Aufbauzeichnung in Abbildung 5.1 liegt diesem Sensorkonzept ein Substrat aus einer dielektrischen Matrix mit darin eingelassenen nanogranularen Metallpartikeln zugrunde. Dieses Substrat soll mit einer SAM aus entsprechend funktionalisierten Präkursormolekülen beschichtet werden. Anker- und Kopfgruppe der SAM sind hierbei so auszuwählen, dass die Monolage gut am Substrat haftet und gleichzeitig die nachträgliche Abscheidung eines SURMOFs erlaubt. Dieser SURMOF soll ein *pillared-layer* MOF sein, bei dem Terephthalsäure als *linker*, Kupfer(II) als Metallzentrum und verschiedene dipolare Liganden als *pillars* fungieren.

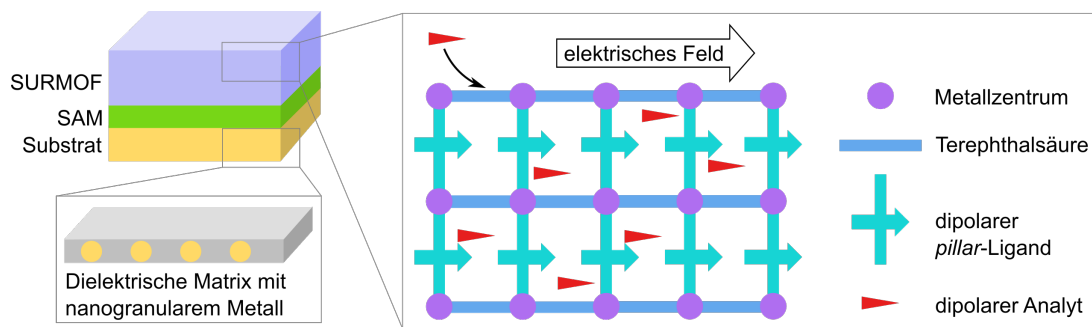


Abbildung 5.1 – Schematische Darstellung des Sensorprinzips auf Basis eines SURMOFs, der auf einem SAM-funktionalisierten Substrat aus einer dielektrischen Matrix mit eingelassenen nanogranularen Metallpartikeln aufgebracht ist. Erstellt in Anlehnung an *Huth et al.*^[237]

Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes sollen sich die Dipolmomente der *pillars* durch Rotation der Moleküle im Kristallgitter gleichmäßig und entlang des Feldes ausrichten. Die Einlagerung von ebenfalls dipolaren Analytmolekülen in das Netzwerk soll zu einer veränderten Reaktion der *pillars* auf das äußere Feld führen, zum Beispiel durch Einschränkung der Rotation durch Wechselwirkungen zwischen Analyt und *pillar*.^[237]

Zur Signalübermittlung in diesem Sensorprinzip soll unter anderem die Bestimmung der Leitfähigkeit des nanogranularen Metalls, durch die dessen dielektrische Umgebung beobachtet werden kann, genutzt werden. Bei der ebenfalls eingesetzten, dielektrischen Spektroskopie^[238] wird ein elektrisches Wechselfeld variabler Frequenz an die zu untersuchende Probe angelegt, und die Impedanz der Probe in Abhängigkeit der angelegten Frequenz bestimmt. Dadurch soll der Einfluss der dipolaren Analytmoleküle auf die Ausrichtung der *pillar*-Liganden in ein messbares Signal überführt werden.^[237] Sollten die eingesetzten Netzwerke außerdem ferroelektrische Eigenschaften aufweisen, könnten auch diese für die Sensoranwendung genutzt werden. Zusätzlich sollte auch die analytabhängige Veränderung der Austrittsarbeit des Substrats mittels Kelvin-Sonde untersucht werden.

Als *pillar*-Liganden sollten im Rahmen dieses Projekts die in Abbildung 5.2 gezeigten Moleküle hergestellt und hinsichtlich ihres Einsatzes in *pillared-layer* MOFs untersucht werden. Diese Liganden besitzen jeweils zwei Pyridyl-Reste, die die Koordination in der apikalen Position des *paddlewheel*-Motivs ermöglichen. Der mittlere aromatische Ring ist funktionalisiert, sodass sich Dipolmomente unterschiedlicher Stärke, die jeweils senkrecht zur Molekülhauptachse orientiert sind, realisieren lassen. Zu Vergleichszwecken sollten auch einige Liganden ohne Dipolmoment hergestellt und untersucht werden.

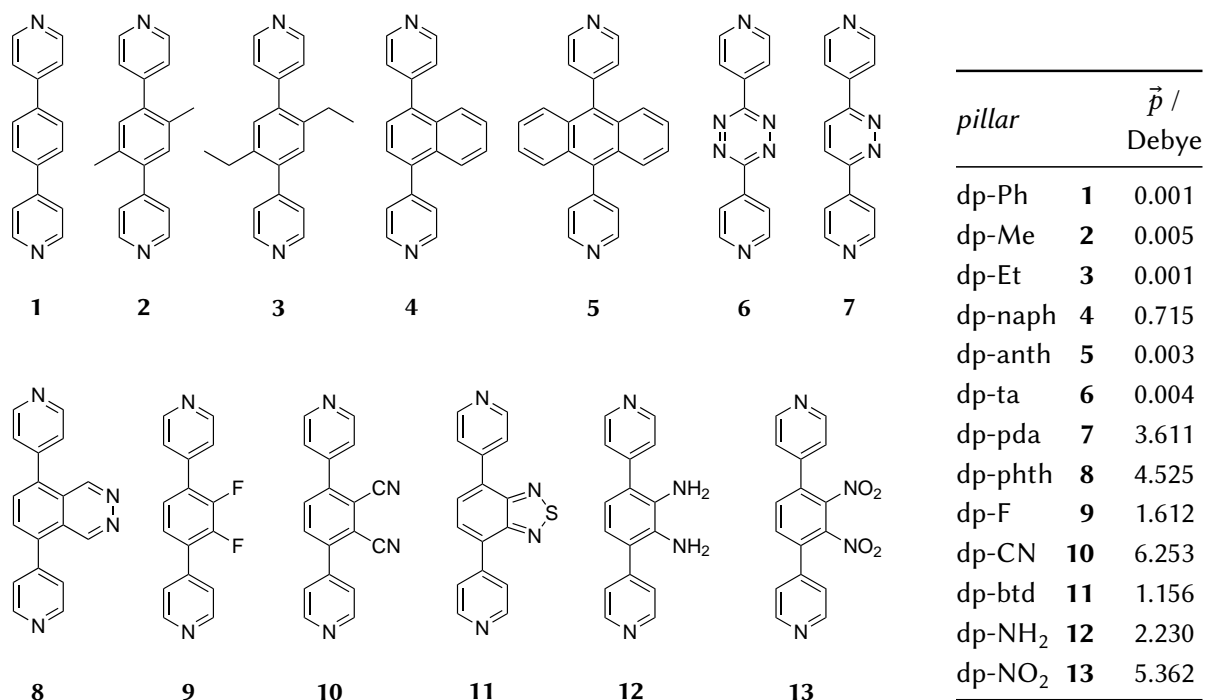


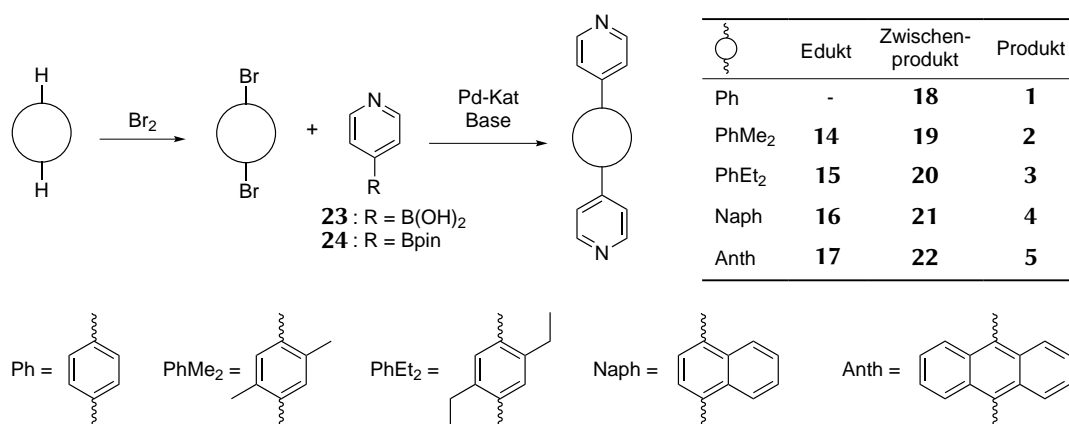
Abbildung 5.2 – Übersicht über die im Rahmen dieses Projekts hergestellten bzw. eingesetzten *pillar*-Liganden und deren jeweilige, mittels DFT berechneten Dipolmomente.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Diskussion der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse beginnt zunächst mit der Synthese der gezeigten *pillar*-Präkursoren. Daran schließt sich ein Abschnitt zu den durchgeführten Kristallisationsexperimenten und den im Rahmen des Projekts erhaltenen Einkristallen und deren Kristallstrukturen an. Die Diskussion der Ergebnisse wird mit ausgewählten Beispielen zur Abscheidung der MOFs auf Oberflächen und den ersten Voruntersuchungen zur Eignung dieser SURMOFs für die Sensorik abgeschlossen.

5.2.1 Synthese der *pillar*-Präkursoren

Die in diesem Abschnitt diskutierten Synthesen zur Darstellung der in Abbildung 5.2 gezeigten *pillar*-Präkursoren wurden teils von Kollegen und zum Teil in Zusammenarbeit mit Studenten im Rahmen von Bachelorarbeiten oder Forschungspraktika durchgeführt. Von anderen durchgeführte Versuche sind entsprechend gekennzeichnet und Details zu den dazugehörigen Synthesemethoden sind den jeweiligen Arbeiten^[171,239–243] zu entnehmen.

Darstellung von dp-Ph **1**, dp-Me **2**, dp-Et **3**, dp-naph **4** und dp-anth **5**

Schema 5.1 – Übersicht über die Synthese der *pillar*-Liganden dp-Ph **1**, dp-Me **2**, dp-Et **3**, dp-naph **4** und dp-anth **5** durch Suzuki-Kupplung von Pyridin-4-boronsäure **23** oder 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridin **24** mit den entsprechend dibromierten Vorläufern **18**, **19**, **20**, **21** und **22**.

Die Darstellung des Vergleichsmoleküls 1,4-Bis(4-pyridyl)benzol **1** erfolgte in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von *Faust et al.*^[244] durch Mikrowellen-assistierte Suzuki-Kupplung von 1,4-Dibrombenzol **18** mit Pyridin-4-boronsäure **23** in einer guten Ausbeute von 71 %.

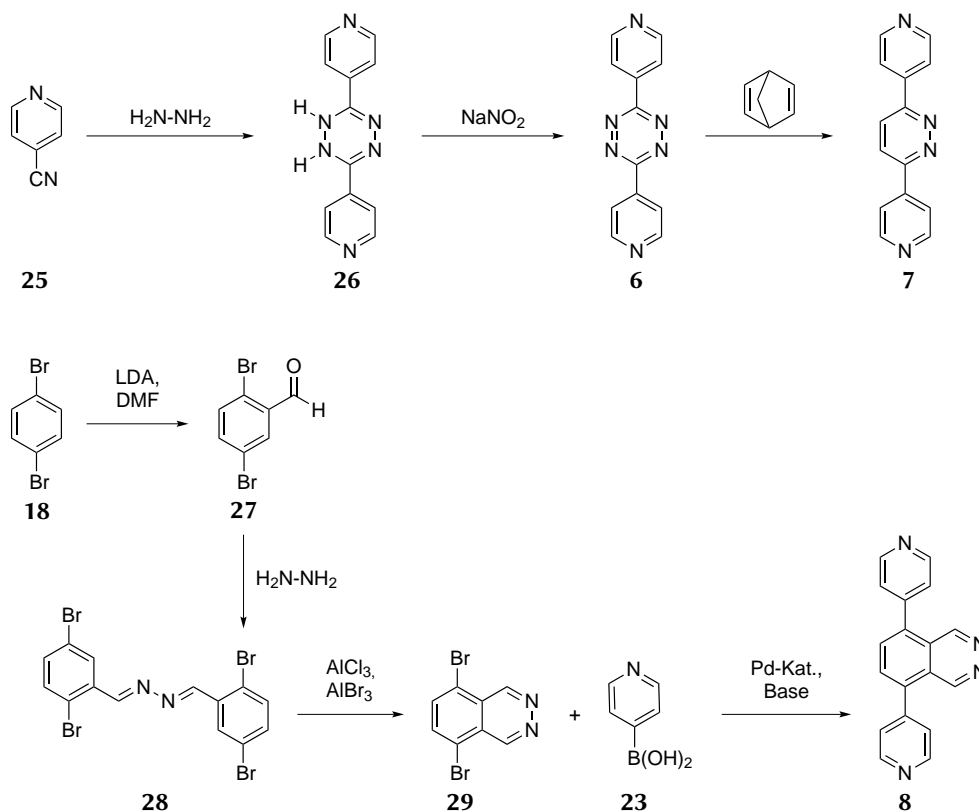
Zur Übertragung auf die Methyl- und Ethyl-substituierten Derivate wurden die entsprechenden dibromierten Vorläufer 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol **19** und 1,4-Dibrom-2,5-diethylbenzol **20**, Vorschriften von *Yang et al.*^[245] bzw. *Frey et al.*^[246] folgend, durch Bromierung von *p*-Xylol **14** und 1,4-Diethylbenzol **15** hergestellt. Die anschließende Übertragung der zuvor angewendeten Kupplungsbedingungen durch *Dinges*^[239] verlief erfolgreich und lieferte die Produkte 2,5-Dimethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **2** und 2,5-Diethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **3** in Ausbeuten von 61 – 90 %.

Die Synthese der Naphthalin- und Anthracen-basierten *pillar*-Präkursoren **4** und **5** erfolgte durch *Krause*^[240] und *Gies*.^[171] In Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *Cakmak et al.*^[247] wurden zunächst ebenfalls durch Bromierung die Zwischenstufen 1,4-Dibromnaphthalin **21** und 9,10-Dibromanthracen **22** in Ausbeuten von 91 % hergestellt. Die anschließende Suzuki-Kupplung zu den *pillar*-Präkursoren dp-naph **4** und dp-anth **5** erfolgte in Anlehnung an eine Reaktionsvorschrift von *Culp et al.*^[248] durch Palladium-katalysierte Umsetzung der dibromierten Vorläufer mit 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridin **24**.

Darstellung von dp-ta **6**, dp-pda **7** und dp-phth **8**

Die in Schema 5.2 gezeigte Darstellung der beiden bereits literaturbekannten N-heterozyklischen *pillar*-Präkursoren dp-ta **6** und dp-pda **7** erfolgte nach Reaktionsvorschriften von *Bakkali et al.*^[249] und *Müller et al.*^[250] 4-Cyanopyridin **25** wurde hierbei mit Hydrazinmonohydrat zum

Zwischenprodukt **26**, das durch Zugabe von NaNO_2 zu 3,6-Bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **6** oxidiert werden konnte, umgesetzt. Die Reaktion lieferte das Produkt in einer Ausbeute von 52 %, die im Bereich der Literaturausbeuten von 21 %^[250] bis 69 %^[249] liegt. Die anschließende Diels-Alder-Reaktion von dp-ta **6** mit 2,5-Norbornadien gemäß *Clements et al.*^[251] lieferte das Produkt dp-pda **7** in einer Ausbeute von 87 %. Laut *Bakkali et al.*^[249] kann die [4+2] Cycloadditionsreaktion auch mit Ethylvinylether anstelle von 2,5-Norbornadien erfolgen. Da *Füser*^[243] aber in einer vorangegangenen Arbeit unter Verwendung von Ethylvinylether keinen Umsatz beobachtete, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls auf 2,5-Norbornadien zurückgegriffen.

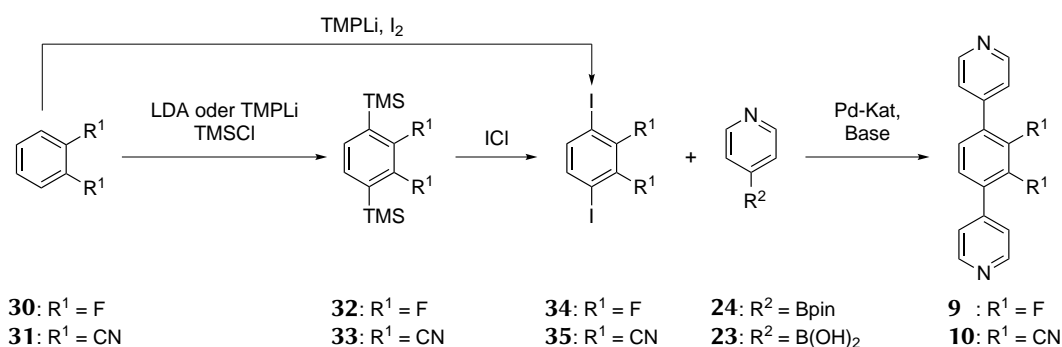


Schema 5.2 – Übersicht über die Synthese der *pillar*-Liganden dp-ta **6**, dp-pda **7** und dp-phth **8** durch Ringschlussreaktion von 4-Cyanopyridin **25** mit Hydrazinmonohydrat gefolgt von Diels-Alder-Reaktion mit 2,5-Norbornadien bzw. durch Suzuki-Kupplung von 5,8-Dibromphthalazin **29** mit Pyridin-4-boronsäure **23**.

Wie bereits für die Tetrazin- und Pyridazin-Derivate beschrieben, wurde auch das Phthalazin-Motiv unter Verwendung von Hydrazinmonohydrat aufgebaut. Gemäß einer Vorschrift von *Grigg et al.*^[252] wurde hierzu von *Dinges*^[241] zunächst 1,4-Dibrombenzol **18** unter Verwendung von LDA in *ortho*-Position lithiiert und durch anschließende Reaktion mit DMF zu 2,5-Dibrombenzaldehyd **27** in einer Ausbeute von 54 % umgesetzt. Die daran anschließende Umsetzung mit Hydrazinmonohydrat nach *Kukreja et al.*^[253] lieferte das Produkt (1*E*,2*E*)-1,2-Bis(dibrombenzylidene)hydrazin **28** in einer Ausbeute von 99 %, sodass die Literaturausbeute^[253] von

47 % deutlich übertroffen werden konnte. Ebenfalls nach *Kukreja et al.*^[253] erfolgte die Umsetzung von (1*E*,2*E*)-1,2-Bis(dibrombenzyliden)hydrazin **28** zu 5,8-Dibromphthalazin **29** unter Einwirkung von AlCl₃ und AlBr₃. Durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Zeit) gelang *Dinges*^[241] schließlich die Synthese von 5,8-Dibromphthalazin **29** in einer Ausbeute von 41 %, sodass auch die Literatursausbeute^[253] dieser Reaktion von 23 % deutlich übertroffen wurde. Abschließend lieferte die Suzuki-Kupplung von 5,8-Dibromphthalazin **29** mit Pyridin-4-boronsäure **23** unter Einsatz von Pd(dppf)Cl₂ und Na₂CO₃ das Produkt 5,8-Bis(4-pyridyl)phthalazin **8** in einer Ausbeute von 66 %.

Darstellung von dp-F **9** und dp-CN **10**



Schema 5.3 – Übersicht über die Synthese der *pillar*-Liganden dp-CN **10** und dp-F **9** durch Suzuki-Kupplung der diiodierten Vorläufer 3,6-Diiodphthalonitril **35** und 2,3-Difluor-1,4-diiodbenzol **34** mit Pyridin-4-boronsäure **23** oder mit 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridin **24**.

Die Synthese von 2,3-Difluor-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **9** wurde von *Füser*^[243] im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit entwickelt. Gemäß *Seo et al.*^[254] wurde hierbei 1,2-Difluorbenzol **30** durch Verwendung von LDA und TMSCl zu 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-difluorbenzol **32** umgesetzt. Zur Einführung der Iodatome wurde **32** dann mit ICl zur Reaktion gebracht und das so erhaltene Produkt 2,3-Difluor-1,4-diiodbenzol **34** anschließend mit 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridin **24** in einer Suzuki-Kupplungsreaktion zum Zielprodukt 2,3-Difluor-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **9** umgesetzt.

Die Synthese von 2,3-Dicyano-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **10** entlang der analogen und in Schema 5.3 dargestellten Route scheiterte in der vorangegangenen Arbeit von *Füser*^[243] sodass die Verbindung im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt werden sollte. Da die von *Füser*^[243] beschriebene, sequentielle Umsetzung von Phthalonitril **31** über 3,6-Bis(trimethylsilyl)phthalonitril **33** zu 3,6-Diiodphthalonitril **35** aufgrund der Unvollständigkeit des Iodierungsschritts weniger gut für die Synthese der benötigten Verbindung **35** erschien, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von *Dinges*^[239] eine alternative Syntheseroute getestet.

Gemäß einer Reaktionsvorschrift von *Pletnev et al.*^[255] gelang die einstufige Synthese von 3,6-Diiodphthalonitril **35** durch Umsetzung von Phthalonitril **31** mit TMPLi und I₂. Die

Ausbeute dieser Reaktion war mit 20 % allerdings deutlich geringer als die Literatursausbeute von 74 % und konnte in nachfolgend durchgeführten Reaktionsansätzen nicht signifikant erhöht werden. Zudem war das auf diesem Weg erhaltene Produkt dunkelgrau statt farblos, sodass für die darauffolgende Darstellung von 3,6-Diiodphthalonitril **35** auf die zweistufige Route in Anlehnung an *Füser*^[243] zurückgegriffen wurde. Im Gegensatz zu *Füser*,^[243] der für die Umsetzung zum Zwischenprodukt 3,6-Bis(trimethylsilyl)phthalonitril **33** LDA verwendete, kam in Rahmen der vorliegenden Arbeit hierfür nach *Quinio et al.*^[256] stattdessen TMPLi zum Einsatz. Die Ausbeute dieser Reaktion ließ sich somit von 79 %^[243] auf 87 % steigern. Über diese zweistufige Route konnte **35** schließlich in einer Gesamtausbeute über beide Stufen von 27 % erhalten werden. Diese geringe Gesamtausbeute ist hier mit der bereits zuvor erwähnten unvollständigen Iodierungsreaktion zu erklären. Das Produkt der einfachen Iodierung 3-Iod-6-(trimethylsilyl)phthalonitril **36** kann allerdings zurückgewonnen und erneut mit ICl umgesetzt werden, sodass sich die Ausbeute an 3,6-Diiodphthalonitril **35** deutlich erhöhen lässt.

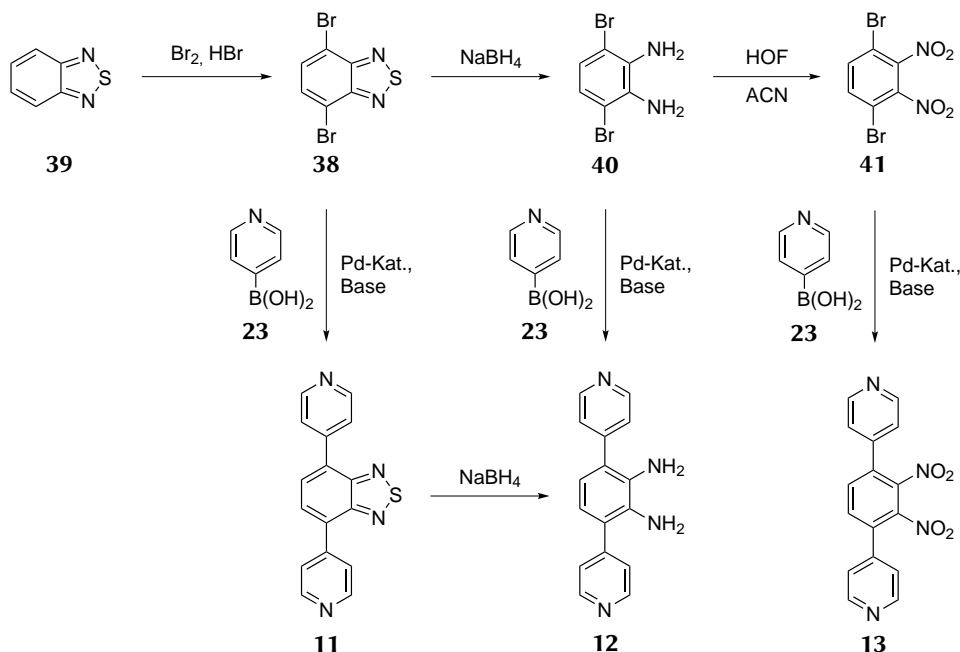
Die Darstellung der Zielverbindung dp-CN **10** erfolgte anschließend durch Suzuki-Kupplung von **35** mit Pyridin-4-boronsäure **23**. Von *Dinges*^[239] wurden hierfür zunächst Kombinationen der Katalysatoren Pd(dppf)Cl₂ oder Pd(PPh₃)₄ mit verschiedenen Basen wie Na₂CO₃ oder K₂CO₃ getestet. In Übereinstimmung mit den zuvor von *Füser*^[243] durchgeführten Reaktionen unter Verwendung des Pinakolesters **24** in Kombination mit Pd(dppf)Cl₂ **37** und Cs₂CO₃ konnte bei keinem dieser Reaktionsansätze die Bildung des gewünschten Produkts beobachtet werden. Lediglich die Verwendung von CsF führte schließlich zur erfolgreichen Produktbildung und dem Erhalt von 2,3-Dicyano-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **10** in einer Ausbeute von 66 %.

Darstellung von dp-btd **11**, dp-NH₂ **12** und dp-NO₂ **13**

Die Grundlage für die Synthese von dp-btd **11**, dp-NH₂ **12** und dp-NO₂ **13** bildet 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol **38**, das in Anlehnung an Vorschriften von *Zhang et al.*^[257] und *Füser*^[243] durch Bromierung aus Benzo[c][1,2,5]thiadiazol **39** in einer Ausbeute von 79 % erhalten werden kann. Die daran anschließende Suzuki-Kupplung mit Pyridin-4-boronsäure **23** erfolgte, ebenfalls in Anlehnung an *Füser*,^[243] unter Verwendung von Pd(dppf)Cl₂ und Cs₂CO₃ und lieferte das Produkt 4,7-Bis(4-pyridyl)-1,2,5-benzothiadiazol **11** in einer Ausbeute von 72 %.

Zur Darstellung von 2,3-Diamino-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **12** wurden die beiden in Schema 5.4 dargestellten Syntheserouten untersucht. Zunächst wurde 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol **38** einer Reaktionsvorschrift von *Berhe Desta et al.*^[258] folgend, mit NaBH₄ umgesetzt. Das Produkt 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol **40**, das in einer Ausbeute von 85 % erhalten wurde, wurde anschließend in einer Suzuki-Kupplung mit Pyridin-4-boronsäure **23** unter Zusatz von Pd(PPh₃)₄ und Na₂CO₂ zur Zielverbindung 2,3-Diamino-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **12** umgesetzt.

12 konnte so in einer Ausbeute von 63 % erhalten werden. Als alternative Syntheseroute wurde die Reduktion von 4,7-Bis(4-pyridyl)-1,2,5-benzothiadiazol **11** durch Zugabe von NaBH₄ untersucht. Auch auf diesem Weg ließ sich dp-NH₂ **12** herstellen, allerdings in einer deutlich geringeren Ausbeute von lediglich 28 %.



Schema 5.4 – Übersicht über die Synthese der *pillar*-Liganden dp-btd **11**, dp-NH₂ **12** und dp-NO₂ **13** durch Suzuki-Kupplung der dibromierten Vorläufer **38**, **40** und **41** mit Pyridin-4-boronsäure **23**.

Auch zur Darstellung von 2,3-Dinitro-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **13** sind zwei Syntheserouten denkbar. In Zusammenarbeit mit *Zeplichal* wurde 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol **40** einer Reaktionsvorschrift von *Dirk et al.*^[259] folgend durch HOF in Acetonitril zu 1,4-Dibrom-2,3-dinitrobenzol **41** oxidiert. Das Produkt, das in einer Ausbeute von 60 % isoliert werden konnte, wurde anschließend von *Löw*^[242] unter Verwendung von Pd(dppf)Cl₂ und Na₂CO₃ mit Pyridin-4-boronsäure **23** umgesetzt. Das Produkt der Suzuki-Kupplung 2,3-Dinitro-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **13** wurde erhalten, konnte aber weder säulenchromatographisch noch mittels Temperaturgradientensublimation vollständig aufgereinigt werden. Die alternative Syntheseroute durch Oxidation von 2,3-Diamino-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **12** mit HOF in Acetonitril wurde nicht weiter untersucht.

5.2.2 Kristallisationsexperimente zur Synthese von *pillared-layer* MOF Einkristallen und Pulvern

Im nächsten Schritt sollten die *pillar*-Präkursoren, deren Synthese im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, hinsichtlich ihres Einbaus in *pillared-layer* MOFs untersucht

werden. Die Auswahl der untersuchten Kristallisationsbedingungen erfolgte auf Grundlage von:

- Erkenntnissen aus den in Kapitel 3 diskutierten Untersuchungen der Bildung und Phasenumwandlung der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere und
- Reaktionsbedingungen von bereits in der Literatur bekannten Routen zur Darstellung strukturell verwandter *pillared-layer* MOFs.

Die vorliegende Diskussion der durchgeführten Kristallisationsexperimente beginnt daher mit einer Übersicht dieser bereits bekannten Systeme, deren Synthesebedingungen vergleichend in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind.

Bereits bekannte und strukturell verwandte MOFs

Bisher sind Kristallstrukturen von *pillared-layer* MOFs auf Basis von Cu(II), Terephthalsäure und den eingangs in Abbildung 5.2 gezeigten *pillar*-Präkursoren der dp-Serie in der *Cambridge Structural Database* (CSD) nicht enthalten. In der Datenbank finden sich aber Kristallstrukturen strukturell eng verwandter *pillared-layer* MOFs, z.B. mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) oder 4,4'-Bipyridin (bipy) als *pillar*-Liganden.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, besteht nicht nur die Möglichkeit zur Bildung Cu(II)-basierter *paddlewheel*-MOFs, sondern auch andere Schwermetallkationen, wie insbesondere Zn(II), können das *paddlewheel*-Motiv ausbilden.^[49] Tabelle 5.1 enthält daher neben den bereits erwähnten, Cu(II)-basierten Strukturen auch einige Zn(II)-basierte MOFs. Diese enthalten neben dabco und bipy auch die im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchten Liganden dp-Ph **1**, dp-naph **4**, dp-anth **5**, dp-ta **6**, dp-F **9** und dp-btd **11**. Zusätzlich kann nicht nur Terephthalsäure (H₂bdc) zur Bildung dieses Strukturmotivs genutzt werden, sondern auch andere, kleine aromatische Dicarbonsäuren vergleichbarer Geometrie. Tabelle 5.1 enthält daher neben MOFs auf Basis von Terephthalsäure auch Strukturen, in denen 1,4-Naphthalindicarbonsäure (1,4-H₂ndc), 2,6-Naphthalindicarbonsäure (2,6-H₂ndc) oder [1,1'-Biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure (H₂bpdc) als *linker* fungieren.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, handelt es sich nicht bei allen aufgelisteten Strukturen um Koordinationspolymere mit dem gewünschten grundsätzlichen Aufbau, sondern es sind auch MOFs mit anderen Stöchiometrien als der klassischen M₂L₂P-Zusammensetzung enthalten. Neben der Möglichkeit zur Bildung von M-L oder M-P-basierten Nebenprodukten (siehe Kapitel 3 und Tabelle 5.1, Eintrag 11) besteht daher also prinzipiell auch die Möglichkeit, dass sich M_xL_yP_z-MOFs mit unerwünschter stöchiometrischer Zusammensetzung als Nebenprodukte bilden können (siehe z.B. Tabelle 5.1, Einträge 7, 9, 12).

Tabelle 5.1 – Übersicht über literaturbekannte Syntheserouten für *pillared-layer* MOFs auf Basis von M = Cu(II) oder Zn(II), sowie L = Terephthalsäure (H₂bdc), Naphthalindicarbonsäure (H₂ndc) oder [1,1'-Biphenyl]-4,4'-dicarbonsäure (H₂bpdc). Ebenfalls enthalten ist eine Auswahl möglicher Nebenprodukte, deren Stöchiometrien von der gewünschten M₂L₂P-Stöchiometrie abweicht.

Nr.	MOF	M(II)-Salz	linker	pillar	Lösungsmittel & Additive	Temperatur Zeit	M ₂ L ₂ P- Typ?	Quelle
1	Cu ₂ (bdc) ₂ (bipy)	Cu(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	Na ₂ bdc	bipy	EtOH/H ₂ O (Gradient)	40 °C, 14 d	ja ^a	[47]
2	Zn ₂ (bdc) ₂ (bipy) · (DMF) ₂ (H ₂ O)	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	bipy	DMF/EtOH (1:1)	90 °C, 24 h	ja ^a	[260]
3	Cu ₂ (bdc) ₂ (dabco)	Cu(HCCOO) ₂ · 4 H ₂ O	H ₂ bdc	dabco	1. MeOH + HCOOH, 2. Toluol/MeOH (1:1)	140 °C, 12 h	ja ^b	[206]
4	Zn ₂ (bdc) ₂ (dabco) · 4 DMF · 0.5 H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dabco	DMF	120 °C, 2 d	ja ^b	[261]
5	Cu ₂ (1,4-ndc) ₂ (dabco)	Cu(HCCOO) ₂ · 4 H ₂ O	1,4-H ₂ ndc	dabco	1. MeOH + HCOOH, 2. Toluol/MeOH (1:1)	140 °C, 12 h	ja ^b	[206]
6	Zn ₂ (bdc) ₂ (dp-Ph) · 2 DMF · 0.5 H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dp-Ph	DMF	30 min, 115 °C, MW	ja ^a	[254]
7	Zn(bdc)(dp-naph)	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dp-naph	EtOH/H ₂ O (2:1)	140 °C, 72 h	nein	[262]
8	Zn ₂ (1,4-ndc) ₂ (dp-naph)	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1,4-H ₂ ndc	dp-naph	MeCN/2-Propropanol/ H ₂ O (2:1:1)	160 °C, 3 d	ja ^a	[263]
9	Zn ₃ (bdc) ₃ (dp-anth) · 2 DMF	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dp-anth	DMF	70 °C, 5 d	nein	[264]
10	Zn ₂ (2,6-ndc) ₂ (dp-anth) · 3 DMF	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	2,6-H ₂ ndc	dp-anth	DMF	95 °C, 4 d	ja ^a	[264]
11	Cu(dp-anth)(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	–	dp-anth	MeOH + Benzol	RT, 2 d	nein	[265]
12	Zn ₂ (bdc)(dp-ta)(dmf) ₂ (NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dp-ta	DMF	85 °C, 24 h	nein	[266]
13	Zn ₂ (bdc) ₂ (dp-ta) · 2 DMF · 3 H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dp-ta	DMF	95 °C, 3 d	ja ^a	[267]
14	Zn ₂ (2,6-ndc) ₂ (dp-ta) · n DMF	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	2,6-H ₂ ndc	dp-ta	DMF	100 °C, 2 d	ja ^a	[268]
15	Zn ₂ (bpdc) ₂ (dp-ta) · DMF	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bpdc	dp-ta	DMF/EtOH (1:1)	80 °C, 24 h	ja ^c	[269]
16	Zn ₂ (bdc) ₂ (dp-F) · 2.5 DMF · 0.5 H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dp-F	DMF	115 °C, 48 h	ja ^a	[254]
17	Zn ₂ (bdc) ₂ (dp-btd) · 0.5 (H ₂ O) · (dp-btd)	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ bdc	dp-btd	H ₂ O/DMF (3:1)	100 °C, 3 d	ja ^a	[270]
18	Zn ₂ (1,4-ndc) ₂ (dp-btd) · 0.5 MeOH · H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1,4-H ₂ ndc	dp-btd	MeOH	120 °C, 48 h	ja ^a	[271]

^a interpenetriert ^b nicht interpenetriert ^c mehrfach interpenetriert

Gemeinsam ist den meisten Syntheserouten die Verwendung erhöhter Temperaturen (70 – 160 °C) über einen Zeitraum von üblicherweise 1 – 3 d. Das am häufigsten eingesetzte Lösungsmittel ist dabei DMF, das entweder als alleiniges Lösungsmittel oder aber in Mischungen, z.B. mit Wasser oder Alkoholen, eingesetzt wird. Alle der aufgelisteten M_2L_2P -MOFs mit längeren *pillars* (bipy und *pillars* aus der dp-Serie) zeichnen sich außerdem durch Interpenetration (siehe Abschnitt 2.2.3) aus.

Übertragung der Reaktionsbedingungen und erhaltene Einkristalle

Auf Grundlage dieser bereits in der Literatur bekannten Kristallstrukturen und den jeweils angewendeten Synthesebedingungen sollte eine einschrittige Syntheseroute zur Darstellung von $Cu_2(bdc)_2(P)$ -MOFs entwickelt werden, bei denen P den in Abbildung 5.2 gezeigten und zuvor hergestellten *pillar*-Liganden entspricht. Aus den in Kapitel 3 diskutierten Voruntersuchungen zu Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymeren, den möglichen Nebenprodukten beim Versuch der Synthese von $Cu_2(bdc)_2(P)$ -*pillared-layer* MOFs, sind außerdem bereits einige Informationen über den möglichen Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen auf die Bildung der unterschiedlichen, möglichen Koordinationsumgebungen bekannt. Das in der Literatur üblicherweise für die Darstellung von M_2L_2P -MOFs eingesetzte Lösungsmittel DMF erwies sich im Kontext der CuTCPs beispielsweise aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen als *paddlewheel*-stabilisierend. Im Kontext der Synthese von M_2L_2P -Typ MOFs könnte sich dies wie folgt auswirken:

- Die *paddlewheel*-stabilisierende Wirkung könnte sich positiv auf die Bildung von *paddlewheel*-Typ MOFs auswirken, da die Verwendung von DMF die Bildung des auch in MOFs vom M_2L_2P -Typ zentral vorhandenen *paddlewheel*-Motivs fördert und so die Bildung unerwünschter Koordinationspolymere mit anderen Koordinationsumgebungen unterdrücken könnte.
- Die stabilisierende Wirkung könnte aber auch den gegenteiligen Effekt verursachen und aufgrund der möglicherweise bevorzugten Koordination des DMFs an die apikale Position des *paddlewheel*-Motivs diese Bindungsstelle für den in Konkurrenz stehenden *pillar*-Liganden blockieren und so die Bildung des gewünschten $Cu_2(bdc)_2(P)$ -MOFs unterdrücken.

Auf Grundlage dieser Überlegungen wurde für die Versuche zur Synthese von M_2L_2P -Einkristallen neben dem aus der Literatur abgeleiteten DMF zusätzlich auch DMA als potentiell geeignetes Lösungsmittel erwogen. Beide Lösungsmittel sind außerdem gut geeignet, um sowohl das anorganische Kupfer(II)-Salz, als auch die organischen Liganden in Lösung zu bringen. Die entsprechend von Gies^[272] durchgeführten Versuchen zur Darstellung von $Cu_2(bdc)_2(dp-btd)$ unter Verwendung von DMF oder DMA führten nicht zum Erhalt phasenreiner Produkte oder für die Kristallstrukturlösung geeigneter einkristalliner Proben. Lediglich durch Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung konnten durch solvothermale Synthese geeignete Einkristalle

erhalten und die Struktur von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ **GUF-1** gelöst werden (für einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur siehe Abbildung 5.3.). Bei dem untersuchten Einkristall handelte es sich um einen repräsentativen Einkristall, das heißt, dass das auf Grundlage der Kristallstruktur berechnete Diffraktogramm mit dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm der restlichen Probe übereinstimmt und daher davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem hergestellten Produkt um phasenreines $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ handelte.

Eine Übertragung der für die Herstellung von **GUF-1** optimalen Synthesebedingungen (siehe Tabelle 5.2) auf die *pillars* dp-pda **7** und dp-Ph **1** lieferte in Experimenten von Gies^[272] und Krause^[240] Einkristalle von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-pda})$ **GUF-2** und $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-ph})$ **GUF-3**. Beide erhaltenen Einkristalle waren allerdings nicht repräsentativ für die Gesamtheit des jeweils erhaltenen Feststoffs. Auch weitere Optimierungsversuche, z.B. durch Variation der Lösungsmittelmischungen schlugen fehl, sodass sowohl **GUF-2** als auch **GUF-3** abschließend nicht als phasenreine Produkte erhalten werden konnten.

Tabelle 5.2 – Übersicht über die Reaktionsbedingungen, die zur Synthese der *pillared-layer* MOFs **GUF-1**, **GUF-2**, **GUF-3** und **GUF-4** angewendet wurden.

Produkt	Lösungsmittelmischung	repräsentativ?
GUF-1: $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$	$\text{H}_2\text{O} : \text{DMA} (3:1)$	ja
GUF-2: $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-pda})$	$\text{H}_2\text{O} : \text{DMA} (3:1)$	nein
GUF-3: $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-ph})$	$\text{H}_2\text{O} : \text{DMA} (3:1)$	nein
GUF-4: $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-CN})$	$\text{H}_2\text{O} : \text{Methanol} (3:1)$	ja

Der ebenfalls im Rahmen des vorliegenden Projekts mehrfach versuchte Einbau der *pillars* dp-F **9**, dp-ta **6**, dp-Me **2** und dp-phth **8** lieferte jeweils keinerlei Einkristalle. Die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Pulver ließ in vielen Fällen außerdem auf die Entstehung von Produktgemischen schließen, sodass die $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{P})$ -MOFs mit diesen *pillar*-Liganden nicht erhalten werden konnten. Das vermutete Vorliegen von Produktmischungen in Kombination mit dem üblicherweise geringen Kristallinitätsgrad erlaubte zudem keine Ableitung von Strukturmodellen auf Grundlage der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme.

Ebenfalls nicht erfolgreich war der Versuch der Synthese von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-CN})$ unter Verwendung der für die zuvor diskutierten Systeme gefundenen, günstigen Lösungsmittelmischung von DMA mit Wasser. Wie in Tabelle 5.2 vergleichend gegenübergestellt ist, konnten allerdings unter Verwendung einer Mischung aus Methanol und Wasser Einkristalle von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-CN})$ **GUF-4** erhalten werden, die sich für die Strukturlösung eigneten und zudem repräsentativ für die komplette Probe waren.

Eine Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf den Einbau anderer *pillar*-Liganden war nicht erfolgreich, sodass im Rahmen dieses Projekts in Zusammenarbeit mit Gies^[272] und Krause^[240] abschließend vier neue M_2L_2P -Koordinationspolymere hergestellt werden konnten. Ein Vergleich der jeweils erhaltenen Kristallstrukturen (vereinfachte Darstellung) sowie der jeweiligen auf Grundlage der Kristallstrukturen berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme kann der Gegenüberstellung in Abbildung 5.3 entnommen werden.

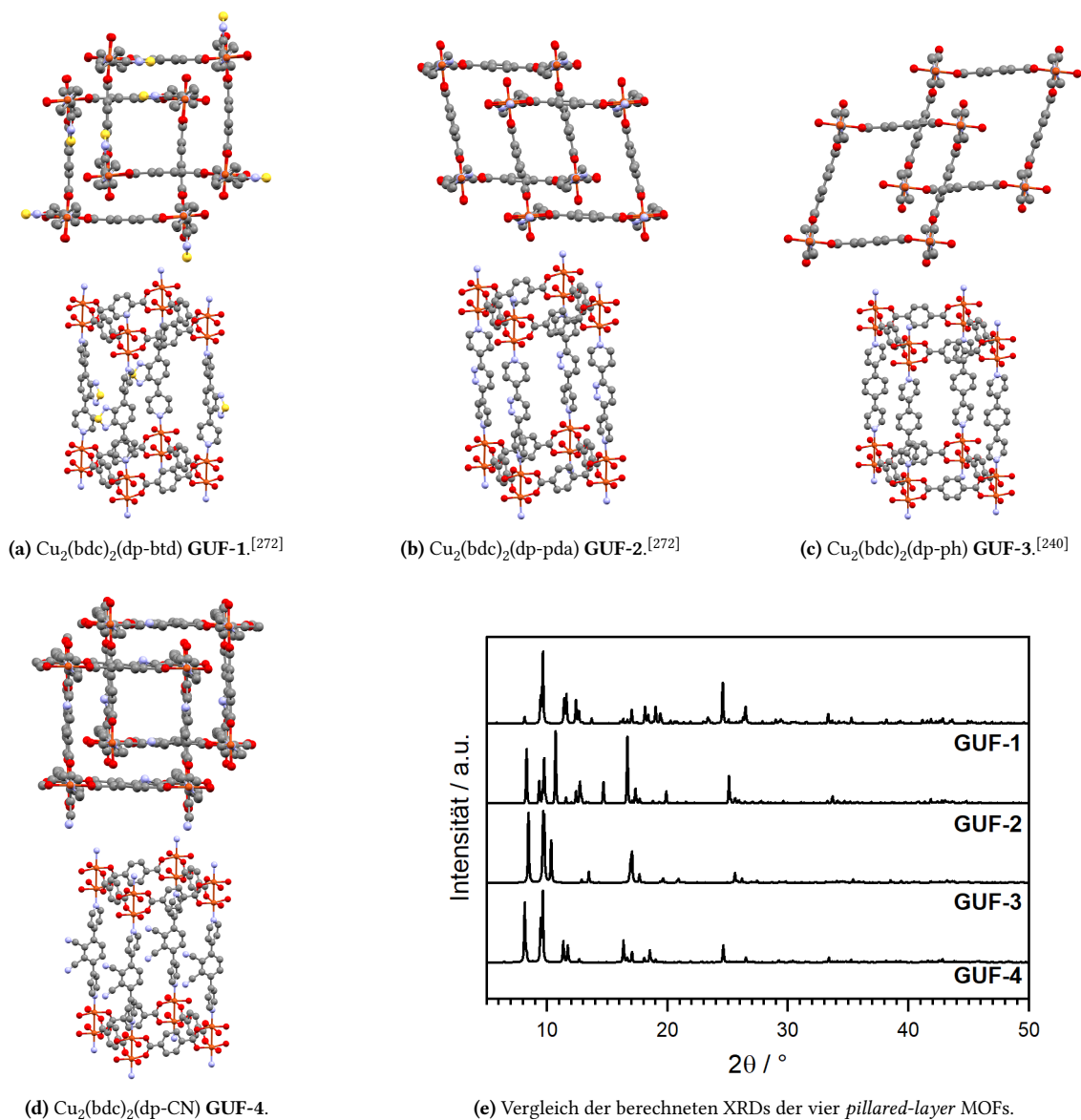


Abbildung 5.3 – Übersicht über die im Rahmen dieses Projekts erhaltenen Kristallstrukturen und berechneten XRDs von *pillared-layer* MOFs aus Cu(II), Terephthalsäure und den zuvor hergestellten *pillar*-Präkursoren dp-btd **11**, dp-pda **7**, dp-Ph **1** und dp-CN **10**. Farbcode: orange = Kupfer-, rot = Sauerstoff-, hellblau = Stickstoff-, grau = Kohlenstoff- und gelb = Schwefelatome. Der Übersichtlichkeit halber sind Wasserstoffatome und in den Poren der Netzwerke befindliche *pillars* und Lösungsmittelmoleküle ausgeblendet.

Ein Vergleich der in Abbildung 5.3 gegenübergestellten Kristallstrukturen lässt feststellen, dass es sich bei allen vier Produkten um Koordinationspolymere vom M_2L_2P -Typ handelt, in dem $Cu(bdc)$ -*paddlewheel*-Schichten durch die *pillar*-Liganden miteinander verknüpft sind. Der Aufbau bzw. die Geometrie der *paddlewheel*-Schichten unterscheidet sich jedoch untereinander. So sind in **GUF-1** und **GUF-4** die Winkel zwischen benachbarten Terephthalatliganden an einem *paddlewheel*-Cluster mit 88° und 92° in etwa rechtwinklig, was in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Koordinationspolymeren $Cu_2(bdc)_2(dabco)$ ^[206] und $Cu_2(bdc)_2(bipy)$ ^[47] ist. Im Gegensatz hierzu sind die Schichten in **GUF-2** und **GUF-3** verzerrt, sodass die Winkel mit Werten von 80° und 100° (**GUF-2**) bzw. 75° und 105° (**GUF-3**) stark von den zuvor diskutierten Systemen abweichen. Diese Unterschiede in der Geometrie innerhalb der $Cu(bdc)$ -Schichten der einzelnen Kristallstrukturen lassen sich vermutlich unter anderem auf die Abweichungen in Art, Position und Menge der in den Poren befindlichen Lösungsmittel- und *pillar*-Moleküle zurückführen. Auch der sterische Anspruch der *pillar*-Liganden selbst sowie die π -stacking und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bestandteilen des Kristallgitters beeinflussen Packung und Geometrie. Für eine nähere Diskussion der strukturbestimmenden Wechselwirkungen sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Gies^[171] verwiesen. Wie Abbildung 5.3a – d entnommen werden kann, ist das erwartungsgemäße Auftreten von Interpenetration dagegen allen vier Kristallstrukturen gemeinsam.

Die in Abbildung 5.3e gezeigte Gegenüberstellung zeigt große Gemeinsamkeiten in den Reflexpositionen der berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme der vier Koordinationspolymere. Die relativen Reflexintensitäten unterscheiden sich aber zum Teil deutlich voneinander, was auf die zuvor diskutierten Unterschiede in den jeweiligen Kristallstrukturen zurückzuführen ist. Dies führt dazu, dass selbst bei Kenntnis mehrerer Röntgenpulverdiffraktogramme strukturell verwandter CPs die Identifikation eines neuen Koordinationspolymers alleine auf Grundlage seines PXRDs nicht möglich ist und nach wie vor den Erhalt für die Strukturlösung geeigneter Einkristalle oder Pulver voraussetzt.

Synthese von *pillared-layer* MOFs durch *pillar*-Insertion oder Lösungsmittel-assistierten Ligandenaustausch

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Schwierigkeiten bei der Übertragung der für ein System optimalen Synthesebedingungen auf die Bildung anderer phasenreiner und repräsentativer Koordinationspolymere unterstreicht die Notwendigkeit der Optimierung der Synthesebedingungen für jedes einzelne System. Da die jeweiligen Einflussfaktoren der einzelnen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelmischungen nicht abschließend geklärt sind, ist eine allgemein gültige Voraussage der idealen Synthesebedingungen nicht möglich. Hinzu kommt, dass sich für die Kristallstrukturlösung geeignete Einkristalle nicht reproduzierbar erhalten ließen, das heißt, bei Wiederholung eines erfolgreichen Ansatzes wurde zwar ein kristallines

Pulver, aber keine Einkristalle erhalten, was die Optimierung der Synthesebedingungen weiter erschwerte.

Da aus Kapitel 3 bereits einiges über den Einfluss von Lösungsmitteln auf die verwandten Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere bekannt war, sollte versucht werden, $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{P})$ -MOFs durch die *pillar*-Insertionsmethode^[273,274] herzustellen. Gemäß Abbildung 5.4a wird dabei in einem zweischrittigen Syntheseablauf zunächst ein ML-Typ MOF gebildet, der anschließend bei erhöhten Temperaturen mit einer Lösung des *pillars* P in Kontakt gebracht wird. Durch Aufweitung des Netzwerks bzw. durch Austausch des in apikaler Position koordinierenden DMFs mit dem *pillar*-Liganden soll dann der *pillared-layer* MOF erhalten werden.

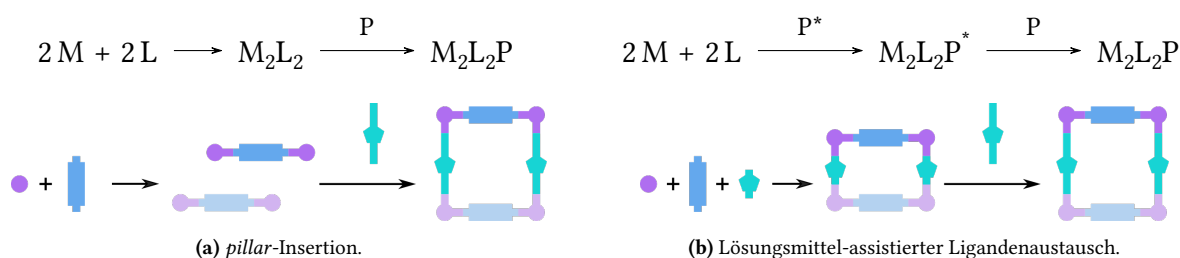


Abbildung 5.4 – Schematische Darstellung der zweischrittigen Darstellung von *pillared-layer* MOFs durch post-synthetische Modifikationen wie a) *pillar*-Insertion und b) Lösungsmittel-assistierten Ligandenaustausch.

Eine alternative Methode stellt der, in Abbildung 5.4b schematisch dargestellte, Lösungsmittel-assistierte Ligandenaustausch (*solvent-assisted ligand exchange*, SALE)^[275–278] dar. Hierbei wird zunächst ein einfach und phasenrein herstellbares Koordinationspolymer mit gewünschter Geometrie erzeugt und anschließend einer der Liganden, im gezeigten Fall der *pillar*-Ligand, ausgetauscht. Für dieses Verfahren könnten beispielsweise im ersten Schritt $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ oder $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bipy})$ hergestellt und diese im zweiten Schritt mit einer Lösung aus den gewünschten *pillar*-Liganden aus der dp-Serie behandelt werden. In der Literatur sind bereits Beispiele bekannt, in denen mit dem SALE-Ansatz über den klassischen, einschrittigen Syntheseweg unzugängliche Produkte erschlossen werden konnten.^[276] Auch zur Vermeidung interpenetrierter Strukturen,^[275] wie sie bisher beim Einsatz von *pillars* der dp-Serie stets erhalten wurden, könnte diese Strategie genutzt werden.

Im Rahmen des Projekts und auf Grundlage der Erkenntnisse über die Stabilitäten und möglichen Phasenumwandlungsreaktionen der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere unter dem Einfluss verschiedener Lösungsmittel wurde zunächst die Synthese durch die *pillar*-Insertionsmethode näher untersucht. Als Modellsystem für diese Voruntersuchungen, deren Ergebnisse exemplarisch in Abbildung 5.5 dargestellt sind, wurde $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ **GUF-1** ausgewählt.

Als Edukt für die *pillar*-Insertionsexperimente zur Darstellung von **GUF-1** wurde $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$, das bereits das $\text{Cu}(\text{II})$ -*paddlewheel*-Motiv enthält, ausgewählt. Eine Diskussion der möglichen

Synthesen dieses Materials, sowie seiner Stabilität ist Kapitel 3 zu entnehmen. In Anlehnung an die in Tabelle 5.2 zusammengefassten Reaktionsbedingungen zur einschrittigen Darstellung von **GUF-1** aus den Edukten wurden $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ und dp-btd entsprechend in einer 1:3 Mischung aus DMA und H_2O erhitzt. Wie Abbildung 5.5 entnommen werden kann, bildete sich in dieser Reaktion neben dem gewünschten Produkt $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ **GUF-1** auch $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$. Die Bildung dieses Nebenprodukts unter den genannten Reaktionsbedingungen ist wenig überraschend, da $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$, wie bereits in Kapitel 3 ausführlich dargelegt wurde, stets als Produkt der irreversiblen, wasserinduzierten Phasenumwandlung von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ auftritt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konkurrieren also die *pillar*-Insertionsreaktion und der wasserinduzierte Zerfall des *paddlewheel*-Motivs miteinander.

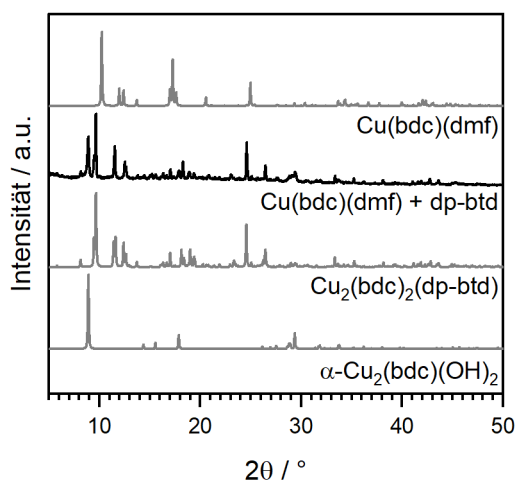


Abbildung 5.5 – Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms der Darstellung von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ **GUF-1** durch *pillar*-Insertion von dp-btd in $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ (schwarz) mit berechneten Diffraktogrammen (grau) von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$, $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ und $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$.

Neben den bereits beschriebenen Experimenten in einer Mischung aus DMA und H_2O wurden auch analoge Kontrollexperimente in reinem DMF und reinem DMA durchgeführt. Beim Erhitzen von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ in DMF bzw. DMA in Anwesenheit von dp-btd **11** konnte in beiden Fällen keine *pillar*-Insertion beobachtet werden. Wurde DMA verwendet, kam es zur unvollständigen Zersetzung des als Edukt eingesetzten $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$, unter Einsatz von DMF dagegen ließ sich keine Reaktion beobachten. Diese Kontrollexperimente legen nahe, dass zur erfolgreichen *pillar*-Insertion die Zugabe signifikanter Mengen H_2O zur Reaktionsmischung entscheidend ist. Da neben Wasser keine weiteren Zusätze untersucht wurden, kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass auch andere Additive einen positiven Einfluss auf die Bildung von $\text{M}_2\text{L}_2\text{P}$ -Typ MOFs durch *pillar*-Insertion haben.

Für die Bildung der MOFs aus der GUF-Serie scheint Wasser als Co-Lösungsmittel bzw. Additiv in der Reaktionsmischung sowohl bei der Synthese aus den Präkursoren $\text{Cu}(\text{II})$ -Salz,

H₂bdc und *pillar*, als auch bei der *pillar*-Insertion in Cu(bdc)(dmf) eine wichtige Rolle zu spielen. Dies steht im Gegensatz zu den zahlreichen, in der Literatur berichteten, verwandten Systemen (siehe Tabelle 5.1), deren Synthesen größtenteils ohne den Zusatz von Wasser auskommen. Zusätzlich ist der positive Einfluss des Wassers überraschend, da, wie bereits in Kapitel 3 näher diskutiert, Cu₂-*paddlewheel*-haltige Koordinationsverbindungen im Allgemeinen und Cu₂(bdc)₂(dabco)^[174,279,280] im Speziellen in der Literatur als wasserinstabil beschrieben wurden.

Wie in Abbildung 5.5 gezeigt, führt die Verwendung von Wasser in der Reaktionsmischung zwar zur Bildung des gewünschten Produkts, aber auch zur Entstehung eines Nebenprodukts durch die in Konkurrenz stattfindende, wasserinduzierte Phasenumwandlung von Cu(bdc)(dmf). Die *pillar*-Insertion in Anwesenheit von H₂O ist somit zwar grundsätzlich möglich, diese Synthesebedingungen für den Erhalt phasenreiner M₂L₂P-MOFs aber nicht ideal. Im Anschluss an diese ersten Vorexperimente wurde die *pillar*-Insertion von Gies^[171] in Zusammenarbeit mit Jochmann^[191] und Krause^[192] weiter untersucht. In diesen Experimenten wurde zunächst die Darstellung der literaturbekannten Modellsysteme Cu₂(bdc)₂(dabco) und Cu₂(bdc)₂(bipy) unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel mit unterschiedlichen koordinierenden oder nicht koordinierenden Eigenschaften, wie DCM, Aceton oder 2-Propanol, angestrebt. Die für diese Systeme günstigsten Reaktionsbedingungen sollten dann auf ihre Anwendbarkeit für die Synthese der GUFs durch *pillar*-Insertion untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Experimente sind den jeweiligen Arbeiten^[171,191,192] zu entnehmen.

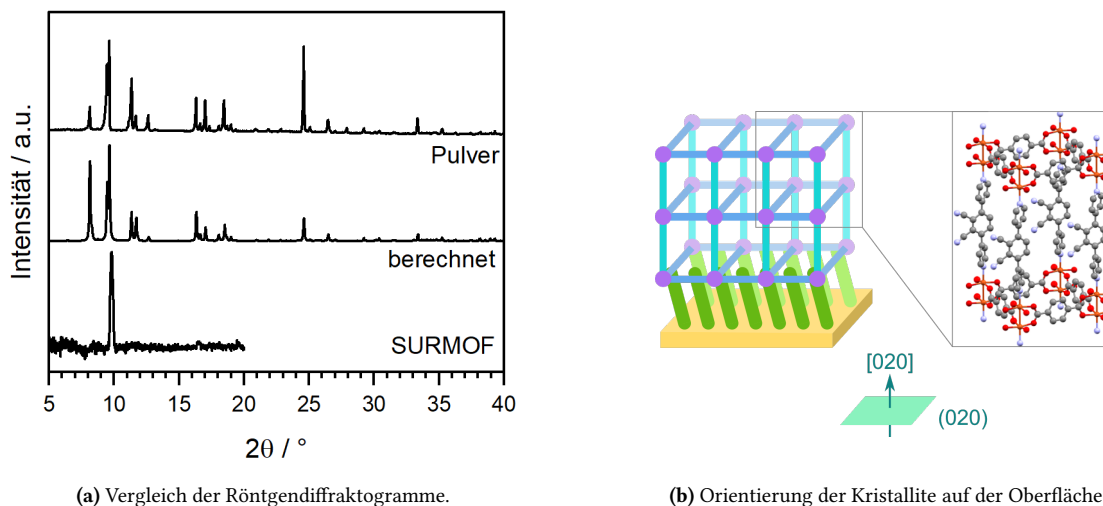
5.2.3 Abscheidung auf Oberflächen und erste Vorexperimente zur Sensorik

Parallel zu den bereits zuvor beschriebenen Untersuchungen zur Kristallisation der *pillared-layer* MOFs bzw. zur Optimierung ihrer phasenreinen Synthese durch Anwendung der *pillar*-Insertionsmethode, wurden Experimente zur Abscheidung von GUF-1 – GUF-4 auf Oberflächen und zum Einsatz der erhaltenen SURMOFs in der Sensorik durchgeführt. Die entsprechenden Experimente wurden von Kooperationspartnern durchgeführt und werden daher an dieser Stelle nur kurz zusammengefasst. Eine detailliertere Diskussion ist den entsprechenden Arbeiten^[171,272,281,282] zu entnehmen.

Herstellung dünner, oberflächengebundener Schichten aus GUF-1 – GUF-4

Das Aufwachsen dünner Schichten aus GUF-1 – GUF-4 auf PPP1- oder MTCA-funktionalisierten Gold-Oberflächen erfolgte mithilfe der *Layer-by-Layer*-Methode. Durch Variation der Reaktionsparameter wie den eingesetzten Lösungsmitteln, der Konzentration der Präkursorlösungen, der Abscheidungstemperatur, Zyklenzahl, Reihenfolge der Abscheidungsschritte und

der eingesetzten Edukte konnte *Gies*^[171,272] unter anderem Form, Größe und Orientierung der Kristallite sowie den Bedeckungsgrad der Oberfläche beeinflussen. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang der Einfluss des Anions des eingesetzten Kupfer(II)-Salzes auf die Eigenschaften des erhaltenen Produkts.



(a) Vergleich der Röntgendiffraktogramme.

(b) Orientierung der Kristallite auf der Oberfläche.

Abbildung 5.6 – a) Vergleich der Diffraktogramme von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-CN})$ **GUF-4**. Gezeigt sind ein gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm, das auf Grundlage der Kristallstruktur berechnet und das SXRD der auf der Oberfläche abgeschiedenen, dünnen Schicht. b) Schematische Darstellung der Orientierung der Kristallite auf der Oberfläche auf Basis des in a) gezeigten SXRD.

Abbildung 5.6a zeigt exemplarisch den Vergleich der gemessenen und berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme mit dem XRD einer auf einer Gold-Oberfläche abgeschiedenen, dünnen Schicht aus $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-CN})$ **GUF-4**. Aus dem besonders stark ausgeprägten (020)-Reflex bei $2\theta = 9,6^\circ$ in Kombination mit der Abwesenheit anderer Reflexe im SXRD kann die starke Vorzugsorientierung der Probe (vgl. Abschnitt 2.3.4) und damit die in Abbildung 5.6b schematisch gezeigte Orientierung der Kristallite auf der Oberfläche abgeleitet werden. Es kann aus den analytischen Daten also auf die erfolgreiche Abscheidung des Koordinationspolymers in der gewünschten Orientierung geschlossen werden. Allerdings kann das Vorliegen einer interpenetrierten Struktur nicht ausgeschlossen werden, da das Röntgenpulverdiffraktogramm des analogen, nicht interpenetrierten Kristallgitters unbekannt ist und daher für den Vergleich nicht vorliegt.

Einsatz von $\text{M}_2\text{L}_2\text{P}$ -MOFs in der Sensorik

Parallel zur zuvor beschriebenen weiteren Optimierung der Synthesebedingungen wurde die Eignung der erhaltenen $\text{M}_2\text{L}_2\text{P}$ -MOFs für den Einsatz in der Sensorik exemplarisch unter anderem am Beispiel von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ **GUF-1** untersucht. Von *Hanefeld*^[281] wurde hierfür die dielektrische Spektroskopie angewendet. In einer extra angefertigten Kammer wurde der von *Gies* abgeschiedene SURMOF aus **GUF-1** oder **GUF-4** mit gasförmigen Analyten wie

Wasser, Ethanol oder Aceton in Kontakt gebracht. Parallel dazu wurden die Sensoreigenschaften von **GUF-1** auch mithilfe einer Kelvin-Sonde untersucht. Hierbei wurde von *Pejić*^[282] unter Betreuung durch *Gies* die Veränderung der Austrittsarbeit eines SURMOF-beschichteten Substrats bei Kontakt mit gasförmigen Analyten wie *n*-Pentan, Aceton oder Ethanol gemessen.

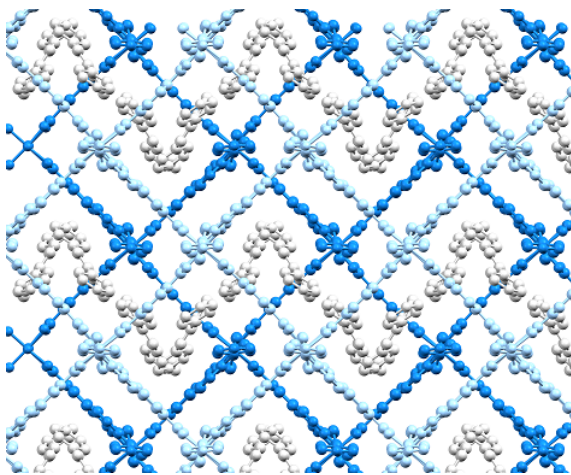
In beiden Messverfahren wiesen die jeweils untersuchten Proben lediglich geringe Signalintensitäten bzw. schwache Reaktionen auf die Dosierung der Analyten auf. Diese könnten beispielsweise auf das Vorliegen interpenetrierteter Strukturen bzw. auf bereits durch das Lösungsmittel aus der Synthese besetzte Poren und damit einhergehend einer deutlich geringeren aktiven Oberfläche zurückzuführen sein. Außerdem sind bei beiden verwendeten Messaufbauten weitere Optimierungen vorzunehmen. Weitere Details zu den Experimenten und Auswertungen sind den jeweiligen Arbeiten^[281,282] zu entnehmen.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

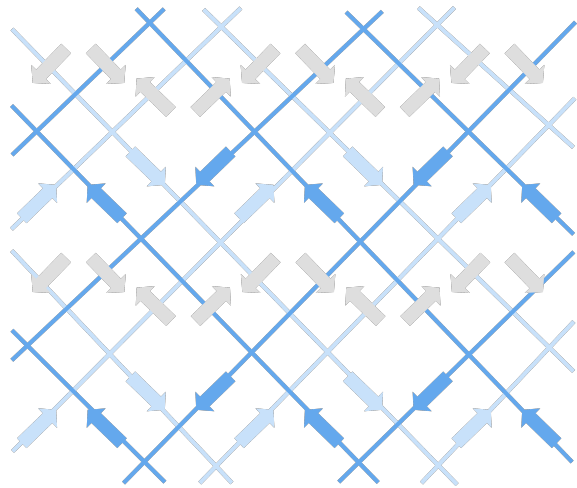
Im Rahmen dieses Projekts wurden zunächst insgesamt dreizehn *pillar*-Präkursoren mit und ohne Dipolmoment hergestellt. Im zweiten Schritt wurden diese auf ihren Einbau in *pillared-layer* MOFs der allgemeinen Stöchiometrie M_2L_2P bzw. $Cu_2(bdc)_2(P)$ hin untersucht. Hierbei konnten durch solvothermale Synthese Einkristalle von insgesamt vier verschiedenen Koordinationspolymeren des M_2L_2P -Typs erhalten werden. In zwei Fällen waren die Einkristalle für die gesamte Probe repräsentativ, in den beiden anderen Fällen konnten keine phasenreinen Produkte, sondern stets Mischungen mehrerer Produkte erhalten werden.

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen von einem Koordinationspolymer auf das nächste gestaltete sich grundsätzlich schwierig, sodass für jeden neuen *pillar* eine erneute Optimierung der Reaktionsbedingungen nötig war. Als alternative Synthesestrategie wurde daher die *pillar*-Insertion in ein bereits zuvor hergestelltes Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymer bzw. der Lösungsmittel-assistierte Ligandenaustausch in ersten Vorexperimenten untersucht. Alle angewendeten Synthesestrategien führten, wie Abbildung 5.7a beispielhaft zeigt, zu interpenetrierten Kristallstrukturen, in denen die Poren durch Lösungsmittelmoleküle oder überzählige *pillar*-Präkursoren besetzt sind.

Mit den bisher erhaltenen M_2L_2P -MOFs wurden abschließend Untersuchungen zur Abscheidung auf Oberflächen und mit den erhaltenen SURMOFs erste Vorexperimente zum Einsatz in der Sensorik mit unterschiedlichen Methoden zur Signalübermittlung getestet. Die untersuchten Koordinationspolymere zeigten in diesen Experimenten lediglich geringe Signalintensitäten. Dies könnte auf die bereits angesprochene Interpenetration der Netzwerke zurückzuführen sein. Wie in Abbildung 5.7b am Beispiel von **GUF-1** schematisch dargestellt ist, sind die Dipolmomente der *pillar*-Präkursoren im Kristallgitter, der Erwartung entsprechend, paarweise einander entgegengesetzt ausgerichtet. Durch die enge Packung im Kristall



(a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von GUF-1.



(b) Richtungen und relative Anordnungen der Dipolmomente.

Abbildung 5.7 – Übersicht über die Richtungen und relativen Anordnungen der Dipolmomente der dp-btd-*pillar*-Liganden in der Kristallstruktur von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-btd})$ GUF-1. In hell- bzw. dunkelblau sind die beiden interpenetrierten Kristallgitter und Dipolmomente der jeweils dazugehörigen *pillar*-Liganden dargestellt. Nicht zu den Netzwerken gehörige *pillar*-Liganden in den Poren und ihre Dipolmomente sind in hellgrau gezeigt.

und die zusätzlichen, unkoordinierten *pillar*-Präkursoren in den Poren des Kristallgitters ist davon auszugehen, dass eine Ausrichtung der Dipolmomente in Abhängigkeit eines extern angelegten, elektrischen Feldes aufgrund der sterischen Hinderung nicht möglich ist. Sollen die *pillared-layer* MOFs aus der $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{P})$ -Serie trotzdem für die Sensorik eingesetzt werden, so sollten daher andere Wege zur Signalübermittlung in Betracht gezogen werden, bzw. die Synthese der SURMOFs insbesondere hinsichtlich der Vermeidung von Interpenetration weiter optimiert werden.

5.4 Eigene Anteile am Projekt

- Planung und Durchführung bzw. Beaufsichtigung der Synthese der Zielverbindungen dp-Ph, dp-Me, dp-Et, dp-ta, dp-pda, dp-phth, dp-CN, dp-btd, dp-NH₂ und dp-NO₂.
- Vollständige Charakterisierung aller unbekanntnen Verbindungen inkl. Zwischenstufen (mittels NMR (¹H, ¹³C, HSQC, HMBC), HRMS, ATR-IR, Schmelzpunkt).
- Durchführung der Versuche zur Synthese der *pillared-layer* MOFs durch solvothermale Synthese, inkl. Darstellung von $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-CN})$ -Einkristallen.
- Durchführung erster Vorexperimente zur Synthese der *pillared-layer* MOFs mittels *pillar*-Insertion.

6 Projekt 4: Die 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe als *in situ* abspaltbare Schutzgruppe zur Abscheidung selbstanordnender Terphenylthiolat-Monolagen

6.1 Einleitung und Motivation

Selbstanordnende Monolagen aus Oligophenylthiolaten oder verwandten Strukturen auf Gold-Oberflächen sind in der Literatur bereits vielfach zur Beeinflussung der Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften des Substrats eingesetzt worden. Aufgrund ihrer, im Vergleich mit aliphatischen Systemen, deutlich besseren elektrischen Leitfähigkeit, sind SAMs aus Präkursoren mit aromatischem Rückgrat insbesondere für Anwendungen im Bereich der organischen Elektronik von Interesse.^[127,283–285] Zur Beeinflussung der Substrateigenschaften eignen sich, wie in Abschnitt 2.3.8 erläutert, Monolagen aus Molekülen, die ein Dipolmoment senkrecht zur Substratoberfläche aufweisen. Das Dipolmoment kann dabei einerseits durch das Anbringen einer dipolaren bzw. polarisierenden Kopfgruppe (z.B. $-\text{CN}$ oder $-\text{NH}_2$)^[286,287] erzeugt werden. Alternativ kann das Dipolmoment auch in das Rückgrat des Moleküls eingebettet sein, z.B. durch Aufbau des Rückgrats aus Pyrimidyl-Einheiten^[286,288] (siehe Abbildung 6.1a).

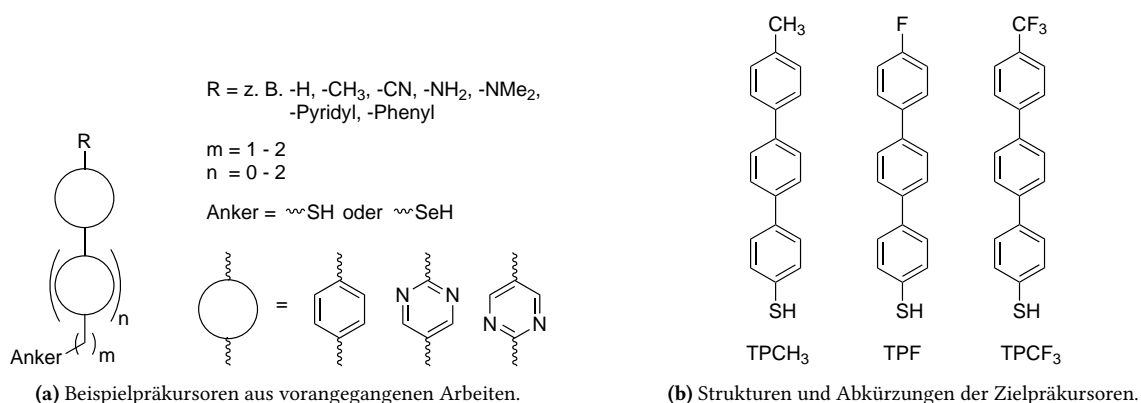


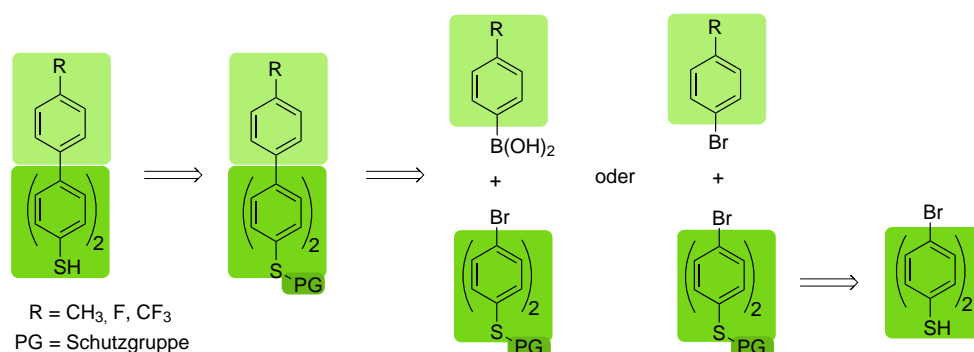
Abbildung 6.1 – Übersicht über a) die Strukturen von SAM-Präkursoren, die bereits in vorangegangenen Arbeiten^[286,288–290] durch divergente Baukastensynthese hergestellt wurden und b) die Strukturen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten und untersuchten Zielpräkursoren.

Im Rahmen des vorliegenden Projekts sollten die in Abbildung 6.1b gezeigten Terphenylthiol-Präkursoren mit den dipolaren bzw. polarisierenden $-F$ und $-CF_3$ -Kopfgruppen, sowie das $-CH_3$ -substituierte Derivat als Vergleichsmolekül hergestellt werden. Aufgrund der im Vergleich schlechteren Ladungstransporteigenschaften^[291–293] von Molekülen, in denen Ankergruppe und aromatisches Rückgrat durch einen Alkylenspacer voneinander getrennt sind, wurden im Rahmen des vorliegenden Projekts Moleküle ausgewählt, bei denen die Thiolat-Ankergruppe direkt an das Terphenylrückgrat angebunden ist. Für eine genauere Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften der Zielmoleküle im Vergleich mit weiteren verwandten Systemen sei an dieser Stelle auf Kapitel 7 verwiesen.

Für die Synthese von Oligophenylthiolen sind in der Literatur bisher die beiden folgenden Synthesestrategien angewendet worden:

- Die *lineare* Synthesestrategie, wie sie beispielsweise von *Himmel et al.*^[294] für die Darstellung von Terphenylthiol und von *Waske et al.*^[295] für die Synthese von Nitro-substituierten Oligophenylthiolen angewendet wurde, erfordert für jede neue Zielverbindung eine angepasste Syntheseroute.
- Alternativ können Oligophenylalkanchalkogenole, wie vorangegangene Arbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe^[286,289,290] zeigen konnten, auch durch die Anwendung einer *divergenten* Synthesestrategie nach dem Baukastenprinzip hergestellt werden. Abbildung 6.1a enthält eine vereinfachte Übersicht einer Auswahl auf diesem Weg synthetisierter Verbindungen. Aufgrund der Verwendbarkeit der einzelnen Bausteine für die Synthese einer Vielzahl unterschiedlicher, aber strukturell verwandter Zielverbindungen ist diese Synthesestrategie deutlich effizienter als die lineare Synthese.^[296]

Die Synthese der im Rahmen des vorliegenden Projekts herzustellen und zu untersuchen Zielpräkursoren (siehe Abbildung 6.1b) soll daher ebenfalls baukastenartig verlaufen. Schema 6.1 enthält eine entsprechende retrosynthetische Analyse und eine Übersicht über den geplanten Syntheseweg nach dem Baukastenprinzip.



Schema 6.1 – Retrosynthetische Analyse und Synthesepfad zur Darstellung der in Abbildung 6.1b gezeigten, apikal substituierten Terphenylthiole nach dem Baukastenprinzip.

Wie Schema 6.1 zu entnehmen ist, findet im geplanten Syntheseweg zunächst die Schützung des Biphenylthiols mit einer geeigneten Schutzgruppe statt. Dieser allen Zielmolekülen gemeinsame Baustein soll anschließend durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit einer geeigneten Phenylboronsäure oder einem 4-Halogenbenzol umgesetzt, und so die jeweilige Kopfgruppe in das Molekül eingeführt werden. Nach Entschützung können abschließend die freien Thiol-Präkursoren erhalten werden. Von entscheidender Bedeutung bei dieser divergenten Syntheseroute ist daher der gemeinsame geschützte Biphenylthiol-Baustein und damit auch die verwendete Schutzgruppe und ihre Eignung für den Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen.

Die nachfolgende Diskussion der erhaltenen Ergebnisse beginnt daher zunächst mit der Syntheseplanung zur Darstellung der Terphenylthiole, und in diesem Zusammenhang mit einer kritischen Auseinandersetzung mit möglicherweise geeigneten Schutzgruppen. Anschließend werden die Versuche zur Abspaltung der Schutzgruppe und die Abscheidungen der Präkursoren auf Gold-Oberflächen diskutiert. Abschließend erfolgt die Diskussion der von Wiesner,^[297] Bebej^[298] und Dettenhöfer^[299] durchgeführten Untersuchungen der erhaltenen Monolagen mittels Ellipsometrie, STM und IRRA-Spektroskopie anhand der gemeinsamen Publikation^[300] zu diesem Projekt.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

6.2.1 Syntheseplanung und Wahl der Schutzgruppe

Die Synthese der in Abbildung 6.1b gezeigten Terphenylthiole mit verschiedenen Kopfgruppen sollte ausgehend vom entsprechend geschützten Brom-biphenylthiol-Derivat vorgenommen werden. Wie in Schema 6.1 dargestellt, sollte die Verlängerung des aromatischen Grundgerüsts durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung (Suzuki- oder Kumada-Kupplung) mit der passend in 4-Position funktionalisierten Phenylboronsäure oder dem 4-substituierten Halogenbenzol stattfinden.

Diese Synthesestrategie erfordert im ersten Schritt die Schützung der Thiolgruppe mit einer geeigneten Schutzgruppe. Einerseits ist die Schützung der Thiol-Funktionalität unabdingbar, da diese nicht mit der geplanten Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion, wie sie für den Aufbau der Terphenyl-Gerüste eingesetzt werden soll, kompatibel ist. Zum anderen unterbindet die Verwendung einer Schutzgruppe die ungewollte Oxidation der Thiole zu Disulfiden, was die Löslichkeit der ohnehin schon schlecht löslichen Präkursoren noch weiter herabsetzen würde.

Für die Schützung von Thiolen steht eine ganze Bandbreite an Schutzgruppen unterschiedlicher Arten, Eigenschaften und Anwendungsgebiete zu Verfügung.^[301,302] Eine Auswahl häufig

für Thiole verwendeter Schutzgruppen sowie deren Einteilung anhand ihrer Eigenschaften bzw. literaturbekannten Verwendung ist in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt.

Bereits in der Literatur für die Synthese von Oligophenylthiolen angewendet wurden unter anderem Methyl-,^[303,304] *tert*-Butyl-,^[304–306] Triisopropylsilyl-^[14,307] und 2-Methoxyisobutryl-geschützte^[308] Thiole, die alle zusätzlich mit den Reaktionsbedingungen Palladium-katalysierter Kreuzkupplungen kompatibel sind. Zu den ebenfalls bereits im Kontext von Oligophenylthiolen eingesetzten Schutzgruppen gehört auch die sehr häufig verwendete, einfach einzuführende und *in situ* während der Abscheidung abspaltbare Acetyl-Schutzgruppe.^[305] Wie allerdings von *Zeysing et al.*^[308] gezeigt werden konnte, ist die Acetyl-Gruppe in Suzuki-Kupplungen aufgrund der in Konkurrenz auftretenden Acetylierung der eingesetzten Boronsäure nicht verwendbar und daher für obige Syntheseroute ungeeignet. Ebenfalls nicht für Kreuzkupplungsbedingungen eingesetzt wurden die weiteren *in situ* entschützbaren Gruppen Thiocyanat,^[309] Thiosulfat,^[310] Sulfenylchlorid^[311] und die 2-(Trimethylsilyl)ethylmercapto-Gruppe.^[312] Wie der schematischen Übersicht in Abbildung 6.2 zu entnehmen ist, erfüllt keine der aufgelisteten Schutzgruppen die Bedingung der *in situ* Abspaltbarkeit in Kombination mit der Kompatibilität mit Pd^{0/2+}-Katalyse.

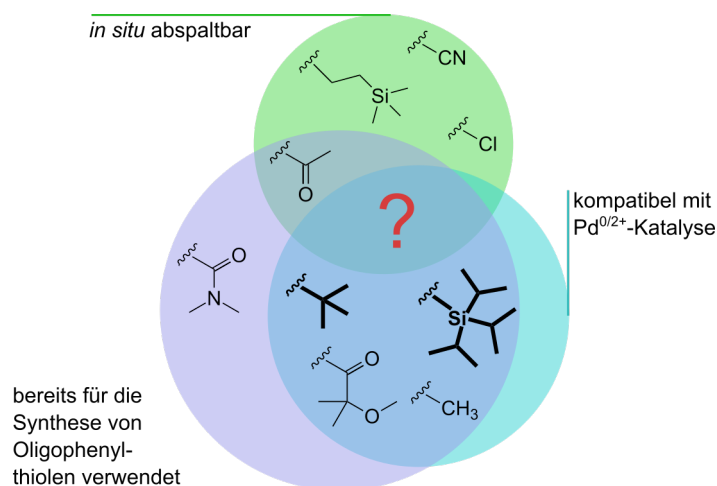


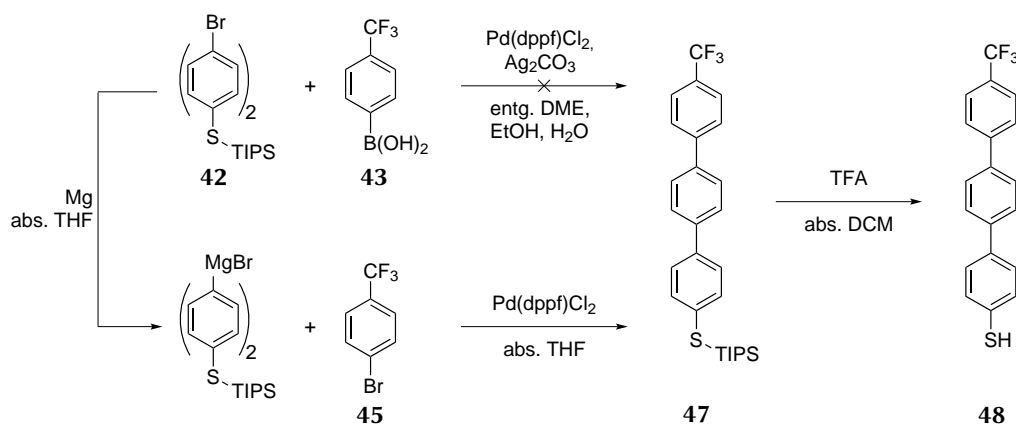
Abbildung 6.2 – Schematische Übersicht einiger zur Schützung von Thiolen in der Literatur eingesetzter Schutzgruppen inkl. deren Einteilung anhand ihrer *in situ* Entschützbarkeit, ihrer Eignung für den Einsatz in Pd^{0/2+}-katalysierten Reaktionen, sowie ihrer bereits bekannten Verwendung im Kontext der Synthese von Oligophenylthiolen.

Zur Darstellung der im Rahmen dieses Projekts untersuchten Terphenylthiole wurden zunächst verschiedene der oben genannten und in Abbildung 6.2 hervorgehobenen Schutzgruppen auf ihre Eignung hin untersucht. Die entsprechenden Reaktionen sollen im folgenden Abschnitt, nach der jeweils eingesetzten Schutzgruppe sortiert, diskutiert werden.

6.2.2 Darstellung der substituierten Terphenylthiole

Nutzung der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe

Zur Darstellung der substituierten Terphenylthiole wurde zunächst auf die in der Arbeitsgruppe etablierte und vielfach verwendete^[14,102,313–315] Triisopropylsilyl-Schutzgruppe zurückgegriffen. Ausgehend vom bereits vorhandenen ((4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)thio)triisopropylsilan **42**^[316] wurde zunächst gemäß Schema 6.2 die Suzuki-Kupplung mit den kommerziell erhältlichen Kupplungspartnern (4-(Trifluormethyl)phenyl)boronsäure **43** und (4-Fluorphenyl)boronsäure **44** versucht. Da hierbei ¹H-NMR-spektroskopisch kein Umsatz zu beobachten war, wurde auf die alternative Kumada-Kupplung mit 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol **45** und 1-Brom-4-fluorbenzol **46** ausgewichen.



Schema 6.2 – Übersicht möglicher Syntheserouten zur Darstellung von 4''-(Trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **48** ausgehend von **42** durch Suzuki-Kupplung mit **43** oder Kumada-Kupplung mit **45** und anschließende Entschützung.

Dies war zumindest für das –CF₃-substituierte Derivat erfolgreich. Die anschließende Aufreinigung des Kupplungsprodukts Triisopropyl((4''-(trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)thio)silan **47** durch Flash-Säulenchromatographie scheiterte jedoch an der auf der Säule stattfindenden partiellen Entschützung des Moleküls und der damit einhergehenden geringeren Löslichkeit und Oxidationsempfindlichkeit des dabei entstehenden freien Thiols **48**, sodass im Rahmen dieser Aufreinigung weder **47** noch **48** in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden konnten. Als alternative Aufreinigungsmethode wurde auch die Temperaturgradientensublimation in Betracht gezogen. Auch hier fand eine partielle Entschützung des Thiols statt. Durch Variation der Sublimationstemperatur und -dauer konnte die Entschützung weder komplett unterdrückt, noch vollständig durchgeführt werden, sodass mit einem Gemisch aus **47** und **48** weiter gearbeitet wurde. Diese Labilität der TIPS-Gruppe an aromatischen im Gegensatz zu benzylicischen Thiolen wurde bereits von *Abu-Husein*^[290] und *Gärtner*^[286] festgestellt und tlw. gezielt für eine einschrittige Aufarbeitung und Entschützung genutzt.

Eine derartige Kombination von Arbeitsschritten war für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Terphenylthiole nicht möglich, sodass die Triisopropylsilyl-Gruppe durch Zugabe eines geeigneten Reagenzes abgespalten werden musste. Hierfür sind in der Literatur bereits verschiedene Möglichkeiten bekannt:

- durch Zugabe von Fluoridquellen wie Tetrabutylammoniumfluorid^[14,317]
- oder säurekatalysiert mit methanolischer HCl^[290] oder mit TFA in DCM^[286]

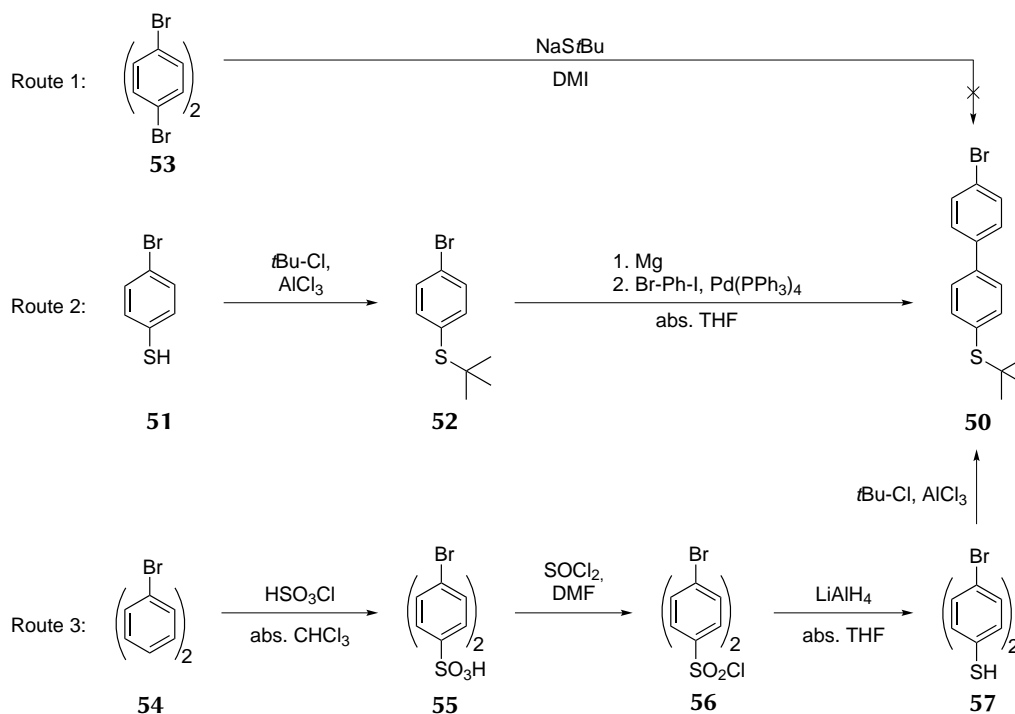
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde, wie Schema 6.2 zu entnehmen ist, die zuletzt genannte Variante gewählt und damit **47** erfolgreich vollständig entschützt und das Produkt **48** nach wiederholter Gradientensublimation somit in einer Gesamtausbeute über beide Schritte (Kupplung und Entschätzung) von 28 % und noch leicht verunreinigt erhalten. Bei analogen Reaktionen zur Darstellung des Fluor-substituierten Produkts **49** unter Verwendung des TIPS-geschützten Zwischenprodukts **42** war ¹H-NMR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachtbar, sodass sich die Syntheseroute nicht auf die Darstellung von **49** übertragen ließ.

Nutzung der *tert*-Butyl-Schutzgruppe

Aufgrund der unzureichenden Reinheit des erhaltenen Produkts 4''-(Trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **48** und der mangelnden Übertragbarkeit der Syntheseroute auf die Darstellung von 4''-Fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **49** wurde für die weitere Arbeit auf eine andere Schutzgruppe zurückgegriffen und aus der in Abbildung 6.2 gezeigten Übersicht für die weiteren Reaktionen die *tert*-Butyl-Gruppe ausgewählt.

Für die Darstellung der auf dieser Route zentralen Zwischenstufe (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan **50** wurden die folgenden, in Schema 6.3 zusammenfassend dargestellten, teilweise literaturbekannten Routen auf ihre Anwendbarkeit untersucht:

- Route 1: Laut *Elbing*^[318] kann **50** in einer einstufigen Synthese durch Umsetzung von 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl **53** mit Natrium-2-methyl-2-propanthiolat erhalten werden.
- Route 2: Das Zwischenprodukt **50** ist laut Literatur ebenfalls durch Schätzung von 4-Bromthiophenol **51** mit 2-Chlor-2-methylpropan^[319–322] und daran anschließende Kumada-Kupplung mit 1-Brom-4-iodbenzol^[304] zugänglich.
- Route 3: Die dritte und insgesamt längste Route zur Darstellung von **50** beginnt mit der Chlorsulfonierung^[323] von 4-Brom-1,1'-biphenyl **54** und anschließender Reduktion in Anlehnung an *Imaeda et al.*^[324] mit LiAlH₄ zum Zwischenprodukt 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **57**. Dieses Thiol kann dann analog zu **51** durch Umsetzung mit 2-Chlor-2-methylpropan geschützt werden.



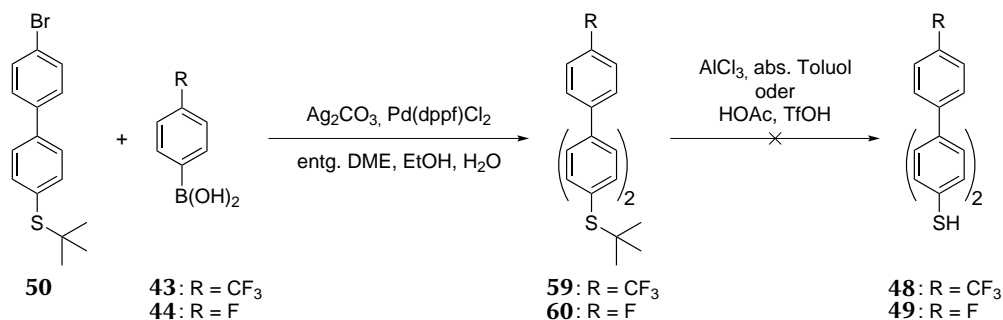
Schema 6.3 – Übersicht der drei untersuchten Syntheserouten zur Darstellung von (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan **50**.

Die zunächst ausgewählte, einstufige Synthese^[318] durch Umsetzung von 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl **53** mit Natrium-2-methyl-2-propanthiolat konnte im Rahmen des vorliegenden Projekts durch *Büchner*^[325] nicht reproduziert werden. Anstelle des gewünschten Produkts (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan **50** konnte nach dem Erhitzen der Edukte in einer abgeschmolzenen Ampulle lediglich das unreaktierte Edukt **53** zurückgewonnen werden.

Die Schützung von 4-Bromthiophenol **51** durch Umsetzung mit 2-Chlor-2-methylpropan unter Zugabe von katalytischen Mengen AlCl_3 konnte dagegen in mit der Literatur^[319–322] übereinstimmender Ausbeute von 87 % reproduziert werden. Auch die anschließende Kumada-Kupplung des geschützten Thiols **52** mit 1-Brom-4-iodbenzol **58** gelang nach einer Vorschrift von *Kang et al.*^[304] in einer Ausbeute von 79 %, sodass das gewünschte Produkt in einer Gesamtausbeute von 69 % über zwei Stufen erhalten wurde.^[325]

Parallel wurde auch die dritte Syntheseroute, die ohne Kumada-Kupplung auskommt, untersucht. Durch Chlorsulfonierung von 4-Brom-1,1'-biphenyl **54** mit Chlorsulfonsäure und anschließende Reaktion mit Thionylchlorid nach einer Vorschrift von *Oltensfreiter et al.*^[323] wurde 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonylchlorid **56** in einer Gesamtausbeute von 82 % über die beiden Stufen erhalten. Die darauffolgende, an eine Vorschrift von *Imaeda et al.*^[324] zur Darstellung von 6-Chlor-2-naphthalinthiol angelehnte Reduktion mit LiAlH_4 lieferte 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **57** in einer Ausbeute von 70 %. Die anschließende Schützung mit 2-Chlor-2-methylpropan wurde in Anlehnung an die zuvor diskutierte, analoge Umsetzung

von 4-Bromthiophenol **51** durchgeführt und lieferte das Produkt (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan **50** in einer Ausbeute von 95 %. Die Gesamtausbeute dieser Syntheseroute über insgesamt vier Reaktionsschritte lag bei 55 %. Das zentrale Zwischenprodukt (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan **50** konnte somit zwar nicht, wie von *Elbing*^[318] angegeben, in einem Schritt erhalten werden, alternativ war das Produkt aber über zwei andere Routen jeweils in hoher Reinheit und deutlich höheren Gesamtausbeuten als von *Elbing*^[318] angegeben zugänglich.



Schema 6.4 – Untersuchte Syntheseroute zur Darstellung der apikal funktionalisierten Terphenylthiole **48** und **49** durch Suzuki-Kupplung mit dem *tert*-Butyl-geschützten Vorläufer **50** und anschließende Entschützung.

Anschließend wurde die in Schema 6.4 gezeigte Kupplung zu den –F und –CF₃-substituierten und geschützten Terphenylthiolen **59** und **60** untersucht. Die Reaktionsbedingungen (Ag₂CO₃, Pd(dppf)Cl₂) orientieren sich hierbei an der initial fehlgeschlagenen Suzuki-Kupplung der funktionalisierten Boronsäuren **43** und **44** mit dem Triisopropylsilyl-geschützten Biphenylthiol **42**. Hierbei erwies sich **50** als besser für Suzuki-Kupplungen geeignet als das Triisopropylsilyl-geschützte Analogon **42**, sodass die geschützten Produkte **59** und **60** abschließend in Ausbeuten von 61 – 82 % erhalten werden konnten.

Die im Anschluss durchgeführten Entschützungsversuche zu den freien Terphenylthiolen orientierten sich an den zahlreichen, bereits literaturbekannten Vorschriften zur Abspaltung von *tert*-Butyl-Gruppen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an eine Reaktionsvorschrift von *Werner et al.*^[306] zunächst die Entschützung mit AlCl₃ in Toluol untersucht. Da unter Anwendung dieser Bedingungen keine Abspaltung der Schutzgruppe zu beobachten war, wurden alternativ die bereits im Arbeitskreis etablierten Entschützungsbedingungen unter Verwendung von TFA und Trifluormethansulfonsäure angewendet.^[326] Beide Reaktionsbedingungen erwiesen sich als ungeeignet für die Entschützung von **59** und **60**, sodass für die Darstellung der Terphenylthiole eine andere, geeignetere Schutzgruppe in Betracht gezogen werden musste.

Kriterien zur Auswahl der Schutzgruppe

Eine für die Darstellung der Terphenylthiole geeignetere Schutzgruppe muss daher hinsichtlich ihrer Stabilität bzw. Abspaltbarkeit die folgenden Voraussetzungen erfüllen: stabiler als die TIPS-Schutzgruppe aber leichter abspaltbar als die *tert*-Butyl-Gruppe. Im Hinblick auf die geplante Anwendung der Terphenylthiole zur Abscheidung selbstanordnender Monolagen wäre zudem eine *in situ* und im Rahmen der Abscheidung abspaltbare Schutzgruppe von zusätzlichem Vorteil, insbesondere vor dem Hintergrund der Oxidationsempfindlichkeit der Thiolgruppe und der Disulfidbildung bei Handhabung und Lagerung an Luft. Die Schutzgruppe muss außerdem mit Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen kompatibel sein und sollte idealerweise die Löslichkeit der üblicherweise eher schwerlöslichen Terphenylthiole^[327] verbessern.

Die bereits in der Literatur bekannten, *in situ* abspaltbaren Schutzgruppen für Thiole (siehe Abbildung 6.2) erfüllen diese Bedingungen jeweils nur zum Teil und bringen weitere Nachteile mit sich, die im folgenden anhand ausgewählter Beispiele aufgelistet sind:

- Thiocyanat^[309] und Sulfenylchlorid^[311,328,329] reagieren bei der Abscheidung mit der Gold-Oberfläche unter Bildung von Goldcyanid^[330] und Goldchlorid-Komplexen. Auch beim Einsatz von Thiosulfat^[310,331] als Schutzgruppe könnte die Abgangsgruppe Sulfit eine vergleichbare Reaktion mit der Gold-Oberfläche eingehen. Die gebildeten Monolagen weisen jeweils unter anderem kleinere Domänen geordneter Moleküle, geringere Bedeckungsgrade und niedrigere Schichtdicken auf als die Monolagen, die direkt aus den entsprechenden Thiolen abgeschieden wurden.^[309,332,333]
- Im Gegensatz zu den zuvor genannten Schutzgruppen, ist die 2-(Trimethylsilyl)ethylmercaptogruppe sterisch anspruchsvoll genug, um die Gitterenergie und damit die Löslichkeit des SAM-Präkursors potentiell positiv zu beeinflussen, allerdings ist auch diese Schutzgruppe für *in situ* Abscheidungen nur bedingt geeignet, da auch hier eine schlechtere Monolagenqualität erreicht wird als bei der Abscheidung der entsprechenden Thioacetate.^[312]
- Die Thioacetat-Gruppe ist der am besten untersuchte, *in situ* entschützbare Thiol-Vorläufer. Sein Einsatz erfordert zur *in situ* Entschützung in einigen Fällen die Zugabe zusätzlicher Spaltreagenzien wie Tetrabutylammoniumcyanid^[10] oder Säuren^[334] und Basen,^[335] mit denen die weiteren funktionellen Gruppen der Präkursormoleküle kompatibel sein müssen. Häufig bilden sich bei der Abscheidung Schichten von geringerer Qualität und in einigen Fällen auch Phasen, die bei der Abscheidung aus den entsprechenden, freien Thiolen nicht erhalten werden.^[336,337] Außerdem ist diese funktionelle Gruppe aufgrund von Nebenreaktionen nicht mit Pd^{0/2+}-Katalyse kompatibel.^[308]

Nutzung der 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, eignen sich neben Thiolen auch Selenole zur Abscheidung selbstanordnender Monolagen auf Gold-Oberflächen, und ein Großteil der oben beschriebenen Thiol-Schutzgruppen wurde in der Literatur auch für die Schützung von Selenolen verwendet.^[286,289,306,311,338] Daneben wurde in einer vorangegangenen Arbeit aus der Arbeitsgruppe^[15] unter anderem die elektronenreiche 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe für die Schützung von Selenolen verwendet und deren *in situ* Entschützung untersucht.

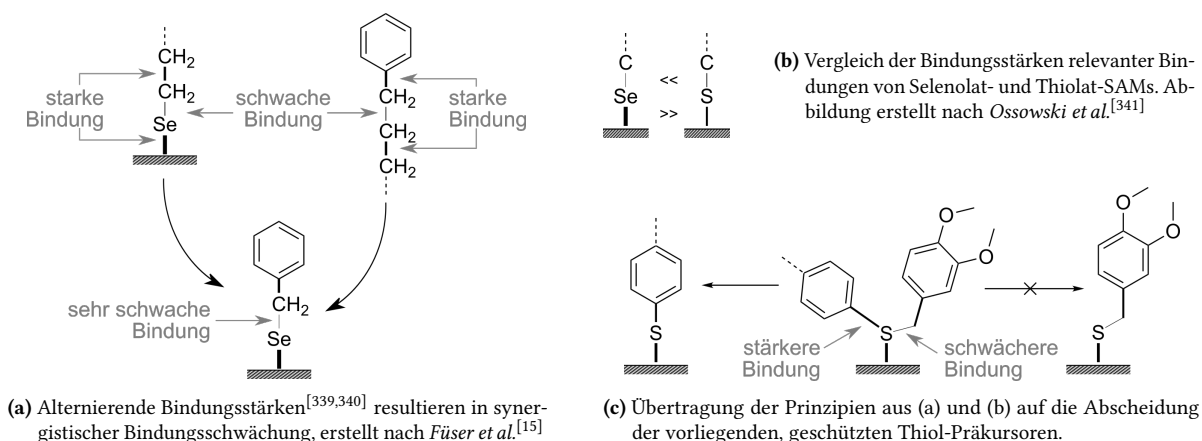


Abbildung 6.3 – Schematische Darstellung der relativen Bindungsstärken in Selenolat- und Thiolat-SAMs inkl. Übertragung auf das vorliegende System geschützter Terphenylthiolat-Präkursoren.

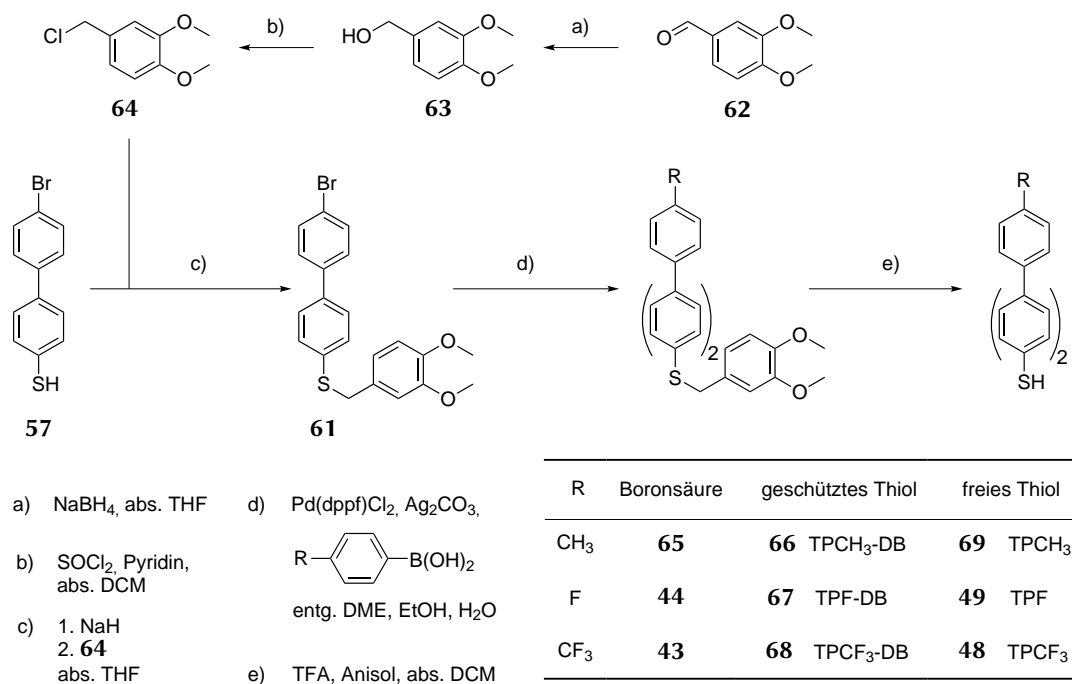
Aufgrund der in Abbildung 6.3a dargestellten, synergistischen Überlagerung alternierender Bindungsstärken,^[339,340] ist die Bindung des Benzyl-Kohlenstoffatoms zum Selenatom besonders schwach, sodass, wie von Fuser et al.^[15] beobachtet, Benzyl-Gruppen wie die 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe abgespalten werden, während sich selbstanordnende Monolagen aus Alkylselenolaten bilden. Ein Vergleich der Bindungsstärken in Selenolat- und Thiolat-SAMs zeigt, wie in Abbildung 6.3b dargestellt, dass die Au–Se-Bindung üblicherweise stärker und die Se–C-Bindung schwächer ist als die analogen Au–S- und S–C-Bindungen.^[11,339,341,342]

Die Kombination dieser beiden Effekte sollte, gemäß der in Abbildung 6.3c gezeigten, schematischen Darstellung, auch im Fall der im Rahmen dieser Arbeit herzustellenden 3,4-Dimethoxybenzyl-geschützten Terphenylthiole zur *in situ* Abspaltung der Schutzgruppe und der Bildung der gewünschten selbstanordnenden Monolage führen.

Darstellung der 3,4-Dimethoxybenzyl-geschützten Terphenylthiole

Analog zu den bereits zuvor diskutierten Syntheserouten unter Verwendung der *tert*-Butyl- oder der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe sollte zunächst der zentrale und für die Synthese aller Zielmoleküle verwendbare Baustein (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **61** hergestellt werden. Hierfür wurde zunächst 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **62**,

einer abgewandelten Vorschrift von *O'Byrne et al.*^[343] folgend, mit NaBH₄ reduziert und der enthaltene Alkohol **63** anschließend mit SOCl₂ umgesetzt und 4-(Chlormethyl)-1,2-dimethoxybenzol **64** so, der Literatur^[343] entsprechend, in quantitativer Ausbeute erhalten. Wie Schema 6.5 entnommen werden kann, erfolgte anschließend die Reaktion von **64** mit dem aus einer vorherigen Reaktionsroute noch vorhandenen 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **57** zum zentralen Zwischenprodukt **61**, das in einer Ausbeute von 78 % erhalten wurde.



Schema 6.5 – Übersicht der Synthese der substituierten Terphenylthiole TPCH₃ **69**, TPF **49** und TPCF₃ **48** sowie deren 3,4-Dimethoxybenzyl-geschützten Vorläufer TPCH₃-DB **66**, TPF-DB **67** und TPCF₃-DB **68**

Die bereits in der vorangegangenen Route zur Darstellung der *tert*-Butyl-geschützten Derivate etablierten Reaktionsbedingungen zur Suzuki-Kupplung wurden erfolgreich auf die Kupplung von **61** mit den –CH₃, –F und –CF₃-substituierten Phenylboronsäuren übertragen und die geschützten Terphenylthiole TPCH₃-DB **66**, TPF-DB **67** und TPCF₃-DB **68** in Ausbeuten von 85 – 90 % erhalten.

Abspaltung der Schutzgruppe

Obwohl die Abspaltung der Schutzgruppe bei der Abscheidung letztendlich *in situ* erfolgen sollte, war die Synthese der freien Thiole dennoch aus zwei Gründen nötig: Zum einen sollte die Entschützungsreaktion und die Notwendigkeit der Zugabe von Spaltreagenzien im Hinblick auf optimale Abscheidungsbedingungen untersucht werden, zum anderen aber das freie Thiol auch als Vergleichsmolekül zur Verfügung stehen, da, wie oben bereits erwähnt,

andere *in situ* abspaltbare Schutzgruppen zu Monolagen schlechterer Qualität führten als Monolagen, die aus der direkten Abscheidung freier Thiole erhalten wurden.

Die Abspaltung der 3,4-Dimethoxybenzyl- und anderer verwandter Oligoalkoxybenzyl-Schutzgruppen erfolgt üblicherweise unter Zugabe einer Säure. In der Synthesechemie eingesetzt werden hierfür unter anderem mit Gold-Oberflächen inkompatible Halogenwasserstoffsäuren,^[344] aber auch die unter Abscheidungsbedingungen anwendbare TFA.^[15,345–347] Die Abspaltung der 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe wurde daher zunächst unter Zugabe von TFA in Anlehnung an die von *Füser et al.*^[15] berichtete Entschützung entsprechender Selenolate exemplarisch für das –F-substituierte Derivat versucht. Auch nach Verwendung eines Überschusses an Trifluoressigsäure und auf 16 h verlängerter Reaktionszeit konnte lediglich ein geringer Anteil des entschützten Produkts erhalten werden. Durch Vergleich der Integrale der Signale im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 6.4) konnte der Anteil des Produkts TPF als lediglich etwa 10 % bestimmt werden. Zur Auswertung herangezogen wurden hierbei das Signal der SH-Gruppe bei 3.50 ppm und als Referenz das Signal der Wasserstoffatome in direkter Nachbarschaft zum Fluoratom bei 7.15 ppm.

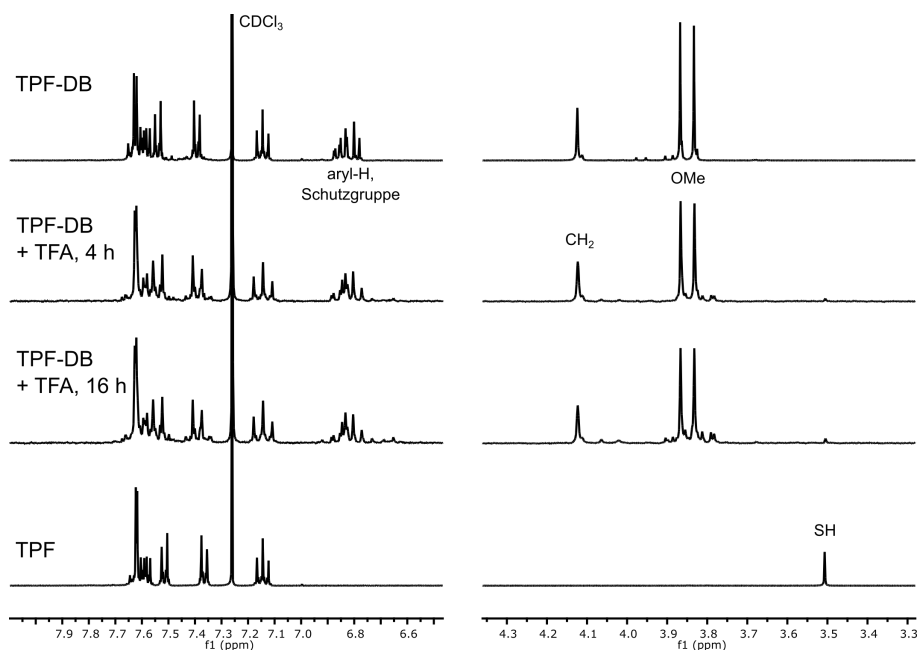


Abbildung 6.4 – ¹H-NMR-Spektren vor und zu verschiedenen Zeitpunkten während der Entschützung im Vergleich mit der entschützten Reinsubstanz. Reaktionsbedingungen: abs. DCM und TFA, kein Anisol. Die NMR-Spektren der Reaktionsmischung wurden in CDCl₃ bei 250 MHz gemessen, die Spektren der Reinsubstanzen dagegen in CDCl₃ bei 400 MHz.

In der Literatur finden sich vielfach Hinweise auf die Nutzung von Kationen-Scavengern, wie L-Cystein^[346] oder elektronenreiche Aromaten,^[348] bei der Abspaltung verwandter Alkoxybenzyl-Schutzgruppen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck zunächst sowohl Anisol als auch Phenol erfolgreich getestet und für alle folgenden Entschützungsreaktionen

Anisol als Kationen-Scavenger ausgewählt. Durch die Zugabe des Reagenzes konnten alle drei Terphenylthiole TPCH₃ **69**, TPF **49** und TPCF₃ **48** erfolgreich in Ausbeuten von 57 – 68 % über einen Zeitraum von lediglich 3 h bei 40 °C erhalten werden.

6.2.3 Abscheidung der Terphenylthiole auf Gold-Oberflächen und Untersuchung der *in situ* Entschätzung

Nachdem schließlich sowohl die 3,4-Dimethoxybenzyl-geschützten (TPR-DB), als auch die freien Terphenylthiole (TPR) vorlagen, wurde ihre Abscheidung auf Gold-Oberflächen und die entsprechend erhaltenen Monolagen untersucht. Die folgende Diskussion der Abscheidungen gliedert sich in Abhängigkeit der eingesetzten Präkursoren und verwendeten Reagenzien wie folgt in drei Abschnitte:

- TPR: Als Referenz wurden zunächst Monolagen aus den freien Thiolen abgeschieden.
- TPR-DB: Anschließend wurden Versuche zur Abscheidung von Monolagen aus den 3,4-Dimethoxybenzyl-geschützten Präkursoren ohne Zugabe eines Spaltreagenzes vorgenommen, um zu überprüfen, ob sich die Schutzgruppe bereits beim Kontakt mit der Gold-Oberfläche abspaltet.
- TPR-DB + TFA: Final erfolgte die Abscheidung von Monolagen aus den geschützten Präkursoren unter Zugabe von TFA als Spaltreagenz.

Sämtliche in diesem Abschnitt beschriebenen Abscheidungen, sowie die Untersuchungen der erhaltenen Monolagen mittels Ellipsometrie, IRRAS und STM wurden von *Wiesner*^[297] in Zusammenarbeit mit *Bebej*^[298] und *Dettenhöfer*^[299] durchgeführt und ausgewertet. Die entsprechenden Ergebnisse werden in diesem Abschnitt daher kurz und zusammenfassend diskutiert. Eine exemplarische Auswahl der erhaltenen Daten befindet sich in den vergleichenden Tabellen und Abbildungen innerhalb dieses Abschnitts. Details zur Durchführung und Interpretation sowie weitere Daten sind den genannten Arbeiten und der gemeinsamen Veröffentlichung^[300] zu entnehmen.

Abscheidung freier Thiole TPR

Als Referenz wurden zunächst die freien Thiole TPCH₃, TPF und TPCF₃ aus ethanolischen Lösungen bei RT und 60 °C auf Au(111)-Oberflächen abgeschieden. Alle diese Abscheidungen lieferten Schichtdicken im Bereich von 1.56 – 1.82 nm, die unter Berücksichtigung der Fehler gut mit den theoretisch berechneten Moleküllängen von 1.66 – 1.69 nm der Präkursoren (gemessen vom Schwefelatom bis zur Kopfgruppe unter Einbeziehung der van-der-Waals-Radien) übereinstimmen (vgl. Tabelle 6.1).

Die Bildung dicht gepackter Schichten aufrecht stehender Moleküle lässt sich auch durch die Auswertung der IRRA-Spektren bestätigen. Wie Abbildung 6.5 (oben und Mitte) zu entnehmen ist, sind gemäß der Oberflächenauswahlregeln (siehe auch: Kapitel 2) Banden mit TDM parallel (\parallel), senkrecht (\perp) oder out-of-plane (oop) abgeschwächt oder verstärkt. Auch die auf Grundlage der IR-Banden berechneten Kippwinkel (siehe auch: Kapitel 2) der Moleküle von $9 - 28^\circ$ lassen auf eine aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche schließen. Die erhaltenen Schichtdicken und Kippwinkel sind typisch für selbstanordnende Monolagen aus Präkursoren mit Terphenylrückgrat.^[102,303,313,349]

Tabelle 6.1 – Übersicht über Schichtdicken (ellipsometrisch bestimmt bzw. berechnet) und Kippwinkel relativ zur Oberflächennormalen (bestimmt durch Auswertung ausgewählter IRRAS Banden) für die Schichten, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden.^[300]

SAM-Präkursor	Schichtdicke / nm			Kippwinkel $\beta / ^\circ$	
	RT	60 °C	berechnet	RT	60 °C
TPCH ₃	1.82±0.07	1.60±0.09	1.68	28±2	24±2
TPCH ₃ -DB	0.71±0.01	0.93±0.08		68±6	57±7
TPCH ₃ -DB + TFA	1.68±0.05	1.56±0.09		33±4	24±2
TPF	1.68±0.06	1.70±0.02	1.66	9±1	9±3
TPF-DB	0.61±0.03	0.88±0.08		47±5	31±6
TPF-DB + TFA	1.60±0.07	1.60±0.10		16±4	15±2
TPCF ₃	1.56±0.05	1.61±0.01	1.69	18±5	17±2
TPCF ₃ -DB	0.86±0.05	1.42±0.04		55±6	33±4
TPCF ₃ -DB + TFA	1.41±0.05	1.61±0.04		31±7	25±5

Die Qualität der abgeschiedenen Monolagen konnte abschließend durch Untersuchung mittels STM bestätigt werden. Wie in Abbildung 6.6a auf Seite 108 exemplarisch am Beispiel der bei 60 °C aus TPF gebildeten Monolage erkennbar ist, sind die Moleküle in einer $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Einheitszelle mit einer Packungsdichte von 4.63×10^{14} Moleküle/cm² angeordnet. Dies lässt sich auch für die Monolagen der anderen Präkursoren bei jeweils beiden Abscheidungstemperaturen bestätigen. Die entsprechenden STM-Bilder der TPCH₃- und TPCF₃-Monolagen sind der dazugehörigen Veröffentlichung^[300] zu entnehmen. Ebenso wie Schichtdicken und Kippwinkel für Terphenylthiolat-SAMs typisch sind, so ist es auch die gefundene Elementarzelle.^[102,314,350] Die Ergebnisse von *Duan et al.*,^[303] die die gleiche Elementarzelle für TPCH₃ bereits zuvor beschrieben, konnten somit bestätigt werden.

Die jeweilige Abscheidungstemperatur scheint hier insgesamt nur einen geringen Einfluss auf die gebildeten Monolagen zu haben. Auch die verschiedenen Kopfgruppen haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Struktur, sodass als strukturbestimmenden Teil daher das Terphenylrückgrat angenommen werden kann.

Direkte Abscheidung aus den geschützten Präkursoren TPR-DB

Um zu überprüfen, ob bei Kontakt mit der Gold-Oberfläche die Schutzgruppe bereits ohne Zugabe von Säure oder Spaltreagenz abgespalten werden kann, wurden anschließend Versuche zur direkten Abscheidung von Monolagen aus den geschützten Präkursoren TPR-DB unternommen. Die jeweiligen Abscheidungsbedingungen (Zeit, Konzentration und Temperaturen) orientieren sich hierbei an den bereits zuvor diskutierten Abscheidungen aus den freien Thiolen.

Wie Tabelle 6.1 zu entnehmen ist, sind die ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken mit 0.71 – 0.93 nm deutlich geringer als die berechneten Schichtdicken von 1.66 – 1.69 nm. Die im Vergleich gemessenen Dicken der Schichten, die durch Abscheidung aus den freien Thiolen erhalten wurden (1.56 – 1.82 nm), werden ebenfalls deutlich unterschritten, sodass daraus geschlossen werden kann, dass die Abscheidung und damit auch die Abspaltung der Schutzgruppe ohne Zugabe eines Spaltreagenzes nicht erfolgreich war. Einzig die Abscheidung von TPCF₃-DB bei 60 °C liefert mit 1.42 nm eine Schichtdicke, die deutlich höher und damit näher am theoretisch berechneten Wert und dem Vergleichswert der Schicht aus dem freien Thiol liegt. Dies könnte auf eine Abspaltung der Schutzgruppe unter erhöhter Temperatur hindeuten. Dieser Effekt war allerdings ausschließlich für Abscheidungen aus dem –CF₃-terminierten Derivat TPCF₃-DB beobachtbar und ließ sich nicht auf die Abscheidungen von TPF-DB und TPCH₃-DB übertragen.

Auch der Vergleich der IRRA-Spektren (siehe Abbildung 6.5 unten) legt nahe, dass die Schutzgruppe nicht erfolgreich abgespalten wurde, da im Bereich von 1270 cm⁻¹ in allen drei Fällen Banden zu erkennen sind, die sich den $\nu(\text{OMe})$ -Schwingungen der Schutzgruppe zuordnen lassen. Die IRRA-Spektren der Monolagen, die durch Abscheidung der freien Thiole erhalten wurden, zeigen intensive oop und ||-Banden, die auf eine aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche hinweisen. Im Gegensatz hierzu zeigen die entsprechenden IRRA-Spektren der aus den geschützten Präkursoren abgeschiedenen Monolagen deutlich weniger intensive Banden, sodass auf eine geringe Bedeckung der Oberfläche geschlossen werden kann. Insbesondere die niedrige Intensität der ||-Banden deutet außerdem darauf hin, dass sich in diesem Fall die Moleküle nicht aufrecht auf der Oberfläche angeordnet haben. Die auf Grundlage der IR-Spektren berechneten Kippwinkel, die im Bereich von 31 – 68° liegen, bestätigen diese Interpretation. Für die aus den freien Thiolen abgeschiedenen, aufrecht stehenden Monolagen wurden im Vergleich deutlich niedrigere Kippwinkel im Bereich von 9 – 28° berechnet.

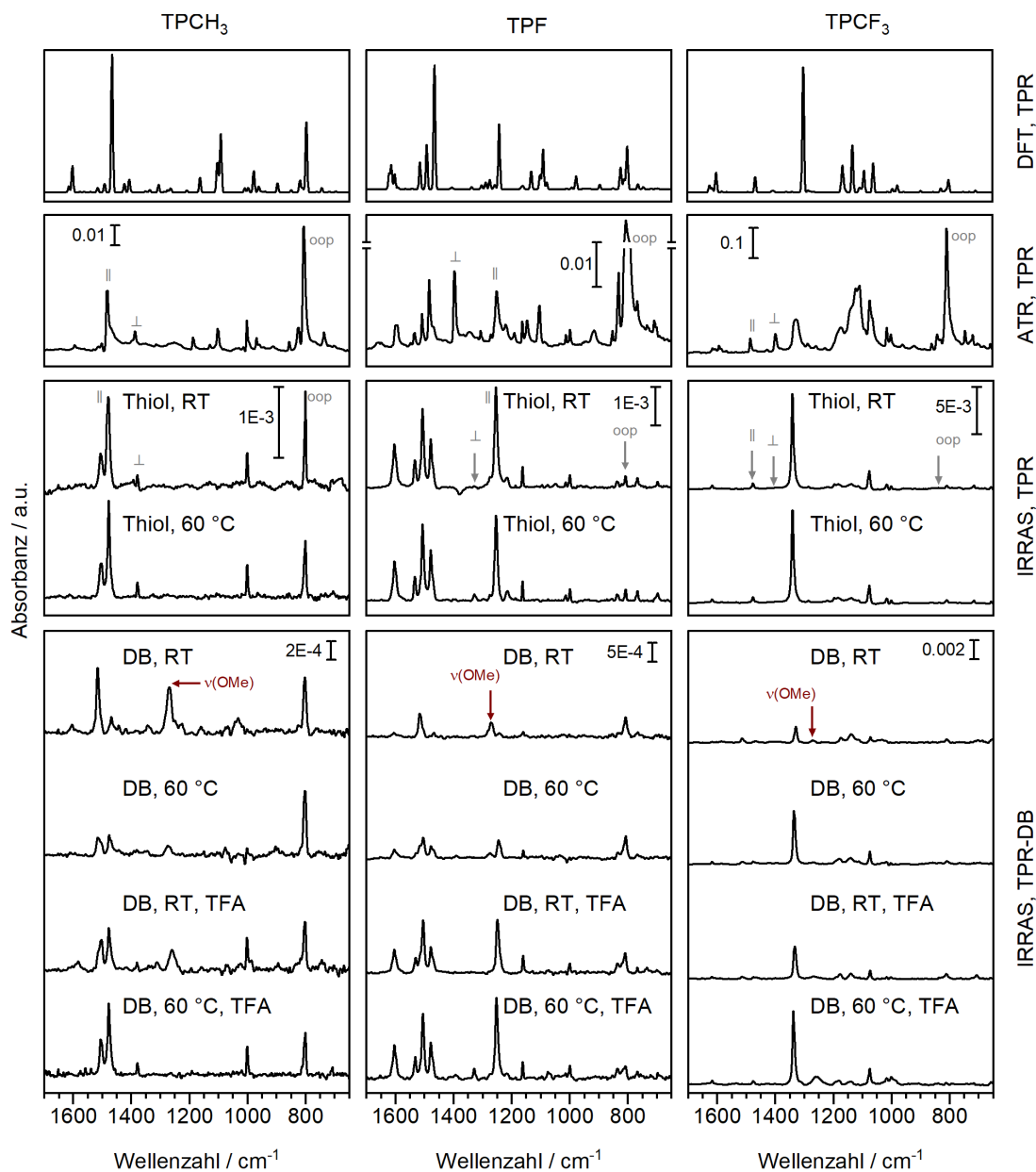


Abbildung 6.5 – Übersicht über berechnete (DFT) und experimentell bestimmte (ATR) IR-Spektren von TPCH₃, TPF und TPCF₃ (oben) im Vergleich mit IR-Spektren von SAMs (IRRAS), die aus den freien Thiolen TPR (Mitte) oder den geschützten Vorläufern TPR-DB mit und ohne Zusatz von TFA (unten) bei RT oder 60 °C abgeschieden wurden. Graue Symbole und Pfeile (|| = parallel, ⊥ = senkrecht, oop = out-of-plane) markieren die zur Berechnung des Kippwinkels herangezogenen Schwingungen sowie die Ausrichtung ihrer jeweiligen Übergangsdipolmomente (TDM). Dunkelrote Pfeile markieren die $\nu(\text{OMe})$ -Schwingung von Rückständen der Schutzgruppe. Alle Spektren innerhalb einer Box sind jeweils gleich skaliert. Erstellt auf Grundlage von Wiesner *et al.*^[300]

Bei den Untersuchungen mittels STM war, wie in Abbildung 6.6b exemplarisch gezeigt ist, bei der Abscheidungsserie aus den geschützten Präkursoren ohne Zugabe von Säure oder Spaltreagenz keine molekulare Auflösung erreichbar. Aus diesen Daten lässt sich schließen,

dass eine direkte Abscheidung nicht zur gewünschten *in situ* Entschützung der Präkursoren und der Bildung der erwarteten hochgeordneten Monolagen führt, wie es im Fall der vergleichbaren geschützten Selenolen^[15] der Fall war. Eine Begründung für das abweichende Verhalten von Selenolen und Thiolen könnte in den unterschiedlichen Bindungsstärken der involvierten Au–Chalkogen und Chalkogen–C-Bindungen begründet liegen (vgl. Abbildung 6.3b auf Seite 100).

Abscheidung aus den geschützten Präkursoren TPR-DB unter Zugabe von TFA

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, ließ sich die 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe während der Abscheidung ohne Zugabe weiterer Reagenzien nicht erfolgreich abspalten. Aus den Vorversuchen zur Abspaltung der Schutzgruppe unter Zugabe verschiedener Spaltreagenzien ist aber bekannt, dass bereits die Verwendung von TFA ausreicht, um die Schutzgruppe zumindest partiell abzuspalten (siehe Abbildung 6.4). Zur Realisierung der *in situ* Entschützung wurden daher weitere Abscheidungsexperimente unter Zusatz von TFA durchgeführt. Zu den ethanolschen Abscheidungslösungen der geschützten Präkursoren wurden dementsprechend einige Tropfen TFA zugegeben, und anschließend die Abscheidungen bei RT und 60 °C wiederholt. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Monolagen wiesen ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken von 1.41 – 1.68 nm auf und stimmen damit sowohl mit den theoretisch berechneten Moleküllängen von ca. 1.67 nm, als auch mit den Schichtdicken, die durch Abscheidung der freien Thiolen erhalten wurden, überein (vgl. Tabelle 6.1 auf Seite 104).

Auch die IRRA-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen, die aus den freien Terphenylthiolen erhalten wurden. Die systematische Verstärkung bzw. Abschwächung der Banden (vgl. Abbildung 6.5) lässt auf eine aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche schließen. Diese Vermutung wird durch die berechneten Kippwinkel von 15 – 33° bestätigt. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Kippwinkeln, die für die Monolagen aus den freien Thiolen berechnet wurden und sind außerdem deutlich niedriger als die Werte der Monolagen aus den geschützten Präkursoren ohne Zugabe von Säure (vgl. Tabelle 6.1). Lediglich die $\nu(\text{OMe})$ -Bande bei ca. 1270 cm^{-1} im IRRA-Spektrum von TPCH₃-DB + TFA bei RT lässt auf eine unvollständige Abspaltung der Schutzgruppe schließen. Das entsprechende Spektrum nach der Abscheidung bei 60° enthält diese Bande nicht mehr, sodass in diesem Fall eine Temperaturerhöhung zum gewünschten Ergebnis, der *in situ* Entschützung, führte.

Eine abschließende Untersuchung der gebildeten Schichten mittels STM lieferte molekulare Auflösung mit einer Packungsdichte von 4.63×10^{14} Moleküle/cm² und der $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Elementarzelle (vgl. Abbildung 6.6c), wie sie bereits für die Monolagen aus den Thiolen erhalten wurden und bestätigt somit die erfolgreiche *in situ* Entschützung unter Abscheidung der Terphenylthiolate.

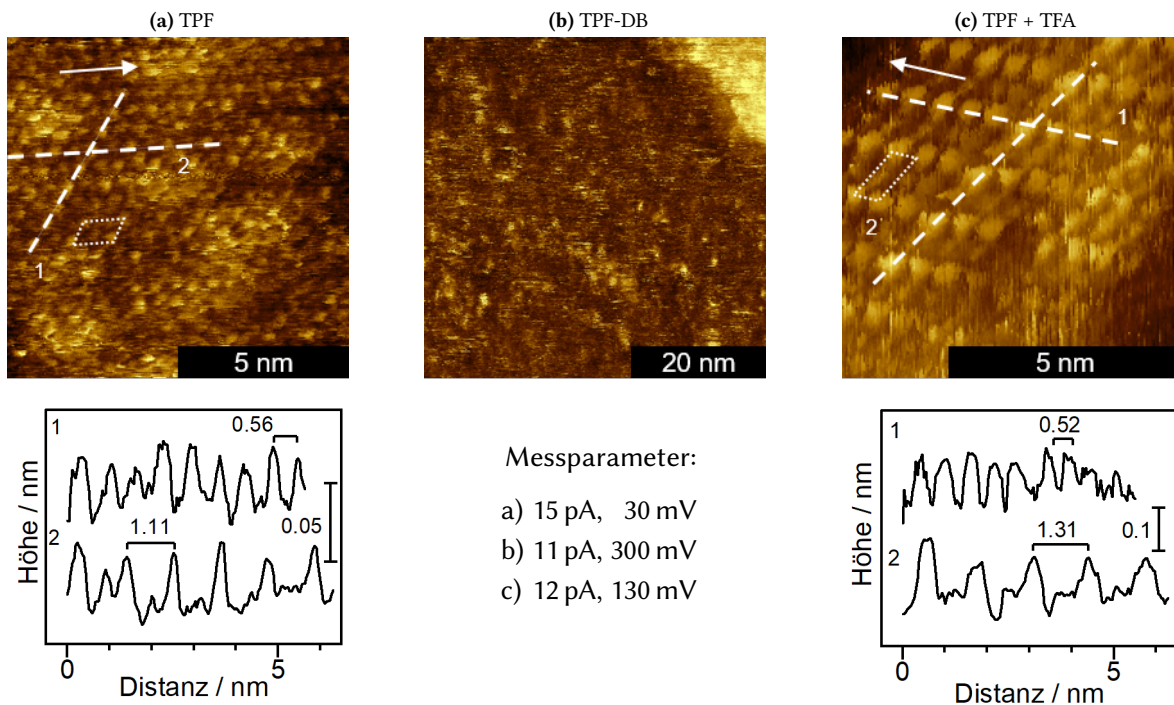


Abbildung 6.6 – Ausgewählte STM-Bilder der abgeschiedenen Monolagen aus TPF, jeweils bei 60 °C. Gestrichelte Linien stellen line scans dar, gepunktete Linien die $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Einheitszelle. Die STM-Bilder zeigen die Gold-Oberflächen nach der Abscheidung aus a) dem freien Thiol, b) dem geschützten Thiol ohne Spaltreagenz und c) dem geschützten Thiol unter Zugabe von TFA. Erstellt auf Grundlage von Wiesner *et al.*^[300]

Die 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe eignet sich somit hervorragend zur Schützung und *in situ* Abspaltung und liefert Monolagen mit vergleichbarer Qualität wie die analogen freien Terphenylthiole. Dies steht im Gegensatz zu anderen *in situ* abspaltbaren Schutzgruppen, deren Verwendung Monolagen von geringerer Qualität oder anderer Struktur^[336,337] zur Folge haben, als die Monolagen aus den entsprechenden freien Thiolen.

6.3 Zusammenfassung

Terphenylthiolat-SAMs sind vor dem Hintergrund ihrer Eignung zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften des Substrats besonders interessant. Ihre Synthese kann unter anderem unter Anwendung der besonders effizienten, divergenten Synthesestrategie nach dem Baukastenprinzip vorgenommen werden. Hierfür ist die Schützung der Thiolgruppe mit einer geeigneten Schutzgruppe, die mit $\text{Pd}^{0/2+}$ -katalysierten Reaktionen kompatibel sein muss, unabdingbar.

Aufgrund ihrer zu geringen Stabilität an aromatischen Thiolen stellte sich die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe als für die Synthese substituierter Terphenylthiole ungeeignet heraus.

Die *tert*-Butyl-Gruppe hingegen war mit der Suzuki-Kupplungsreaktion zum Aufbau des Terphenylgrundgerüsts kompatibel, ließ sich aber im Anschluss nicht mehr abspalten, sodass auch diese Schutzgruppe als ungeeignet zu betrachten ist.

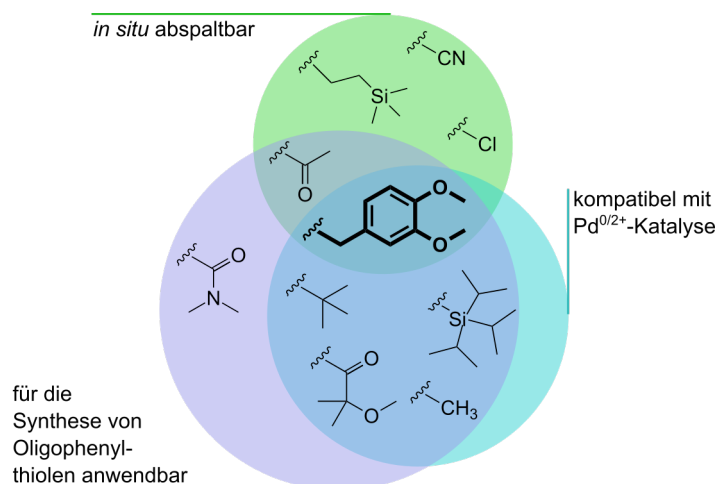


Abbildung 6.7 – Schematische Übersicht einiger zur Schützung von Thiolen in der Literatur eingesetzter Schutzgruppen inkl. deren Einteilung anhand ihrer *in situ* Abspaltbarkeit, ihrer Eignung für den Einsatz in Pd^{0/2+}-katalysierten Reaktionen, sowie ihrer bereits bekannten Verwendung im Kontext der Synthese von Oligophenylthiolen. Hervorgehoben ist die im Rahmen dieser Arbeit als besonders geeignet identifizierte 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe.

Abschließend wurde die 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe, die in vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe^[15] bereits erfolgreich für die Schützung von Selenolen angewendet wurde, untersucht. Diese Schutzgruppe vereint die folgenden Vorteile miteinander:

- Die Schutzgruppe ist mit der Pd^{0/2+}-katalysierten Suzuki-Kupplungsreaktion, die zum Aufbau des Terphenylgrundgerüsts im Rahmen der divergenten Synthesestrategie eingesetzt werden kann, kompatibel.
- Sie besitzt löslichkeitsvermittelnde Eigenschaften, die insbesondere im Kontext der Abscheidung schwerlöslicher Terphenylthiole von Vorteil sind. So sind beispielsweise Terphenyle um etwa zwei Größenordnungen schlechter löslich als die analogen Biphenyle,^[327] was den Einsatz löslichkeitsverbessernder Schutzgruppen besonders attraktiv macht.
- Von besonderem Interesse ist auch die im Rahmen dieser Arbeit festgestellte *in situ* Abspaltbarkeit der Schutzgruppe durch Zugabe von Trifluoressigsäure in die Abscheidungslösung. Monolagen, die auf diesem Weg abgeschieden werden, weisen, wie mittels Ellipsometrie, IRRAS und STM nachgewiesen werden konnte, die gleiche Qualität auf wie Schichten, die durch direkte Abscheidung freier Thiol-Präkursoren gewonnen wurden. Dies unterscheidet die 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe von anderen *in situ* abspaltbaren Schutzgruppen, deren Anwesenheit während der Abscheidung stets zu Monolagen schlechterer Qualität oder geringerer bzw. anderer Ordnung führte als Monolagen aus den jeweiligen Thiolen.^[309,332,333,336,337]

6.4 Veröffentlichung zum Projekt und eigene Anteile

„The 3,4-dimethoxybenzyl group as solubilizing protective group for the *in situ* deprotection/deposition of extended aromatic thiolate monolayers“

Adrian Wiesner, **Sonja Katzbach**, Dariusz Bebej, Martina Dettenhöfer, Michael Zharnikov und Andreas Terfort

Nano Res., **2023**, 16, 1695–1702

Eigene Anteile:

- Synthese der Zielverbindungen TPCH₃, TPF und TPCF₃, sowie der 3,4-Dimethoxybenzyl-geschützten Vorläufer TPCH₃-DB, TPF-DB und TPCF₃-DB.
- Vollständige Charakterisierung aller unbekanntten Verbindungen inkl. Zwischenstufen mittels NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ¹⁹F, HSQC, HMBC), HRMS, ATR-IR, Schmelzpunktbestimmung.
- Untersuchung der Entschützungsbedingungen und Durchführung erster Vorexperimente zur *in situ* Entschätzung.

7 Projekt 5: Der Einfluss der Kopfgruppe auf die Ladungstransporteigenschaften von Oligophenylthiolat-SAMs

7.1 Einleitung und Motivation

Aufgrund ihrer definierten Struktur und der aufrechten Orientierung der Moleküle auf der Substratoberfläche, eignen sich SAMs hervorragend zur Untersuchung der Korrelation zwischen der molekularen Struktur und den Ladungstransporteigenschaften entsprechender Molekülkontakte (*molecular junctions*).^[351–356] Insbesondere der Einfluss dipolarer bzw. polarisierender Gruppen in den Präkursormolekülen und damit einhergehende elektrostatische Effekte wurden vielfach und kontrovers diskutiert.^[357–361] Vor diesem Hintergrund besonders interessant sind Halogen-substituierte Präkursoren, die aufgrund der intrinsischen Elektronegativität und Polarisierbarkeit des Substituenten ein Dipolmoment in Richtung der Substratoberfläche aufweisen. In vorangegangenen Arbeiten zu entsprechenden aromatischen und aliphatischen Monolagen konnte zwar ein Einfluss des Substituenten auf den Tunnelstrom durch den Molekülkontakt festgestellt, aber kein eindeutiger Zusammenhang zur dipolmomentabhängigen Austrittsarbeitsänderung abgeleitet werden.^[362–365] Vielmehr wurden in der Literatur die folgenden, zum Teil widersprüchlichen Zusammenhänge diskutiert:

- Für die Serie halogensubstituierter (–F, –Cl, –Br und –I), aliphatischer SAMs fanden Wang *et al.*^[362] Tunnelraten, die mit zunehmender Polarisierbarkeit bzw. Austrittsarbeitsänderung um drei Größenordnungen anstiegen. Das –F-substituierte Derivat bildet hierbei eine Ausnahme und zeigt trotz seiner im Vergleich mit den anderen halogensubstituierten Derivaten höchsten Austrittsarbeitsänderung eine deutlich niedrigere Tunnelrate, die mit der des unsubstituierten Derivats vergleichbar ist. Baghbanzadeh *et al.*^[363] konnten dagegen für die von ihnen untersuchten halogensubstituierten, aliphatischen SAMs keinen Einfluss der verschiedenen Halogenatome auf die Tunnelrate feststellen.
- Für die auf Ag-Oberflächen abgeschiedenen Monolagen aus halogensubstituierten Benzol- und Benzylthiolen konnten Kong *et al.*^[364] eine Abnahme der Tunnelrate um 1 – 2 Größenordnungen im Vergleich zu den unsubstituierten Monolagen feststellen. Ein Vergleich

des Einflusses der einzelnen Halogensubstituenten untereinander zeigte aber keine signifikanten Unterschiede, obwohl sich die Substituenten in ihrer Polarisierbarkeit deutlich voneinander unterscheiden. *Chen et al.*^[365] stellten für die Serie der halogensubstituierten Biphenylthiolat-SAMs auf Au-Oberflächen ebenfalls keine Unterschiede zwischen den Halogensubstituenten fest. Lediglich die An- bzw. Abwesenheit eines Halogenatoms führte in Übereinstimmung mit *Kong et al.*^[364] zur Änderung der Tunnelrate. Wie von *Asyuda et al.*^[366,367] gezeigt, ist es außerdem möglich, die Tunnelrate durch eine SAM, durch Mischung der für die Abscheidung genutzten Präkursoren in unterschiedlichen Verhältnissen, gezielt einzustellen.

Neben dem Einfluss von Halogensubstituenten auf die Tunnelrate wurde in der Literatur auch der Abklingkoeffizient β in Abhängigkeit des Substituenten am Beispiel aliphatischer SAMs untersucht. Das beobachtete Verhalten wurde unter anderem mit der Größe und Form der Tunnelbarriere, dem HOMO-LUMO-Abstand, dem Kontaktwiderstand und der dielektrischen Konstante in Verbindung gebracht, jedoch keine eindeutige Abhängigkeit von einem dieser Parameter beobachtet.^[368]

Vor diesem Hintergrund sollte im Rahmen des vorliegenden Projekts der Einfluss von halogenhaltigen Kopfgruppen auf die Ladungstransporteigenschaften (Tunnelrate und Abklingkoeffizient) verschiedener aromatischer SAMs untersucht werden. Zusätzlich sollte eine detaillierte spektroskopische Charakterisierung der entsprechenden Monolagen erfolgen, um ihre Qualität sicherzustellen, und um wichtige Charakteristika wie Packungsdichten und Kippwinkel zu bestimmen. Abbildung 7.1 zeigt eine schematische Übersicht der im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchten $-H$, $-CH_3$, $-F$, $-CF_3$ und $-SF_5$ -substituierten Oligophenylthiole zusammen mit der in diesem Kapitel verwendeten Abkürzungsnomenklatur.

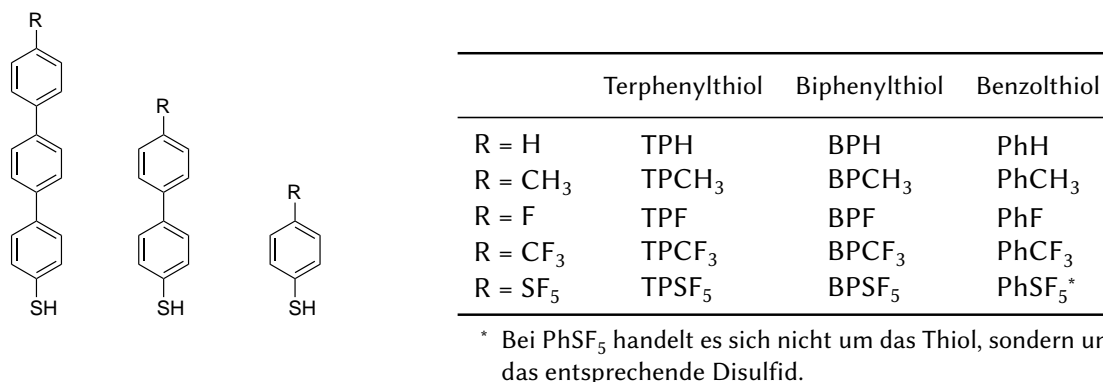


Abbildung 7.1 – Übersicht über die im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchten Oligophenylthiole und ihre Abkürzungsnomenklatur.

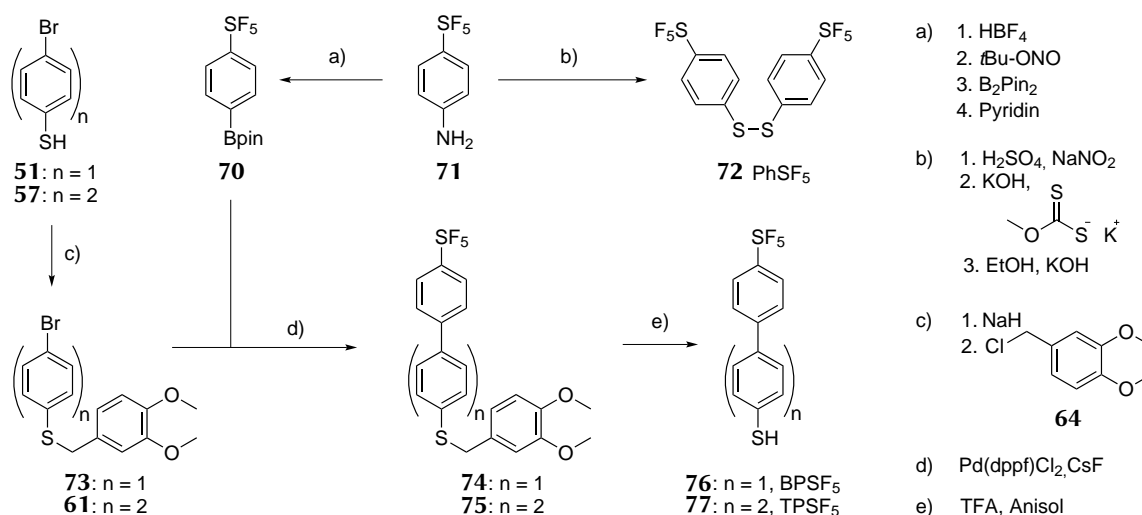
7.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden die in Abbildung 7.1 dargestellten, verschiedenen substituierten Oligophenylthiole auf Gold-Oberflächen abgeschieden und die jeweils erhaltenen Monolagen untersucht. Die Diskussion der Ergebnisse beginnt mit der Synthese der Präkursormoleküle, die nicht bereits vorlagen. Anschließend folgt die Diskussion der Abscheidungen und der in der Arbeitsgruppe *Zharnikov* durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen Monolagen. Abschließend werden die Austrittsänderung und die Ladungstransporteigenschaften der verschiedenen Monolagen, die ebenfalls durch die Arbeitsgruppe *Zharnikov* gemessen wurden, anhand der gemeinsamen Veröffentlichungen^[369,370] diskutiert.

7.2.1 Synthese der substituierten Oligophenylthiole

Die kommerziell erhältlichen Benzol- und Biphenylthiol-Derivate PhH, PhCH₃, PhF, PhCF₃ und BPH wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die substituierten Oligophenylthiole BPF, BPCH₃, BPCF₃ und TPH wurden in vorangegangenen Arbeiten gemäß *Kang et al.*^[304] und *Frey et al.*^[371] hergestellt und standen für die Untersuchungen bereits zur Verfügung. Die substituierten Terphenylthiole TPCH₃, TPF und TPCF₃ wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit, wie in Projekt 4 beschrieben, synthetisiert. Im Rahmen dieses Projekts und in Zusammenarbeit mit *Zeplichal*^[372] wurden die –SF₅-substituierten Oligophenylthiole TPSF₅, BPSF₅ und PhSF₅, deren Syntheserouten in Schema 7.1 dargestellt sind und im folgenden diskutiert werden sollen, hergestellt.

Die in Projekt 4 entwickelte Syntheseroute zur Darstellung substituierter Terphenylthiole sollte im Rahmen des vorliegenden Projekts auch zur Darstellung von 4''-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **77** (TPSF₅) angewendet werden. Die für die Suzuki-Kupplung benötigte Phenylboronsäure bzw. der entsprechende, Pinakol-geschützte Boronsäureester wurde zunächst ausgehend von 4-(Pentafluorsulfanyl)anilin **71** gemäß einer Reaktionsvorschrift von *Iakobson et al.*^[373] hergestellt. Die Darstellung des Boronsäureesters 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan **70** durch Diazotierung von **71** mit *t*Bu-ONO und anschließende Umsetzung mit B₂pin₂ gelang der Literatur^[373] entsprechend in einer Ausbeute von 80 %. In Anlehnung an die in Projekt 4 diskutierten Kupplungsreaktionen wurde der Boronsäureester **70** anschließend mit bereits aus dem vorangegangenen Projekt vorhandenem (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **61** unter Zugabe von Pd(dppf)Cl₂ und Ag₂CO₃ umgesetzt. Nach der Aufarbeitung konnte (3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-(pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **75** in einer Ausbeute von 85 % erhalten werden. Auch die zuvor entwickelten Reaktionsbedingungen zur Abspaltung der 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe unter Verwendung von TFA und Anisol konnten auf



Scheme 7.1 – Übersicht über die Synthese der –SF₅-substituierten Präkursoren 1,2-Bis(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)disulfan **72** (PhSF₅), 4'-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **76** (BPSF₅) und 4'-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **77** (TPSF₅) ausgehend vom gemeinsamen Vorläufer 4-(Pentafluorsulfanyl)anilin **71**.

das –SF₅-substituierte Derivat übertragen und TPSF₅ **77** in einer Ausbeute von 82 % erhalten werden.

Die Darstellung von 4'-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **76** (BPSF₅) erfolgte analog. Hierzu wurde zunächst der Kupplungsbaustein (4-Bromphenyl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **73** durch Umsetzung von 4-Bromthiophenol **51** mit 4-(Chlormethyl)-1,2-dimethoxybenzol **64** in Anlehnung an die bereits zuvor beschriebene Schützung von 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **57** in einer Ausbeute von 79 % hergestellt. Die anschließende Suzuki-Kupplung mit dem Boronsäureester **70** erfolgte unter analogen Bedingungen wie die Darstellung von **75** und lieferte (3,4-Dimethoxybenzyl)(4'-(pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)sulfan **74** in einer Ausbeute von 85 %. Auch die Entschützungsbedingungen ließen sich problemlos auf das Biphenylderivat übertragen und lieferten das Produkt BPSF₅ **76** in einer Ausbeute von 94 %.

Zu der von Zeplichal^[372] durchgeführten Synthese von 1,2-Bis(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)disulfan **72** (PhSF₅) wurde, wie Schema 7.1 zu entnehmen ist, ebenfalls der gemeinsame Vorläufer 4-(Pentafluorsulfanyl)anilin **71** eingesetzt. In einer einstufigen Reaktion in Anlehnung an eine Reaktionsvorschrift von Waern *et al.*^[374] gelang die Synthese von **72** durch Diazotierung von **71** und anschließende Umsetzung mit Kaliummethylxanthat in einer Ausbeute von 80 %.

7.2.2 Spektroskopische und mikroskopische Charakterisierung der Monolagen

IRRAS

In Übereinstimmung mit der in Projekt 4 diskutierten, ausführlichen IR-spektroskopischen Charakterisierung der $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$ und $-\text{CF}_3$ -terminierten Terphenylthiolat-Monolagen sollten im Rahmen des vorliegenden Projekts auch die Oligophenylthiolat-SAMs mit $-\text{SF}_5$ -Kopfgruppe IR-spektroskopisch untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.2 vergleichend dargestellt und werden an dieser Stelle kurz diskutiert. Für eine ausführlichere Diskussion sei auf die Dissertation von Wiesner^[297] und die gemeinsame Veröffentlichung^[370] verwiesen.

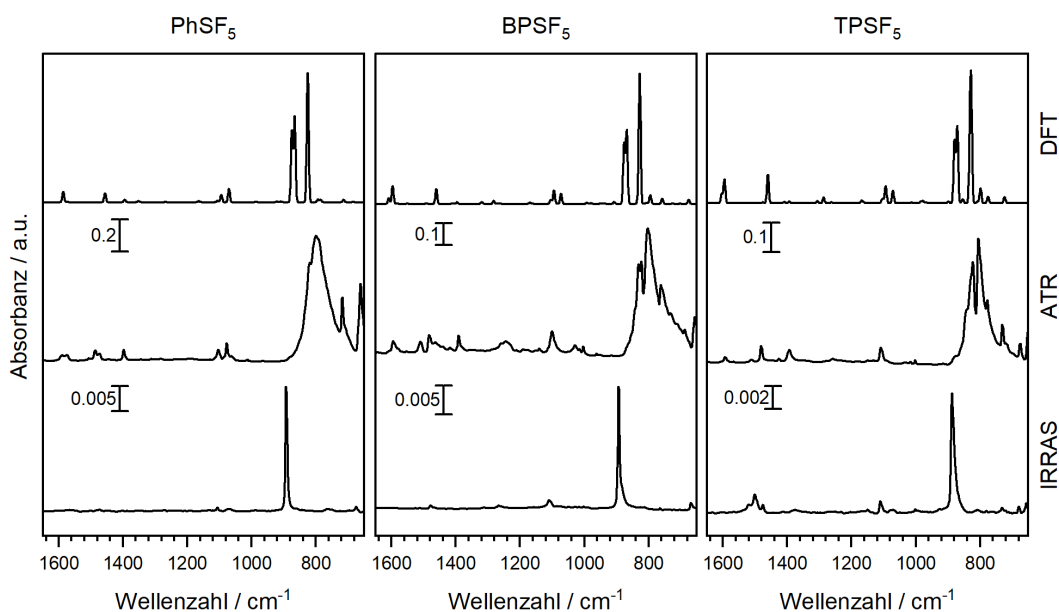


Abbildung 7.2 – Übersicht über berechnete (DFT) und experimentell bestimmte (ATR) IR-Spektren von PhSF₅, BPSF₅ und TPSF₅ im Vergleich mit IR-Spektren von SAMs (IRRAS), die aus diesen Präkursoren abgeschieden wurden. Erstellt auf Grundlage von Liu *et al.*^[370]

Die mittels DFT berechneten IR-Spektren zeigen jeweils bei $870 - 875 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Bande, die sich der Streckschwingung der äquatorialen Fluoratome der $-\text{SF}_5$ -Gruppe zuordnen lässt und eine noch intensivere Bande der Streckschwingung des apikalen Fluoratoms der $-\text{SF}_5$ -Gruppe bei $825 - 830 \text{ cm}^{-1}$. Diese für die $-\text{SF}_5$ -Gruppe charakteristischen,^[375-377] starken S-F-Streckschwingungen finden sich im Bereich um 800 cm^{-1} in den ATR-Spektren aller drei $-\text{SF}_5$ -terminierten Oligophenylthiol-Präkursoren wieder. Im Gegensatz hierzu enthalten die IRRAS-Spektren aller drei Oligophenylthiolat-SAMs lediglich eine sehr intensive Bande bei $887 - 894 \text{ cm}^{-1}$, einem Bereich, in dem die entsprechenden ATR-Spektren keine signifikanten Banden zeigen. Die ausgesprochen starke Intensität legt den Oberflächenauswahlregeln

folgend nahe, dass es sich bei dieser Bande um die parallel (\parallel) zur Molekülhauptachse verlaufende Schwingung des apikalen Fluoratoms der $-\text{SF}_5$ -Gruppe handelt. Diese Zuordnung würde eine außergewöhnlich hohe Bandenverschiebung zwischen ATR- und IRRA-Spektrum von $>40\text{ cm}^{-1}$ bedeuten. Im Vergleich dazu weisen die CF_3 - und $\text{C}-\text{F}$ -Schwingungen der entsprechend substituierten Terphenylthiolate (siehe Abschnitt 9.6 und *Wiesner et al.*^[300]) Verschiebungen von nur $<10\text{ cm}^{-1}$ auf. Da mehrere Wiederholungen der Abscheidungsexperimente unabhängig von der Anzahl der Phenylringe im Rückgrat der Präkursoren stets das gleiche Phänomen zeigten, kann davon ausgegangen werden, dass diese Verschiebung eine Besonderheit der $-\text{SF}_5$ -Gruppe darstellt.

Die Schwingungen des aromatischen Rückgrats sind im Vergleich mit den $\text{S}-\text{F}$ -Schwingungen deutlich schwächer ausgeprägt. Einige dieser Banden, zum Beispiel die beiden Banden bei ca. 1394 cm^{-1} und bei ca. 1595 cm^{-1} , die sich senkrecht (\perp) zur Molekülhauptachse orientierten Schwingungen zuordnen lassen, sind in den IRRA-Spektren fast vollständig ausgelöscht. Gemäß der Oberflächenauswahlregeln (siehe Abschnitt 2.3.3) kann daher auf eine aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche geschlossen werden. Aufgrund der geringen Bandenintensitäten wurde auf eine Bestimmung des Kippwinkels auf Grundlage der IR-Spektren verzichtet. Weitere Informationen über die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche wurden stattdessen durch komplementäre Methoden, wie die in einem späteren Abschnitt beschriebene Auswertung der NEXAFS-Spektren erhalten.

STM

Im Rahmen dieses Projekts wurden stellvertretend für die Reihe der $-\text{SF}_5$ -substituierten Oligophenylthiolat-SAMs Monolagen aus TPSF_5 mittels STM untersucht. Entsprechende Untersuchungen der $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$ und $-\text{F}$ -terminierten Terphenylthiolat-Monolagen wurden bereits in Kapitel 6 diskutiert. Eine detailliertere Beschreibung der Ergebnisse inkl. der entsprechenden Abbildungen sind der Dissertation von *Wiesner*^[297] und den gemeinsamen Publikationen^[300,370] zu entnehmen.

Die mittels STM bestimmte Packungsdichte der Moleküle innerhalb der TPSF_5 -Monolage ist mit $3.48 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ geringer als die der, in Kapitel 6 untersuchten Monolagen mit Packungsdichten von $4.63 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$. Auch die Elementarzellen unterscheiden sich: Während die $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$ und $-\text{F}$ -terminierten Terphenylthiolate sich jeweils in einer $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Elementarzelle anordnen, kann aus den STM-Bildern des $-\text{SF}_5$ -substituierten Derivats das Vorliegen der (2×4) Elementarzelle abgeleitet werden. Die geringere Packungsdichte im Fall der TPSF_5 -SAM lässt sich durch den höheren sterischen Anspruch dieser Kopfgruppe im Vergleich mit den anderen untersuchten Kopfgruppen erklären. Die mittels STM bestimmten Abstände benachbarter Moleküle von $0.60 - 0.64\text{ nm}$ stimmen gut mit dem van-der-Waals-Radius der $-\text{SF}_5$ -Gruppe von etwa 0.63 nm überein, sodass trotz der geringeren Packungsdichte von einer dicht gepackten Monolage ausgegangen werden kann.

Kontaktwinkelgoniometrie

Zur Bestimmung der Benetzbarkeit bzw. Hydrophobie der $-\text{SF}_5$ -terminierten SAMs wurden in der Arbeitsgruppe *Zharnikov* die vorrückenden und zurückweichenden Kontaktwinkel φ_{adv} und φ_{rec} von Wassertropfen auf den SAM-beschichteten Oberflächen gemessen. Für die drei $-\text{SF}_5$ -substituierten Oligophenylthiolat-SAMs wurden vorrückende Kontaktwinkel von $92 - 102^\circ$ erhalten. Diese sind, wie Tabelle 7.1 auf Seite 121 entnommen werden kann, größer als die analogen Winkel $-\text{CF}_3$ -terminierter Biphenylthiolat-SAMs,^[304] woraus eine höhere Hydrophobie der $-\text{SF}_5$ im Vergleich mit der $-\text{CF}_3$ -Gruppe abgeleitet werden kann. Gleichzeitig sind die Kontaktwinkel der im Rahmen dieses Projekts untersuchten, aromatischen, $-\text{SF}_5$ -terminierten SAMs etwas niedriger als die von *Winter et al.*^[378] untersuchten, Alkanthiolat-SAMs mit gleicher Kopfgruppe, die statische Kontaktwinkeln von $90 - 112^\circ$ aufweisen. Dieser Unterschied ist durch die höhere Polarität des aromatischen im Vergleich mit dem aliphatischen Rückgrat erklärbar.^[304]

XPS

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden in der Arbeitsgruppe *Zharnikov* XP-Spektren der untersuchten Oligophenylthiolat-Monolagen erhalten. Einige der zu Vergleichszwecken herangezogenen XP-Spektren der ebenfalls diskutierten Biphenylthiolate wurden bereits in vorangegangenen Publikationen^[366,367] veröffentlicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die XP-Spektren (siehe Abbildung 7.3) exemplarisch am Beispiel der unterschiedlich substituierten Terphenylthiolat-SAMs diskutiert. Eine vollständigere und vergleichende Diskussion aller erhaltenen Daten ist den gemeinsamen Publikationen^[369,370] zu entnehmen.

Aus den S 2p, C 1s und F 1s XP-Spektren der verschieden substituierten Terphenylthiolat-SAMs lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- Die S 2p-Spektren der $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$ und $-\text{CF}_3$ -substituierten Terphenylthiolat-SAMs zeigen jeweils ausschließlich ein S $2p_{3/2,1/2}$ -Dublett (blau) bei einer Bindungsenergie von ca. 162 eV. Dieses ist charakteristisch für an Edelmetalle gebundene Thiolate,^[109–111] sodass darauf geschlossen werden kann, dass alle Thiolat-Gruppen an die Oberfläche gebunden vorliegen und die Bildung der Monolagen dementsprechend in allen Fällen erfolgreich war. In keinem der Spektren sind Hinweise auf physisorbierte Moleküle bei 163 eV oder das Vorliegen oxidierter Produkte bei 165 – 169 eV^[109] erkennbar. Im XP-Spektrum der TPSF₅-SAM ist neben dem bereits diskutierten Signal ein zusätzliches, deutlich intensiveres S $2p_{3/2,1/2}$ -Dublett (rot) bei einer Bindungsenergie von ca. 172 eV enthalten. Eine derart hohe Bindungsenergie ist typisch für die $-\text{SF}_5$ -Gruppe^[375,379] und lässt sich mit den fünf elektronenziehenden Fluor-Substituenten erklären. Die im Vergleich mit dem Thiolat-Signal deutlich höhere Signalintensität der $-\text{SF}_5$ -Gruppe ist auf die Abschwächung des Thiolat-Signals durch die darüber liegende Schicht zurückzuführen.^[380] Dieser Intensitätsunterschied zwischen Thiolat- und $-\text{SF}_5$ -Signal korreliert mit der Moleküllänge bzw.

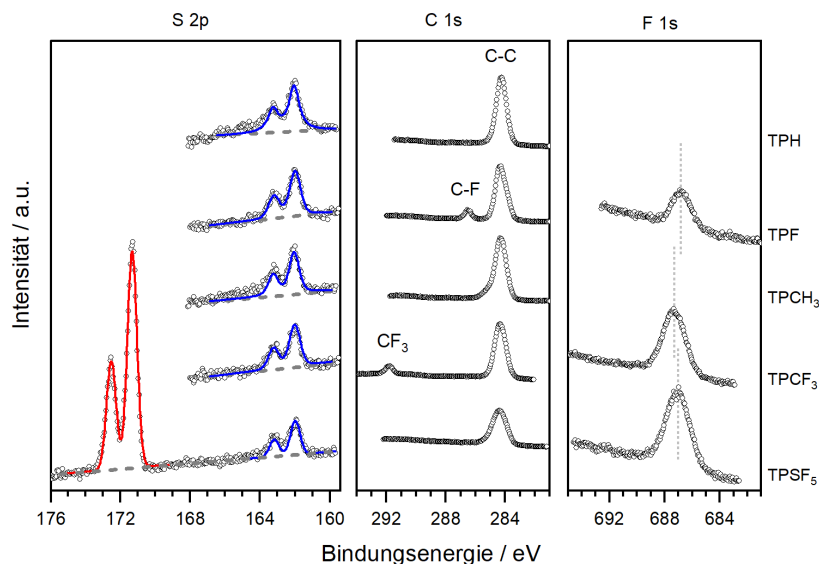


Abbildung 7.3 – Vergleich der S 2p (links), C 1s (Mitte) und F 1s (rechts) XP-Spektren der Terphenylthiolat-SAMs mit verschiedenen Kopfgruppen. Die S 2p und C 1s-Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 350 eV, die F 1s-Spektren bei 750 eV gemessen. Die gemessenen S 2p-Spektren wurden mit S $2p_{3/2,1/2}$ -Dubletts (blaue bzw. rote, durchgezogene Linie) und einem linearen Untergrund (graue, gestrichelte Linie) gefittet. Die gepunkteten grauen Linien in den F 1s-Spektren markieren die Positionen der jeweiligen Bindungsenergien. Erstellt auf Grundlage von Liu *et al.*^[369,370]

der Schichtdicke der gebildeten SAM und ist folglich für TPSF_5 größer als für die Derivate mit nur einem oder zwei Phenylringen im Rückgrat.

- Die C 1s-Spektren aller untersuchten Terphenylthiolat-Monolagen sind von einem Signal bei 284.5 – 284.3 eV dominiert. Dieses ist typisch für das Terphenylrückgrat^[381] und stellt erwartungsgemäß das einzige Signal in den Spektren der $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ und $-\text{SF}_5$ -substituierten Thiolat-Monolagen dar. Im Spektrum der TPF-SAM ist ein weiteres, deutlich weniger intensives Signal bei einer Bindungsenergie von 286.5 eV enthalten, das sich der C–F-Bindung^[382] zuordnen lässt. Analog enthält das XP-Spektrum der TPCF_3 -Monolage das für $-\text{CF}_3$ -Gruppen^[367] charakteristische Signal bei einer Bindungsenergie von 291.8 eV. Aus der Abwesenheit weiterer Signale in allen untersuchten Monolagen kann auf die Abwesenheit von Kontaminationen und auf eine erfolgreiche Abscheidung geschlossen werden.
- Die F 1s XP-Spektren der $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$ und $-\text{SF}_5$ -substituierten Monolagen zeigen jeweils ein einzelnes Signal bei Bindungsenergien von 686.8 eV, 687.3 eV und 687.0 eV. Die voneinander leicht abweichenden Bindungsenergien lassen sich durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Substituenten erklären: Die im Vergleich mit der $-\text{CF}_3$ und $-\text{SF}_5$ -Gruppe niedrigere Elektronegativität des Fluor-Substituenten spiegelt sich entsprechend in der niedrigsten Bindungsenergie der untersuchten Derivate wider. Die unterschiedlichen Signalintensitäten sind auf die verschiedene Anzahl an Fluoratomen in den Präkursoren zurückzuführen.

Neben dieser qualitativen Diskussion der XP-Spektren wurden auf ihrer Grundlage auch Schichtdicken und Packungsdichten der untersuchten Monolagen berechnet. Diese sind, sofern bekannt, zusammen mit Vergleichswerten, die auf Basis der Auswertung von IRRAS- bzw. STM-Untersuchungen erhalten wurden, in Tabelle 7.1 auf Seite 121 aufgelistet. Alle auf Grundlage der XP-Spektren erhaltenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesen Vergleichswerten, sowie mit den theoretisch berechneten Schichtdicken, die ebenfalls der Tabelle zu entnehmen sind, sodass in allen Fällen auf die erfolgreiche Bildung von Monolagen aus dicht gepackten Molekülen geschlossen werden kann.

NEXAFS-Spektroskopie

Zusätzlich zu den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten XP-Spektren wurden im Rahmen des vorliegenden Projekts auch NEXAFS-Spektren durch die Arbeitsgruppe *Zhar-nikov* gemessen. Die vollständigen Daten und ihre Diskussion sind den entsprechenden Publikationen^[366,367,369,370] zu entnehmen. An dieser Stelle werden exemplarisch die Spektren der Terphenylthiolat-SAMs gezeigt und diskutiert. Abbildung 7.4 enthält neben den NEXAFS-Spektren beim magischen Winkel von 55° auch die Differenzspektren (90°-20°), sowie eine tabellarische Zuordnung der nummerierten Resonanzen zusammen mit ihren jeweiligen Bindungsenergien (BE).

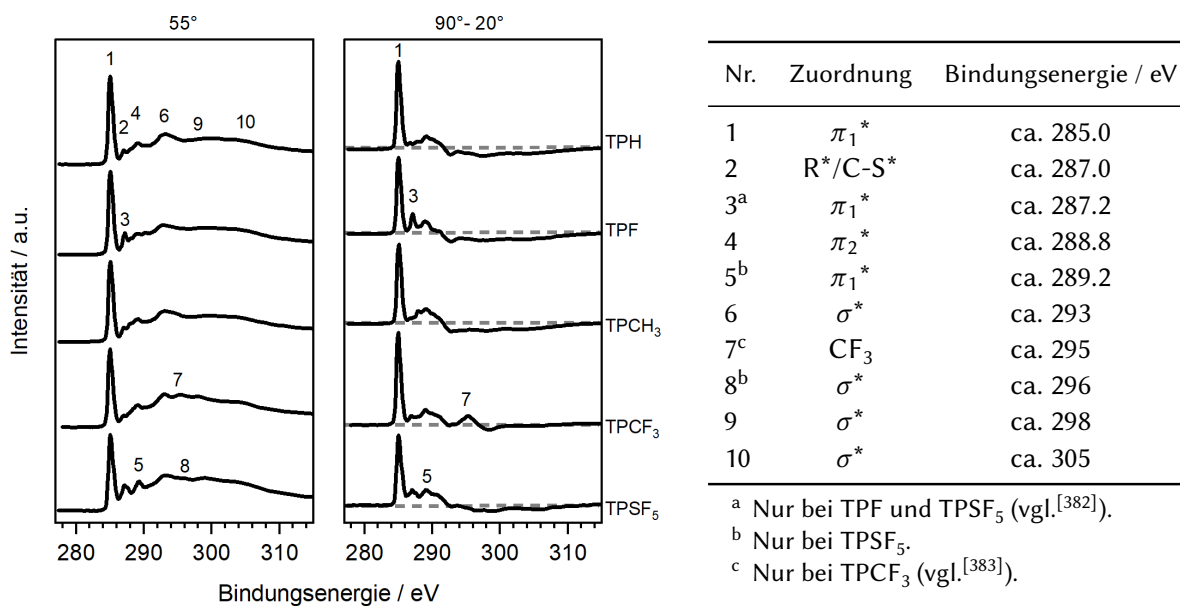


Abbildung 7.4 – Vergleich der NEXAFS-Spektren der Terphenylthiolat-SAMs bei 55° (links) zusammen mit den Differenzspektren (Mitte) und einer tabellarischen Zuordnung der in den Spektren nummerierten Resonanzen und der jeweiligen Bindungsenergien (rechts). Erstellt auf Grundlage von *Liu et al.*^[369,370]

Alle NEXAFS-Spektren beim magischen Winkel von 55° zeichnen sich durch das für Phenylgruppen-haltige Moleküle^[113,384,385] typische Resonanzmuster aus, das üblicherweise auch

bei Terphenyl-basierten Monolagen^[371,381,386] beobachtet wird. Auffällig ist die insbesondere in den Spektren von TPF und TPSF₅ beobachtbare Aufspaltung der π^* -Resonanzen des terminalen Phenylrings, die sich mit dem, in beiden Fällen vorhandenen, stark elektronegativen Substituenten in der 4-Position erklären lässt.^[382]

Aus den in Abbildung 7.4 gezeigten Differenzspektren kann, wie in Abschnitt 2.3.7 näher erläutert, auf die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche geschlossen werden.^[113] Die in den Differenzspektren positiven Intensitäten der π^* -Resonanzen, deren zugehörige Orbitale senkrecht zur Ringebene des Terphenylrückgrats orientiert sind, deutet auf eine aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche hin. Dies wird durch die negativen Intensitäten der σ^* -Resonanzen, deren Orbitale in der Ringebene liegen, bestätigt. Auf Grundlage der Anisotropie der intensiven π_1^* -Resonanz bei ca. 285.0 eV wurden gemäß Abschnitt 2.3.7 die Kippwinkel der Moleküle auf der Substratoberfläche relativ zur Oberflächennormalen bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 7.1 im Vergleich mit auf Basis von IRRA-Spektren berechneten Vergleichswerten tabelliert, sofern vorhanden.

Die auf Basis der NEXAFS-Spektren bestimmten Kippwinkel stimmen gut mit den auf Grundlage der IRRA-Spektren bestimmten Winkeln überein. Alle Terphenylthiolat-Monolagen setzen sich aus aufrecht angeordneten Molekülen mit Kippwinkeln im Bereich von 13 – 22° zusammen. Auch die Biphenylthiolat-SAMs weisen geringe Kippwinkel von vergleichbarer Größe auf. Mit Werten von ca. 47° zeigen die –H, –CH₃ und –F-substituierten Benzolthiolat-SAMs dagegen deutlich größere Kippwinkel, die mit den für diese Moleküle geringeren Packungsdichten korrelieren. Die –CF₃-Gruppe dagegen scheint einen positiven Einfluss auf die Packung von PhCF₃ zu haben. Dies zeigt sich insbesondere beim Kippwinkel, der mit 28° deutlich geringer ist als der der anderen Benzolthiolat-SAMs.

Aus der spektroskopischen und mikroskopischen Charakterisierung der erhaltenen Monolagen, deren Ergebnisse in Tabelle 7.1 zusammengefasst sind, lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- Die besten Ergebnisse hinsichtlich Schichtdicke, Kippwinkel und Packungsdichte wurden, den Erwartungen^[371] entsprechend, unter Verwendung der Bi- und Terphenylthiol-Präkursoren erzielt.
- In Übereinstimmung mit Literaturergebnissen^[295,371,387–389] verwandter Systeme zeigen die Monolagen aus den substituierten Benzolthiolen größere Kippwinkel und geringere Packungsdichten. Sie zeichnen sich aber trotzdem durch eine regelmäßige und aufrechte Orientierung aus, sodass auch diese Monolagen für Experimente zur Bestimmung der Ladungstransporteigenschaften geeignet sind.
- Mit Ausnahme der –SF₅-Gruppe hat die Kopfgruppe der SAM-Präkursoren keinen Einfluss auf Packungsdichte und Kippwinkel (siehe auch die übereinstimmende Interpretation der STM-Bilder in Kapitel 6). Alleine die –CF₃-Gruppe scheint sich, vermutlich aufgrund von

Wechselwirkungen zwischen benachbarten $-\text{CF}_3$ -Gruppen positiv auf die aufrechte Orientierung der Moleküle auszuwirken, sodass für die entsprechenden SAMs vergleichsweise geringere Kippwinkel bestimmt wurden. Aufgrund des im Vergleich mit den anderen untersuchten Kopfgruppen deutlich höheren sterischen Anspruchs der $-\text{SF}_5$ -Gruppe zeigen die Monolagen der entsprechend substituierten Oligophenylthiolate eine geringere Packungsdichte. Wie die Kippwinkel von ca. $22 - 28^\circ$ zeigen, bestehen die $-\text{SF}_5$ -terminierten Monolagen unabhängig von der Anzahl der Phenylringe im molekularen Rückgrat aus aufrecht angeordneten Molekülen.

Tabelle 7.1 – Übersicht über Schichtdicken und Packungsdichten der aus den substituierten Oligophenylthiolat-Präkursoren erhaltenen Schichten zusammen mit den Kippwinkeln der Moleküle innerhalb dieser Schichten. Die Werte wurden auf Basis von ellipsometrischen Untersuchungen, theoretischen Berechnungen, sowie IRRAS-, XP- und NEXAFS-Spektroskopie ermittelt. Zusätzlich sind die Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf der jeweiligen SAM enthalten.

SAM	Schichtdicke / nm			Kippwinkel $\beta / ^\circ$		Packungsdichte / Moleküle/cm ²		Kontaktwinkel / $^\circ$	
	Ellipsom.	XPS	ber.*	IRRAS	NEXAFS	STM	XPS	φ_{adv}	φ_{rec}
TPH	–	1.50±0.30	1.75	–	19 ±3	–	4.5×10 ¹⁴	–	–
BPH ^a	–	1.15±0.30	1.31	–	10 ±3	–	4.6×10 ¹⁴	71	66
PhH	–	0.57±0.30	0.87	–	48 ±3	–	3.8×10 ¹⁴	–	–
TPCH ₃	1.82±0.07	1.78±0.30	1.84	28±2	20 ±3	4.63×10 ¹⁴	4.6×10 ¹⁴	–	–
BPCH ₃ ^b	–	1.31±0.30	1.40	–	16.5±3.0	–	4.1×10 ¹⁴	85	81
PhCH ₃	–	0.59±0.30	0.96	–	46.5±3.0	–	4.0×10 ¹⁴	–	–
TPF	1.68±0.06	1.52±0.30	1.80	9±1	21 ±3	4.63×10 ¹⁴	4.6×10 ¹⁴	–	–
BPF ^a	–	0.98±0.30	1.36	–	25.5±3.0	–	4.1×10 ¹⁴	85	79
PhF	–	0.56±0.30	0.92	–	48 ±3	–	3.9×10 ¹⁴	–	–
TPCF ₃	1.56±0.05	1.80±0.20	1.88	18±5	13 ±3	4.63×10 ¹⁴	4.4×10 ¹⁴	–	–
BPCF ₃ ^b	–	1.33±0.30	1.44	–	15.5±3.0	–	4.1×10 ¹⁴	95	90
PhCF ₃	–	0.68±0.30	1.00	–	29 ±3	–	4.2×10 ¹⁴	–	–
TPSF ₅	2.37±0.05	1.83±0.15	1.89	–	22 ±5	3.48×10 ¹⁴	3.6×10 ¹⁴	102	80
BPSF ₅	1.86±0.06	1.41±0.11	1.47	–	26.5±5.0	–	3.2×10 ¹⁴	98	78
PhSF ₅	0.84±0.05	0.98±0.08	1.05	–	27.5±5.0	–	3.0×10 ¹⁴	92	70

Die in dieser Tabelle enthaltenen Daten wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, *Wiesner et al.*^[300] und *Liu et al.*^[369,370] entnommen und im Rahmen der vorliegenden Arbeit um ellipsometrisch bestimmte bzw. berechnete Schichtdicken ergänzt. Zu Vergleichszwecken enthält die Tabelle außerdem die folgenden relevanten Messdaten aus vorangegangenen Publikationen:

^a Schichtdicke, Kippwinkel und Packungsdichte aus *Asyuda et al.*,^[366] Kontaktwinkel aus *Kang et al.*^[304]

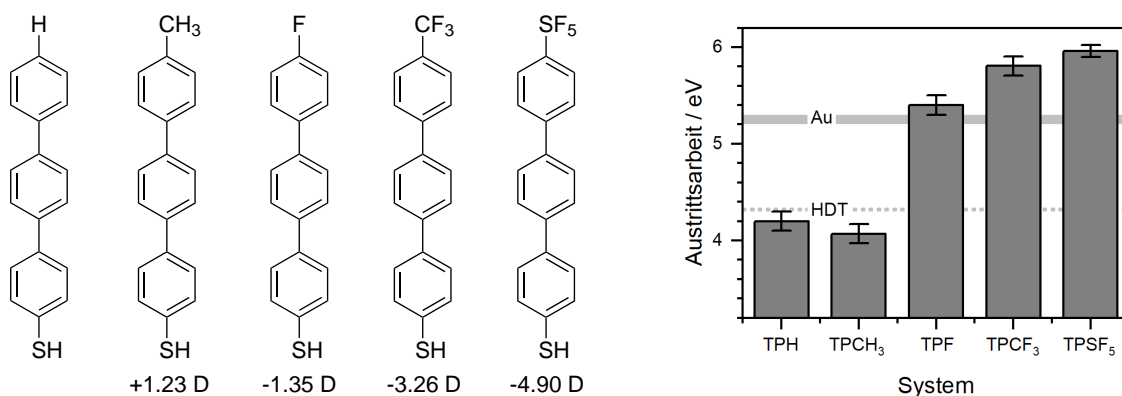
^b Schichtdicke, Kippwinkel und Packungsdichte aus *Asyuda et al.*,^[367] Kontaktwinkel aus *Kang et al.*^[304]

* Berechnete Moleküllängen unter Einbeziehung der van-der-Waals-Radien^[390] von Schwefel (0.18 nm) und je nach Kopfgruppe Fluor (0.147 nm) bzw. Wasserstoff (0.12 nm).

7.2.3 Bestimmung der Austrittsenergieänderung und der Ladungstransporteigenschaften

Austrittsenergieänderung

Die Bestimmung der Austrittsenergie der mit Oligophenylthiolat-SAMs beschichteten Gold-Oberflächen erfolgte durch Auswertung der Sekundärelektronenkante (SECO) in den XP-Spektren im Bezug auf eine HDT-SAM mit einer bekannten Austrittsenergie von 4.32 eV.^[391] Die Messergebnisse werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit exemplarisch anhand der Terphenylthiolat-SAMs gezeigt und diskutiert. Weitere Ergebnisse und analoge Messungen zu den Benzol- und Biphenylthiolat-SAMs sind den entsprechenden Publikationen^[366,367,369,370] zu entnehmen.



(a) Dipolmomente der Terphenylthiole.

(b) Austrittsenergieänderungen der Terphenylthiolat-SAMs.

Abbildung 7.5 – a) Werte und Richtungen der Dipolmomente der untersuchten Terphenylthiole (auf Basis der jeweiligen Kopfgruppen) und b) Austrittsenergieänderungen der entsprechenden Monolagen im Vergleich mit der Austrittsenergie einer blanken Gold-Oberfläche (5.2 – 5.3 eV^[392,393] hellgraue, durchgezogene Linie) und einer Hexadecanthal-SAM (4.32 eV^[391] HDT, hellgraue gepunktete Linie). Erstellt auf Grundlage von Liu *et al.*^[369,370]

Wie Abbildung 7.5 zeigt, korreliert die Austrittsenergieänderung mit dem Betrag und der Richtung des Dipolmoments der Kopfgruppe des jeweiligen Präkursor-Moleküls. Den Erwartungen entsprechend zeigen die mit TPCF₃, TPF oder TPSF₅ beschichteten Oberflächen mit 5.4 – 5.9 eV eine im Vergleich deutlich erhöhte Austrittsenergie. Besonders hervorzuheben ist hier der Effekt der –SF₅-Gruppe. Durch diese lässt sich eine Austrittsenergie von annähernd 6 eV erzielen und damit ein Wert, der sowohl die Austrittsenergien trifluormethylierter, aromatischer (ca. 5.5 eV^[367]), als auch die perfluorierter, aliphatischer (5.56 eV^[370,394,395]) Monolagen deutlich übertrifft. Die im Vergleich mit der blanken Gold-Oberfläche niedrigere Austrittsenergie eines mit einer unpolaren SAM beschichteten Substrats ist mit dem zusätzlichen Einfluss des Dipolmoments der Gold-Schwefel-Bindung^[291,396,397] und der damit einhergehenden Ladungsumverteilung bei der Adsorption der Präkursoren an der Oberfläche zu erklären. Der Gesamteinfluss einer SAM auf die Austrittsenergie ist dementsprechend als Überlagerung der

Effekte des Dipolmoments der Bindung an das Substrat mit dem Dipolmoment der Kopfgruppe zu verstehen.

Die Austrittsenergieänderungen, die durch die Biphenyl- und Benzolthiolat-SAMs (hier nicht gezeigt) verursacht werden, verhalten sich in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen^[398] bis auf geringfügige Abweichungen in den absoluten Werten analog und korrelieren ebenfalls mit der Stärke und Richtung des Dipolmoments der jeweiligen Kopfgruppe. Die Abweichungen in den absoluten Werten lassen sich mit den insbesondere im Fall der Benzolthiolat-SAMs geringeren Packungsdichten und höheren Kippwinkel (siehe Tabelle 7.1) erklären. Diese Monolagenqualität und damit auch die effektive Austrittsenergieänderung hängen stark von den jeweiligen Abscheidungsparametern ab und können von System zu System stark variieren. Dies führt dazu, dass die Bi- und Terphenylthiolat-Systeme trotz ihrer vergleichsweise höheren Widerstände und schlechteren Ladungstransporteigenschaften^[399–401] für die elektrostatische Modifizierung von Grenz- und Oberflächen in einigen Fällen bevorzugt werden sollten.

Ladungstransporteigenschaften

Zur Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften und ihrer Abhängigkeit von der Kopfgruppe und der Länge des Rückgrats wurden in der Arbeitsgruppe *Zharnikov* entsprechende Messungen an Au/SAM//Ga₂O₃/EGaIn-Kontakten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.6a exemplarisch am Beispiel der Fluor-terminierten Oligophenylthiolate gezeigt. Die analogen, semilogarithmischen Auftragungen der elektrischen Stromdichte J in Abhängigkeit der angelegten Spannung V für die Oligophenylthiolat-SAMs mit $-H$, $-CH_3$, $-CF_3$ und $-SF_5$ -Kopfgruppen sind den dazugehörigen Publikationen^[369,370] zu entnehmen.

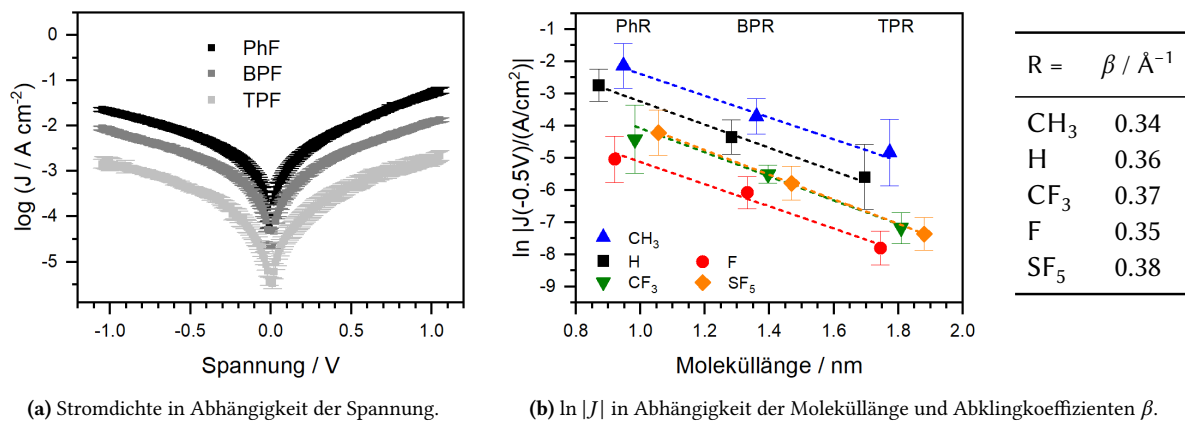


Abbildung 7.6 – a) Semilogarithmische Auftragung der Stromdichte J in Abhängigkeit der angelegten Spannung V am Beispiel der Fluor-terminierten Oligophenylthiolat-SAMs und b) Auftragung von $\ln |J|$ bei einer Spannung von -0.5 V in Abhängigkeit der Moleküllänge und Auflistung der aus den linearen Fits bestimmten Abklingkoeffizienten β . Erstellt auf Grundlage von *Liu et al.*^[369,370]

Wie Abbildung 7.6a zu entnehmen ist, sinkt die elektrische Stromdichte den Erwartungen entsprechend mit steigender Moleküllänge. Dieser Zusammenhang lässt sich nicht nur für die –F-substituierten Monolagen, sondern auch für die anderen untersuchten Serien an Oligophenylthiolat-SAMs feststellen. Mit wenigen Ausnahmen (TPCF₃ und PhCF₃, an dieser Stelle nicht gezeigt) sind alle J - V -Kurven um eine Spannung von 0 V herum symmetrisch bzw. weisen nur leichte Asymmetrien auf. Die Gleichrichtungskoeffizienten RR (siehe Gleichung (7.1)) aller untersuchten Oligophenylthiolate liegen im Bereich von 1 – 7. Diese Werte sind deutlich kleiner als die für molekulare Gleichrichter üblichen Werte von 10^3 – 10^5 ,^[402,403] sodass daraus geschlossen werden kann, dass die im Rahmen dieses Projekts untersuchten Moleküle keine gleichrichtenden Eigenschaften aufweisen.

$$RR = \left| \frac{J(+V)}{J(-V)} \right| \quad (7.1)$$

Der Vergleich der J - V -Kurven der verschieden substituierten Terphenylthiolat-SAMs zeigt, wie Abbildung 7.6b exemplarisch am Beispiel der Auftragung $\ln J(0.5 V)$ bei einer Spannung von $-0.5 V$ zu entnehmen ist, eine starke Abhängigkeit von der Art der Kopfgruppe. Für positive (hier nicht gezeigt) und negative Spannungen ist derselbe Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kopfgruppe feststellbar: Die elektrische Stromdichte nimmt von $-\text{CH}_3$ über $-\text{H}$, $-\text{CF}_3$ und $-\text{SF}_5$ bis hin zu $-\text{F}$ ab. Diese Relation ist nicht nur für die Terphenylthiolate gültig, sondern auch für die Benzol- und Biphenylthiolate zu beobachten. Der Wert der messbaren Stromdichte korreliert demnach weder mit der Moleküllänge, die sich je nach Kopfgruppe leicht unterscheidet, noch mit der Austrittsarbeit der jeweiligen SAMs. Auch mit den Kontaktwinkeln von Wassertropfen auf den jeweiligen SAM-beschichteten Substraten (siehe Tabelle 7.1 auf Seite 121) besteht keine feststellbare Korrelation. Vermutlich ist der Einfluss der verschiedenen Kopfgruppen auf die Ladungstransporteigenschaften stattdessen auf die folgenden Gründe zurückzuführen:

- Unterschiede in der projizierten Zustandsdichte (PDOS) im Bereich der Kopfgruppe,^[404,405]
- Unterschiede in der Effizienz des elektrischen Kontakts zwischen SAM und Ga₂O₃,^[406]
- Auftreten eines internen elektrostatischen Feldes innerhalb der SAM, das durch ihren Kontakt mit der Ga₂O₃/EGaIn-Elektrode verursacht wird.^[365,407]

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften von SAMs ist der Abklingkoeffizient β . Dieser entspricht gemäß der Simmons-Gleichung (2.16) der Steigung der linearen Fits der in Abbildung 7.6b gezeigten semilogarithmischen Auftragungen. Für alle untersuchten Oligophenylthiole liegen die Abklingkoeffizienten im Bereich von 0.31 – 0.38 \AA^{-1} , sodass keine Abhängigkeit von der jeweiligen Kopfgruppe festgestellt werden kann. Der Wert des Abklingkoeffizienten β wird hauptsächlich durch die Art des molekularen Rückgrats beeinflusst. Für die meisten Alkanthiolate^[408–410] liegt β bei etwa

0.75 \AA^{-1} , während für Oligophenylthiolate^[411–413] Werte von $0.42 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ üblich sind. Die im Rahmen des vorliegenden Projekts bestimmten Abklingkoeffizienten liegen entsprechend am niedrigeren Ende dieser für aromatische Thiolate üblichen Bandbreite. Gleichzeitig spielt auch die Kopplung mit der oberen Elektrode eine große Rolle: Der Abklingkoeffizient β ist insbesondere dann gering, wenn die Kopfgruppe eine hohe Affinität zur oberen Elektrode aufweist.^[368,412,414] Diese fehlende Korrelation scheint zunächst im Widerspruch zu den Ergebnissen von *Chen et al.*^[368] zu stehen, die in der von ihnen untersuchten Reihe halogensubstituierter Terphenylthiolate eine starke Abhängigkeit des Abklingkoeffizienten von der Kopfgruppe feststellten. In der von ihnen untersuchten Reihe zeigte jedoch die $-I$ -Kopfgruppe den stärksten und die $-F$ -Kopfgruppe den schwächsten Effekt, sodass auch im Fall der im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchten Oligophenylthiolate ein geringer Einfluss der $-F$, $-CF_3$ und $-SF_5$ -Kopfgruppen zu erwarten ist. Zudem sind die Abklingkoeffizienten der $-H$ und $-CH_3$ -terminierten Oligophenylthiolat-SAMs bereits vergleichsweise gering, was eine weitere starke Absenkung durch die elektronegativeren Kopfgruppen unwahrscheinlich erscheinen lässt. *Chen et al.*^[368] begründen die Korrelation zwischen Kopfgruppe und Abklingkoeffizient mit Unterschieden in der Höhe der Tunnelbarrieren und der dielektrischen Konstanten der SAMs. Die im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchten SAMs unterscheiden sich jedoch, wie bereits zuvor diskutiert, kaum in der Höhe der jeweiligen Tunnelbarrieren. Wie von *Chen et al.*^[365] gezeigt, unterscheiden sich die dielektrischen Konstanten von BPF und BPH ebenfalls kaum, sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch die dielektrischen Konstanten der übrigen Oligophenylthiolate in einem ähnlichen Bereich liegen und dementsprechend auch die Abklingkoeffizienten kaum voneinander abweichen.

7.3 Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Kopfgruppenabhängigkeit der Ladungstransporteigenschaften verschieden substituierter Oligophenylthiole wurden zunächst die nicht bereits aus vorangegangenen Projekten vorhandenen bzw. kommerziell erhältlichen Thiole mit $-SF_5$ -Gruppe hergestellt. Anschließend erfolgte die Abscheidung der insgesamt 15 Verbindungen und die Charakterisierung der erhaltenen Monolagen mittels XP- und NEXAFS-Spektroskopie, sowie teilweise auch mittels Ellipsometrie, IRRA-Spektroskopie und STM. Mithilfe dieser Methoden konnte gezeigt werden, dass die Abscheidung der Monolagen in allen Fällen erfolgreich war und insbesondere bei Verwendung von Biphenyl- und Terphenylthiol-Derivaten dicht gepackte Schichten aus aufrecht orientierten Molekülen erhalten wurden.

Die Austrittsarbeitsänderung wurde durch Auswertung der Sekundärelektronenkante in den XP-Spektren bestimmt und zeigte die erwartete Abhängigkeit vom molekularen Dipolmoment des jeweiligen Präkursors. Besonders hervorzuheben sind hier die $-SF_5$ -substituierten Oligophenylthiolate, deren SAMs eine außergewöhnlich hohe Austrittsarbeit von annähernd

6 eV erzielen. Die Ladungstransporteigenschaften, inkl. Abklingkoeffizienten wurden mittels Au/SAM//Ga₂O₃/EGaIn-Kontakt untersucht. Unabhängig von der Anzahl der Phenylringe variierte die Stromdichte bei gleicher Ringanzahl signifikant in Abhängigkeit der Kopfgruppe um mehr als eine Größenordnung. Es konnte kein Zusammenhang mit der Moleküllänge oder dem molekularen Dipolmoment der Präkursoren festgestellt werden. Folglich scheint der Einfluss für die Kopfgruppen charakteristisch, aber nicht auf eine der zuvor genannten Materialeigenschaften zurückzuführen zu sein. Auch für die besonders hydrophobe und elektronegative –SF₅-Kopfgruppe konnten vergleichbare Ladungstransporteigenschaften und Abklingkoeffizienten bestimmt werden.

7.4 Veröffentlichungen zum Projekt und eigene Anteile

„Effect of Substitution on the Charge Transport Properties of Oligophenylene-thiolate Self-Assembled Monolayers“

Yangbiao Liu, **Sonja Katzbach**, Andika Asyuda, Saunak Das, Andreas Terfort und Michael Zharnikov

Phys. Chem. Chem. Phys., **2022**, *24*, 27693–27704

Eigene Anteile:

- Synthese der Zielverbindungen TPCH₃, TPF und TPCF₃.
- Vollständige Charakterisierung aller unbekanntten Verbindungen incl. Zwischenstufen mittels NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ¹⁹F, HSQC, HMBC), HRMS, ATR-IR und Schmelzpunktbestimmung.

„Aromatic Self-Assembled Monolayers with Pentafluoro-λ⁶-sulfanyl (–SF₅) Termination: Molecular Organization and Charge Transport Properties“

Yangbiao Liu, Marc Zeplichal, **Sonja Katzbach**, Adrian Wiesner, Saunak Das, Andreas Terfort und Michael Zharnikov

Nano Res., **2023**, *16*, 7991–8002

Eigene Anteile:

- Synthese der Zielverbindungen TPSF₅ und BPSF₅.
- Vollständige Charakterisierung aller unbekanntten Verbindungen incl. Zwischenstufen mittels NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ¹⁹F, HSQC, HMBC), HRMS, ATR-IR und Schmelzpunktbestimmung.
- Abscheidung der Monolagen von PhSF₅, TPSF₅ und BPSF₅ und Charakterisierung mittels IRRAS und Ellipsometrie.

8 Zusammenfassung

Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern aus den Arbeitsgruppen *Terfort*, *Zharnikov* und *Huth* durchgeführt und unterteilen sich in fünf Projekte mit verschiedenen inhaltlichen Schwerpunkten. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dieser Projekte, die sich mit Koordinationspolymeren (CPs) bzw. Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) (Projekte 1 – 3) und selbstanordnenden Monolagen (SAMs) (Projekte 4 & 5) beschäftigen, kurz zusammengefasst.

Projekt 1 – Untersuchung der strukturellen Vielfalt von Kupfer(II)terephthalat-Koordinationspolymeren

Insbesondere vor dem Hintergrund möglicher Anwendungen von Koordinationspolymeren, ist das Wissen über den Zusammenhang zwischen Reaktionsbedingungen und gebildeter Kristallstruktur essentiell. Im vorliegenden Projekt erfolgte daher in Zusammenarbeit mit *Gies*^[171] die Untersuchung der Bildungs- und Phasenumwandlungsreaktionen von zehn verschiedenen Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymeren, unter anderem in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittelgemischs bzw. zugegebener Modulatoren. Neben bereits bekannten Koordinationspolymeren konnten so auch drei bisher literaturunbekannte CPs hergestellt und ihre Strukturen gelöst bzw. Strukturvorschläge gemacht werden. Weiterhin wurden Untersuchungen zu wasserinduzierten Phasenumwandlungsreaktionen durchgeführt und sowohl wasserstabile als auch besonders wasserinstabile Koordinationscluster identifiziert. Auf dieser Grundlage gelang außerdem die Übertragung der Synthesebedingungen in den Grammmaßstab. Die Identifikation und Auseinandersetzung mit strukturstabilisierenden Wechselwirkungen, wie der *paddlewheel*-stabilisierenden Fähigkeit von Dimethylformamid durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, schließen dieses Projekt ab und bilden eine wichtige Grundlage für die Untersuchung der Synthese und Stabilität abgeleiteter, komplexerer Koordinationspolymere.

Projekt 2 – Aufklärung der Kristallstruktur von SURMOF-2

Im Rahmen des vorangegangenen Projekts und in Weiterführung von Vorarbeiten von *Gies*^[272] wurde ein Koordinationspolymer erhalten, dessen Kristallstruktur bisher unbekannt war. Im vorliegenden Projekt gelang *Gies*^[171] die Lösung dieser Kristallstruktur auf Basis des

Röntgenpulverdiffraktogramms des Materials. Der Vergleich der analytischen Daten des erhaltenen Materials $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ mit der Literatur zeigte gute Übereinstimmungen der Diffraktogramme, IR-Spektren, Magnetismen und des Verhaltens gegenüber Wasser mit dem in der Literatur als SURMOF-2 bezeichneten, oberflächengebundenen Schichtmaterial. Aufgrund der großen Übereinstimmung kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei SURMOF-2 um das im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Material $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ handelt, und folglich dessen Kristallstrukturlösung die beiden bisher in der Literatur vorhandenen Strukturvorschläge für SURMOF-2 ersetzt. Vor diesem Hintergrund sind auch die Strukturen weiterer, dünner, oberflächengebundener MOF-Schichten, die ebenfalls die „SURMOF-2-Struktur“ aufweisen sollen, anzuzweifeln und sollten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Projekt 3 – Dipolare *pillar*-Liganden für den Aufbau MOF-basierter Sensoren

Durch Änderung ihres dielektrischen Verhaltens bei Einlagerung dipolarer Analytmoleküle sollten für die Sensorik anwendbare, MOF-basierte Dünnschichtsysteme hergestellt werden. Dieses Sensorik-Konzept erfordert den Einsatz dipolarer Liganden in den entsprechenden Koordinationsnetzwerken. Hierfür wurden im Rahmen des Projekts, in Zusammenarbeit mit Gies^[171] und aufbauend auf Vorarbeiten von Füsser,^[243] insgesamt dreizehn teilweise dipolare *pillar*-Liganden mit jeweils zwei Pyridyl-Resten synthetisiert und diese anschließend für den Aufbau von Kupfer(II)terephthalat-basierten *pillared-layer* MOFs eingesetzt. Die Übertragung der Synthesebedingungen von einem *pillared-layer* MOF auf den nächsten gestaltete sich schwierig, sodass für jeden neuen *pillar*-Liganden eine erneute Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte. Im Rahmen des Projekts konnten so auf Grundlage der Erkenntnisse aus Projekt 1 und in Zusammenarbeit mit Gies^[272] und Krause^[240] insgesamt vier neue *pillared-layer* MOFs hergestellt und ihre Kristallstrukturen gelöst werden. Weiterhin wurden erste Vorversuche zur Unterdrückung der Bildung interpenetrierter Kristallstrukturen, beispielsweise durch *pillar*-Insertion in bestehende Koordinationsnetzwerke oder den lösungsmittelassistenten Ligandenaustausch durchgeführt. Abschließend erfolgte durch Gies^[171,272] die Abscheidung dünner, oberflächengebundener Schichten dieser *pillared-layer* MOFs und u.a. durch Hanefeld^[281] erste Untersuchungen hinsichtlich ihrer Eignung für die geplante Sensorikanwendung.

Projekt 4 – Die 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe als *in situ* abspaltbare Schutzgruppe zur Abscheidung selbstanordnender Terphenylthiolat-Monolagen

Neben aliphatischen zählen insbesondere aromatische Thiole zu den am häufigsten für die Abscheidung von selbstanordnenden Monolagen auf Gold-Oberflächen eingesetzten Präkursoren. Ihre Oxidationsempfindlichkeit und häufig schlechte Löslichkeit können die Bildung hochgeordneter Schichten beeinträchtigen. Im vorliegenden Projekt sollte daher in Zusammenarbeit mit Wiesner *et al.*^[300] eine geeignete Schutzgruppe für die Thiolgruppe etabliert

und ihr Einfluss auf die Bildung von Terphenylthiolat-Monolagen untersucht werden. Diese Schutzgruppe sollte dabei die *in situ* Abspaltbarkeit mit der Kompatibilität mit Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen, wie sie für den Aufbau des Terphenylrückgrats nach dem Baukastenprinzip eingesetzt werden, vereinen. Diese Voraussetzungen erfüllt die im Rahmen dieses Projekts am Beispiel von $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$ und $-\text{CF}_3$ -terminierten Terphenylthiolen etablierte 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe, die sich durch den Zusatz von Trifluoressigsäure in der ethanolischen SAM-Abscheidungslösung *in situ* abspalten lässt. Zum Vergleich wurden von Wiesner^[297] Monolagen aus den entsprechenden freien Thiolen abgeschieden und ebenfalls mittels Ellipsometrie, IRRAS und STM untersucht. Schichtdicken, Packungsdichten, Kippwinkel und Elementarzellen von Monolagen aus freien und geschützten Terphenylthiolen zeigen gute Übereinstimmungen. Im Gegensatz zu anderen, ebenfalls *in situ*-entschützbaaren Gruppen, wie der Thioacetatgruppe, hat die Anwesenheit der 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe folglich keinen negativen Einfluss auf die Struktur und Qualität der gebildeten Monolagen.

Projekt 5 – Der Einfluss der Kopfgruppe auf die Ladungstransporteigenschaften von Oligophenylthiolat-SAMs

Im Rahmen dieses Projekts wurde in Zusammenarbeit mit Zeplichal,^[372] Wiesner^[297] und Kooperationspartnern aus der Arbeitsgruppe Zharnikov^[369,370] der Einfluss verschiedener Kopfgruppen ($-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$ und $-\text{SF}_5$) und der Länge des aromatischen Rückgrats (Phenyl-, Biphenyl- und Terphenyl-) auf die Ladungstransporteigenschaften der entsprechenden selbstanordnenden Thiolat-Monolagen auf Gold-Oberflächen untersucht. Mit Ausnahme der $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ und $-\text{F}$ substituierten Benzolthiole, lieferten alle betrachteten Präkursoren, wie mittels XP- und NEXAFS-Spektroskopie festgestellt und durch Ellipsometrie, IRRAS und STM bestätigt, hochgeordnete, dicht gepackte Schichten aus aufrecht angeordneten Molekülen. Wie erwartet korreliert die Austrittsarbeit der modifizierten Oberflächen mit dem Dipolmoment der jeweiligen Kopfgruppe, wobei insbesondere der Effekt der $-\text{SF}_5$ -Gruppe mit einer erzielten Austrittsarbeit von annähernd 6 eV besonders hervorzuheben ist. Den Erwartungen entsprechend, sinkt die mithilfe von Au/SAM//Ga₂O₃/EGaIn-Kontakten gemessene, elektrische Stromdichte bei gleichbleibender Kopfgruppe mit steigender Moleküllänge. Die Stromdichte ist außerdem von der Kopfgruppe abhängig und nimmt von $-\text{CH}_3$ über $-\text{H}$, $-\text{CF}_3$ und $-\text{SF}_5$ bis hin zu $-\text{F}$ ab, korreliert aber folglich nicht mit der Austrittsarbeit oder dem Dipolmoment. Der Abklingkoeffizient β aller untersuchten Schichten liegt im Bereich von $0.31 - 0.38 \text{ \AA}^{-1}$, ist also von der Kopfgruppe weitgehend unabhängig.

9 Experimenteller Teil

Den Synthesevorschriften in diesem Kapitel vorangestellt sind kurze Hinweise zu den angewendeten Methoden sowie zu den eingesetzten Materialien und Geräten. Methoden und Geräte, die von Kooperationspartnern in der eigenen bzw. in anderen Arbeitsgruppen angewendet wurden, sind entsprechend gekennzeichnet.

9.1 Arbeitsmethoden, Materialien und Geräte

Vorbereitung der Edukte und Lösungsmittel

Alle Reaktionen mit luft- und/oder wasserempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgas und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. CHCl_3 , DCM und THF wurden gemäß der üblichen Verfahren getrocknet.^[169] Bei Bedarf wurden Lösungsmittel(-mischungen) vor Verwendung entgast. Hierzu wurde entweder Argon durch die Flüssigkeit geleitet oder das Entgasen durch sequenzielles Einfrieren, Evakuieren und Auftauen der Flüssigkeit vorgenommen.

$\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ wurde durch Umsetzung von PdCl_2 mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) hergestellt.^[415] Alle weiteren kommerziell erhältlichen Lösungsmittel, Reagenzien und Edukte wurden, sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

Sofern möglich, wurden einander ähnliche Reaktionsvorschriften in allgemeinen Arbeitsvorschriften zusammengefasst. Diese sind den Synthesen und analytischen Daten der einzelnen Projekte vorangestellt.

Mikrowellen-assistierte Kupplungsreaktionen

Mikrowellen-assistierte Reaktionen wurden in einem *Initiator + Microwave Synthesizer* (Biota-ge) unter Verwendung dafür vorgesehener Vials durchgeführt.

Aufreinigung durch Säulenchromatographie

Einige Produkte wurden durch händische oder automatisierte Säulenchromatographie aufgereinigt. Zur händischen Aufreinigung kam Kieselgel 60 mit einer Körnung von 0.063 – 0.2 mm zum Einsatz. Die automatisierte Säulenchromatographie wurde unter Verwendung eines *Biotage Isolera One Flash Chromatography Systems* durchgeführt. Die jeweils verwendete Methode sowie die Laufmittel(-mischungen) sind den einzelnen Reaktionsvorschriften zu entnehmen.

Aufreinigung durch Temperaturgradientensublimation

Zur Aufreinigung organischer Syntheseprodukte mittels Temperaturgradientensublimation kamen von der Arbeitsgruppe selbst entworfene und gebaute Anlagen zum Einsatz. Die Unterdruckerzeugung erfolgte mittels einer Turbomolekularpumpe, die einen Druck von etwa 10^{-6} mbar innerhalb der Anlage erreicht. Details wie Sublimationstemperatur und -dauer sind den jeweiligen Reaktionsvorschriften der einzelnen Produkte zu entnehmen.

Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation

Die Aufreinigung von Flüssigkeiten erfolgte mittels Kugelrohrdestillation unter Verwendung eines *Glass Oven B-580* (Büchi). Parameter wie Druck und Temperatur sind den jeweiligen Versuchsvorschriften zu entnehmen.

DFT-Rechnungen (Dipolmomente und IR-Spektren)

DFT-Rechnungen zur Bestimmung der Dipolmomente der *pillar*-Präkursoren wurden unter Verwendung von ORCA 4,^[416] des BP86 Funktionals^[417,418] und des def2-SVP Basissatzes^[419] durchgeführt. IR-Spektren der SAM-Präkursoren wurden von Adrian Wiesner (Arbeitsgruppe Terfort) mit dem gleichen Programm, Funktional und Basissatz berechnet.

Vorbereitung der Substrate und Abscheidung von SAMs aus freien und geschützten Thiolen und Disulfiden

Die zur Abscheidung verwendeten Substrate wurden innerhalb der Arbeitsgruppe selbst hergestellt. Auf Si(100)-Wafern wurde zunächst eine 5 mm dicke Schicht Titan und anschließend eine 200 nm dicke Gold-Schicht aufgedampft. Die Stücke der entsprechenden Größe (5 mm×5 mm bis 2 cm×2 cm) wurden mit EtOH gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und durch Einwirkung von H₂-Plasma von anhaftenden Verunreinigungen befreit.^[420]

Die Abscheidung selbstanordnender Monolagen erfolgte unter Schutzgas aus Lösungen der jeweiligen Vorläufermoleküle in frisch entgastem p.a.-Ethanol. Die Konzentration der entsprechenden Lösungen betrug ca. 10 – 100 μM . Wurden zur Abscheidung Lösungen aus 3,4-Dimethoxybenzyl-geschützten Thiolen verwendet, wurde zur *in situ*-Entschützung TFA (2 – 10 Tropfen) zugegeben. Nach der definierten Einlegezeit wurden die Substrate aus der Lösung genommen, mit EtOH abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Abscheidung von SAMs zur Untersuchung mittels STM erfolgte durch Adrian Wiesner (Arbeitsgruppe Terfort) auf Au(111)@Mica-Substraten. Details zu den jeweiligen Abscheidungen können seiner Dissertation^[297] und der gemeinsamen Veröffentlichung^[300] entnommen werden.

Abscheidung von SURMOFs durch Aufschleudern oder sequentielles Einlegen mit der *Layer-by-Layer*-Methode

Zur Abscheidung oberflächengebundener MOFs wurden zunächst die bereits zuvor beschriebenen Au(111)-Substrate verwendet und gemäß der Methode zur SAM-Abscheidung mit einer Monolage aus 4'-(Mercaptomethyl)-4-(4-pyridyl)biphenyl (PPP1) oder 4'-(Mercaptomethyl)-terphenyl-4-carbonsäure (MTCA) versehen.

Bei der Abscheidung von SURMOFs durch Aufschleudern wurde ein *WS 650SZ 6NPP/LITE* (Laurell) spin coater verwendet. In jedem Schritt des Zyklus wurden zunächst 150 μL der Cu(II)-Salz-Lösung auf das Substrat gegeben und dieses anschließend 10 s lang bei 6000 rpm rotiert. Anschließend wurde der Vorgang mit 150 μL der Liganden-Lösung wiederholt. Das Substrat wurde dann mit EtOH gespült und im N_2 -Strom getrocknet. Der komplette Vorgang wurde insgesamt 60 mal wiederholt und die Substrate nach je 5 Zyklen 3 min lang in einen auf 70 – 80 °C heißen Ofen gelegt. Die Konzentration der eingesetzten Präkursorlösungen betrug 0.1 – 1 mM.

Zur Abscheidung von SURMOFs durch sequentielles Einlegen (*Layer-by-Layer* Methode) kam eine in der Arbeitsgruppe gebaute Anlage aus einem Abscheidungsgefäß, einer Computergesteuerten Peristaltikpumpe und Vorratsgefäßen zum Einsatz. Dieses System ermöglicht das automatisierte, abwechselnde Benetzen eines im Abscheidungsgefäß befindlichen Substrats mit Präkursor- und Spüllösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Experimente zur Abscheidung von SURMOFs wurden von Joshua Gies (Arbeitsgruppe Terfort) durchgeführt. Weitere Details zu den jeweiligen Abscheidungsbedingungen können seiner Dissertation^[171] entnommen werden.

Kristallstrukturlösung aus Pulverdaten

Zur Evaluierung der Röntgenpulverdiffraktogramme wurde zunächst das Programmpaket WINXPow^[421] verwendet, zur Indizierung kam DICVOL^[422] zum Einsatz. Das initiale Strukturmodell wurde auf Basis der Erkenntnisse aus dem Vergleich der Synthesebedingungen und verwandter Kristallstrukturen erstellt und die Kristallstruktur dann durch *Simulated Annealing* im Programm DASH^[423] gelöst. Die Rietveld-Verfeinerung erfolgte im Programm TOPAS.^[424]

Die Kristallstrukturlösungen wurden von Joshua Gies (Arbeitsgruppe Terfort) durchgeführt. Weitere Details zur Durchführung sind seiner Dissertation^[171] zu entnehmen.

9.2 Analytische und spektroskopische Methoden

Zur Charakterisierung der hergestellten Produkte und der beschichteten Oberflächen kamen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verschiedene analytische Methoden zum Einsatz. Untersuchungen, die von Kooperationspartnern in der eigenen bzw. in anderen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden, sind entsprechend gekennzeichnet.

Organische Verbindungen, deren Synthese bereits in vorangegangenen Publikationen beschrieben wurde, wurden mithilfe ihrer ¹H-NMR-Spektren identifiziert. Bei Übereinstimmung mit den Literaturdaten wurde auf eine weiterführende Charakterisierung der Produkte verzichtet. Für Produkte, deren Synthese im Rahmen der vorliegenden Arbeit bzw. der dazugehörigen Publikationen^[300,370] zum ersten Mal beschrieben wurden, wurde eine vollständige Charakterisierung dieser Verbindungen durch Messung von NMR-Spektren (¹H, ¹³C und falls anwendbar ¹⁹F), hochauflösenden Massenspektren (HRMS), ATR-IR-Spektren und Schmelzpunkten vorgenommen.

Bereits literaturbekannte Koordinationspolymere wurden anhand ihrer Röntgenpulverdiffraktogramme (für eine vergleichende Übersicht siehe Abbildung 3.7a) identifiziert. Den Synthesevorschriften der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere beigelegt ist jeweils eine Liste ausgewählter Reflexpositionen, anhand derer die entsprechende Kristallstruktur identifiziert wurde. Alle CuTCPs wurden außerdem mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht. Eine vergleichende, graphische Übersicht der IR-Spektren ist Abbildung 3.7b zu entnehmen und eine Liste ausgewählter und den entsprechenden Schwingungen zugeordneter Banden ist den jeweiligen Synthesevorschriften beigelegt.

NMR-Spektroskopie

Sämtliche NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen wurden an den folgenden Geräten der Firma Bruker in der Service-Einheit NMR-Spektroskopie der Goethe-Universität Frankfurt aufgenommen.

- DPX250: ^1H (250 MHz)
- AV300: ^1H (300 MHz), ^{13}C (101 MHz), ^{19}F (283 MHz)
- AV400: ^1H (400 MHz), ^{13}C (101 MHz), ^{19}F (377 MHz)
- AV500: ^1H (500 MHz), ^{13}C (125 MHz)

^{19}F -NMR-Spektren wurden auf den internen Standard CCl_3F mit einer chemischen Verschiebung von 0.65 ppm kalibriert. Die Kalibrierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte unter Verwendung der Restprotonen- bzw. der Kohlenstoffsignale der deuterierten Lösungsmittel bei den folgenden chemischen Verschiebungen:

- CDCl_3 : $\delta(^1\text{H}) = 7.26$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16$ ppm
- Aceton- d_6 : $\delta(^1\text{H}) = 2.05$ ppm

Die Zuordnung der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte, soweit durchgeführt und möglich, auf Basis der HMBC- und HSQC-Spektren. Zu diesem Zwecke sind die entsprechend relevanten Atome in den Molekülzeichnungen durchnummeriert. Diese Nummerierung entspricht dabei nicht zwangsläufig der IUPAC-Nomenklatur und soll ausschließlich der Zuordnung der NMR-Signale dienen.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)

Hochauflösende Massenspektren wurden von Mitarbeitern der Service-Einheit Massenspektrometrie der Goethe-Universität Frankfurt an einer *LTQ Orbitrap XL* (ThermoScientific) aufgenommen.

Infrarot-Spektroskopie an Feststoffen (ATR-IR) und Oberflächen (IRRAS)

IR-Spektren von Feststoffen und dünnen Schichten wurden an einem *Nicolet 6700 Fourier transform* IR-Spektrometer (Thermo Fisher) gemessen. Während sämtlicher Messungen wurde der Strahlengang des Geräts mit trockener, CO_2 -freier Luft gespült und der Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Halbleiterdetektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Für die Vermessung von Feststoffen wurde das Gerät mit einer ATR-Einheit ausgerüstet. Die Bandenintensitäten wurden in Relation zur jeweils intensivsten Bande mit den folgenden Abkürzungen bezeichnet: 100 % > vs (sehr stark) \geq 90 % > s (stark) \geq 50 % > m (mittelstark) \geq 10 % > w (schwach). Bei der Zuordnung von Banden zu bestimmten Schwingungen werden

die folgenden Bezeichnungen verwendet: ν = Streckschwingung (as = asymmetrisch, s = symmetrisch), ar(C-C) = aromatische C-C-Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung.

Für die IR-spektroskopische Vermessung dünner Schichten wurde p-polarisiertes Licht in einem Einfallswinkel von 80° relativ zur Oberflächennormalen des Substrats und ein IRRAS-Probenhalter verwendet. Als Referenzsystem diente eine selbstanordnende Monolage aus perdeuteriertem Hexadecanthiolat oder perdeuteriertem Dodecanthiolat.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der organischen Verbindungen wurden an einem *Optimelt MPA 100* (Stanford Research Systems) unter Verwendung der eingebauten Digitalkamera bestimmt. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 2°C min^{-1} erhitzt.

Röntgenbeugung an Pulvern (PXRD) und Oberflächen (SXRD)

Röntgendiffraktogramme von kristallinen Feststoffen und dünnen Schichten wurden von Mitarbeitern des Röntgenlabors der Goethe-Universität Frankfurt gemessen.

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden in Debye-Scherrer-Geometrie an einem *STADI P* Transmissionsdiffraktometer (STOE) unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (1.5406 \AA) gemessen. Alle Pulverdiffraktogramme wurden in einem Bereich von $2 - 70^\circ$ mit Bestrahlungszeiten von 60 s/Schritt (linearer, positionssensitiver Detektor) bzw. 20 s/Schritt (*DECTRIS Mythen 1K* Detektor) aufgenommen.

Röntgenbeugungsmessungen an dünnen kristallinen Schichten wurden mit einem theta-theta-Diffraktometer (STOE) unter Bestrahlung mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (1.5406 \AA) in einem Bereich von $5 - 20^\circ$ durchgeführt. Alle Oberflächendiffraktogramme wurden auf den Au(111)-Reflex bei $2\theta = 38.2^\circ$ referenziert.^[425]

Ellipsometrie

Die Bestimmung der Schichtdicke dünner auf Oberflächen adsorbierter Schichten wurde unter Verwendung des *SE 400* Ellipsometers (Sentech) mit einem Einfallswinkel des Laserstahls von 70° relativ zur Oberflächennormalen durchgeführt. Zur Messung wurde Licht der Wellenlänge 632.8 nm eingesetzt. Vor der Abscheidung der SAM wurden zunächst die Substratparameter an drei bis fünf voneinander unabhängigen Positionen bestimmt. Im Anschluss an die Abscheidung wurde die Probe an den identischen Positionen erneut untersucht und die Schichtdicke der inzwischen abgeschiedenen Schicht bestimmt. Als Brechungsindizes der Schichten wurden Werte von $n = 1.45$ (für $-\text{CF}_3$ - und $-\text{SF}_5$ -terminierte Schichten) oder 1.55 (für $-\text{CH}_3$ - und $-\text{F}$ -terminierte Schichten) angenommen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen kristalliner Pulver wurden von Thaleia Vavaleskou (Arbeitsgruppe Terfort) durchgeführt. Für die Messungen kam ein *Amray 1920 ECO SEM* (SEMTEch Solutions) bei 20 kV zum Einsatz.

Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Untersuchung der abgeschiedenen selbstanordnenden Monolagen mittels STM wurde von Adrian Wieser (Arbeitsgruppe Terfort) unter Verwendung eines *Bruker NanoScope 8* Systems durchgeführt. Details zu den Messungen können seiner Dissertation^[297] und den gemeinsamen Publikationen^[300,370] entnommen werden.

XP- und NEXAFS-Spektroskopie, Kontaktwinkelgoniometrie, Messung der Austrittsarbeitsänderung und der elektrischen Leitfähigkeit

Diese Messungen wurden in der Arbeitsgruppe Zharnikov (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg) durchgeführt. Details zu den Messungen sind den gemeinsamen Publikationen^[369,370] zu entnehmen.

VSM-Messungen

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ausgewählter CuTCPs wurde von Alfons Schuck (Arbeitsgruppe Huth, Physikalisches Institut der Goethe-Universität Frankfurt) unter Verwendung eines selbst gebauten Messaufbaus vorgenommen.

9.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften, Synthesevorschriften und analytische Daten zu Projekt 1

9.3.1 AAV 1: Solvothermale MOF-Synthesen

Für die solvothermalen MOF-Synthesen unter autogenem Druck in geschlossenen Gefäßen wurden entweder abschmelzbare Glasampullen oder Glasgewinderohre mit GL32 Schraubdeckeln und Silikon/PTFE-Dichtungen verwendet. Beide Gefäßtypen hatten ein Fassungsvermögen von jeweils ca. 15 mL. Die jeweiligen Edukte wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt, mit 4 mL des Lösungsmittel(gemisch)s versetzt und das Gefäß abgeschmolzen/zugeschraubt. Die Reaktionsgefäße wurden dann in einem Trockenschrank 3 Tage lang auf 85 – 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die so erhaltenen Reaktionsmischungen, wie in AAV 4 beschrieben, aufgearbeitet.

9.3.2 AAV 2: MOF-Synthesen, konventionelles Heizen

Edukte und Lösungsmittel(gemisch) wurden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und unter Rühren 1 – 2 d auf 120 – 125 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT erfolgte die Aufarbeitung der Reaktionsmischung gemäß AAV 4.

9.3.3 AAV 3: MOF-Synthesen, Lösungsmittelkontakt bei RT

50 mg des CuTCP-Edukts wurden in einem Schnappdeckelglas mit 10 mL des Lösungsmittels versetzt und bei RT 7 d stehen gelassen. Der Feststoff wurde AAV 4 folgend aufgearbeitet.

9.3.4 AAV 4: Aufarbeitung der hergestellten MOFs

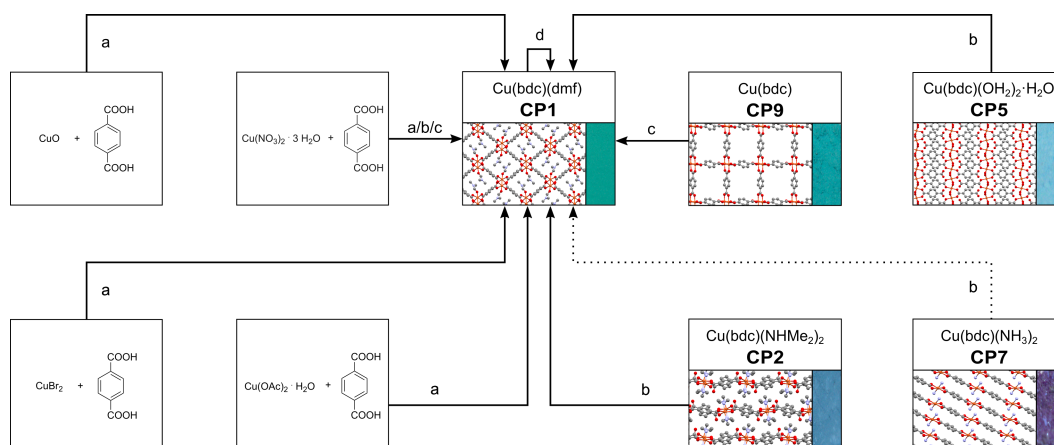
Zur Abtrennung des Niederschlags wurde die jeweilige Reaktionsmischung zentrifugiert (5 – 10 min, 3500 rpm). Der Feststoff wurde anschließend zwei mal mit frischem Reaktionslösungsmittel(gemisch) gewaschen und dann an Luft oder unter vermindertem Druck getrocknet.

9.3.5 AAV 5: Wasserstabilitätstests

Zu 0.5 g des jeweiligen Cu(II) Terephthalats (**CP1**, **CP3**, **CP8** oder **CP9**) wurden 25 mL H₂O gegeben und gründlich durchmischt. Eine der beiden Mischungen, die pro untersuchtem CuTCP angesetzt wurden, wurde in einem verschlossenen Schnappdeckelgefäß bei RT gelagert, die andere Mischung in einem Glasgewinderohr mit GL32 Schraubdeckel und Silikon/PTFE-Dichtung im Trockenschrank bei 60 °C aufbewahrt. Aus beiden Ansätzen wurden jeweils zu folgenden Zeitpunkten nach Beginn der Versuchsreihe Proben entnommen: 1 h, 2 h, 4 h, 1 d, 2 d, 3 d, 6 d, 10 d, 15 d, 23 d, 55 d und 111 d. Die entnommenen Feststoffe wurden unter vermindertem Druck getrocknet und anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie untersucht.

Zu α -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP4** (30 mg) wurden 4 mL HCl(aq) mit einem pH-Wert von 2, 3, 4 oder 5 zugegeben und gründlich vermischt. Die Reaktionsansätze wurden bei RT in verschlossenen Schnappdeckelgläsern 32 d lang gelagert. Anschließend wurde der Niederschlag abzentrifugiert, zwei mal mit je 4 mL H₂O gewaschen und an Luft trocknen gelassen. Die Feststoffe wurden mittels IR-Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

9.3.6 Cu(bdc)(dmf) CP1



a) DMF, 120 – 125 °C, 3 d, Kolben mit Rückflusskühler,

b) DMF, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,

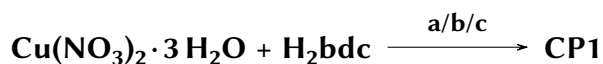
c) DMF, RT, 1 – 3 d, Rühren in offenem Kolben,

d) DMA, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß oder Ethanol, RT, 24 h.

Schema 9.1 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von Cu(bdc)(dmf) CP1. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt. Gepunktete Pfeile stellen unvollständige Umwandlungsreaktionen dar.



CuO (1.00 g, 12.6 mmol) und H₂bdc (2.21 g, 12.6 mmol) wurden in 20 mL DMF vorgelegt und gemäß AAV 2 umgesetzt.



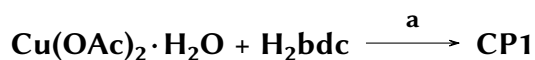
Nach Carson *et al.*^[151] wurden Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (1.05 g, 4.17 mmol) und H₂bdc (0.73 g, 4.3 mmol) gemäß AAV 2 in 87 mL DMF umgesetzt.

Alternativ wurden Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (24 mg, 0.10 mmol) und H₂bdc (17 mg, 0.10 mmol) AAV 1 folgend in 4 mL DMF zur Reaktion gebracht.

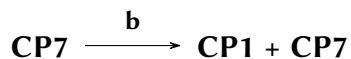
CP1 kann außerdem durch die Reaktion von Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (0.36 g, 1.5 mmol) und Terephthalsäure (0.24 g, 1.4 mmol) in 30 mL DMF bei RT über einen Zeitraum von 24 h hinweg erhalten werden. Der Feststoff wurde gemäß AAV 4 aufgearbeitet.



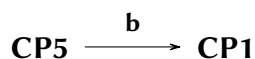
AAV 2 folgend wurden CuBr₂ (0.22 g, 1.0 mmol) und Terephthalsäure (0.17 g, 1.0 mmol) in 20 mL DMF erhitzt.



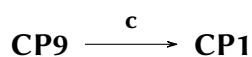
Eine Suspension aus $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 1.0 mmol) und Terephthalsäure (0.17 g, 1.0 mmol) in 20 mL DMF wurde wie in AAV 2 beschrieben, behandelt.



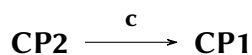
$\text{Cu(bdc)(NH}_3)_2$ CP7 (30 – 50 mg) wurde gemäß AAV 2 in 4 mL DMF erhitzt.



$\text{Cu(bdc)(OH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CP5 (30 – 50 mg) wurde gemäß AAV 2 in 4 mL DMF erhitzt.



Cu(bdc) CP9 (20 mg) wurde in 4 mL DMF suspendiert und 3 d bei RT in einem verschlossenen Schnappdeckelglas stehen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.



AAV 1 folgend wurde $\text{Cu(bdc)(NHMe}_2)_2$ CP2 (30 – 50 mg) in 4 mL DMF erhitzt.



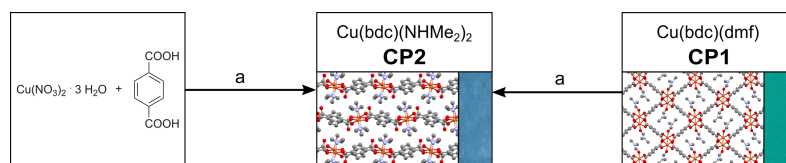
Keine Phasenumwandlung war beim Erhitzen von Cu(bdc)(dmf) CP1 in DMA nach AAV 1 zu beobachten. Auch die Lagerung von CP1 in Ethanol für 24 h führte zu keiner Umwandlungsreaktion.

Charakterisierung

XRD: 2θ ($^\circ$) = 10.18, 12.09, 13.57, 16.89, 17.14, 17.85, 20.48, 24.84, 34.16, 42.17.

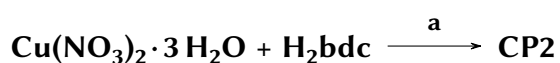
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1664 ($\nu(\text{CO}, \text{DMF})$), 1608 ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$), 1506 ($\nu_{\text{ar}}(\text{C-C})$), 1392 ($\nu_{\text{s}}(\text{COO})$), 675 ($\delta(\text{OCN}, \text{DMF})$).

9.3.7 Cu(bdc)(NHMe₂)₂ CP2

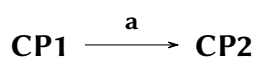


a) DMF, NHMe₂ (ethanolische Lösung), 60 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß.

Schema 9.2 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von Cu(bdc)(NHMe₂)₂ CP2. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.



Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (24 mg, 0.10 mmol) und Terephthalsäure (17 mg, 0.10 mmol) wurden in 4 mL DMF vorgelegt und mit NHMe₂ (0.25 mL, 33 % Lösung in Ethanol) versetzt und anschließend, wie in AAV 1 beschrieben, auf 60 °C erhitzt.



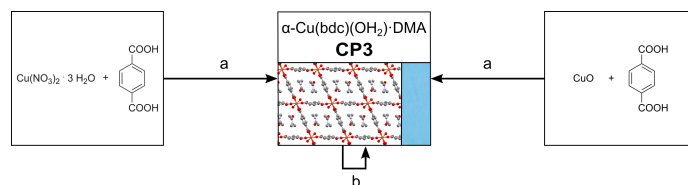
Cu(bdc)(dmf) CP1 (30 mg) wurde mit einer Mischung aus 4 mL DMF und NHMe₂ (0.25 mL, 33 % Lösung in Ethanol) versetzt und anschließend, wie in AAV 1 beschrieben, auf 60 °C erhitzt.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 9.04, 9.33, 10.09, 14.58, 16.01, 17.30, 18.20, 24.58, 27.46, 28.36.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3228 (ν (NH)), 3122 (ν (NH)), 1579 (ν_{as} (COO)), 1563 (ν_{as} (COO)), 1496 (ν_{ar} (C-C)), 1369 (ν_{s} (COO)), 1342 (ν_{s} (COO)). Die Kristallstruktur enthält zwei nicht äquivalente Carboxylat-Einheiten (eine koordiniert monodentat, die andere bidentat verbrückend), was mehrere ν_{as} und ν_{s} Schwingungen zur Folge hat.

9.3.8 α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA CP3

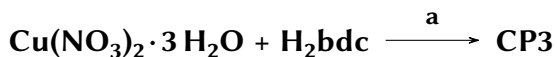


- a) DMA + H₂O, 120 – 125 °C, 1 – 2 d, Kolben mit Rückflusskühler,
 b) THF/Cyclohexan, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, oder 10⁻³ mbar, RT, 24 h
 ohne Lösungsmittel/Additiv, oder 100 – 105 °C, 24 h ohne Lösungsmittel/Additiv.

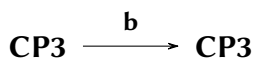
Schema 9.3 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA CP3. Für das CuTCP ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des Pulvers gezeigt.



AAV 2 folgend wurden CuO (1.02 g, 12.6 mmol) und H₂bdc (2.20 g, 1.26 mmol) in einer Mischung aus 10 mL DMA und 10 mL H₂O erhitzt.



Wie in AAV 2 beschrieben, wurden Cu(NO₃)₂·3 H₂O (0.24 g, 1.0 mmol) und H₂bdc (0.17 g, 1.9 mmol) in einer Mischung aus 10 mL DMA und 10 mL H₂O zur Reaktion gebracht.

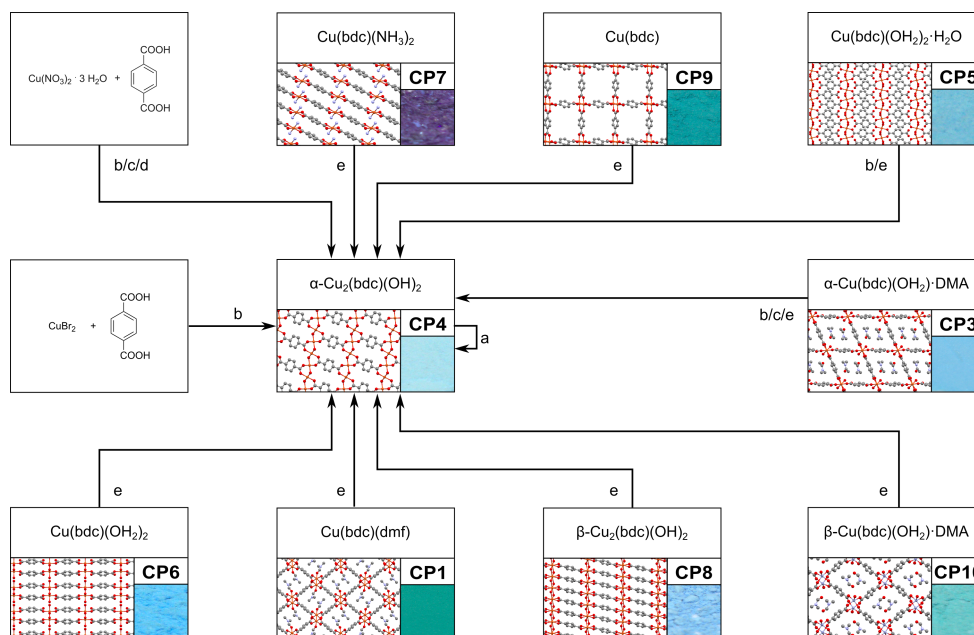


α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA CP3 wurde in Cyclohexan gemäß AAV 1 erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde CP3 isoliert. Beim Erhitzen von CP3 in THF konnte neben nicht abreagiertem Edukt CP3 auch die unvollständige Zersetzung zu einem nicht näher identifizierbaren Nebenprodukt beobachtet werden. Keine Phasenumwandlung konnte beim Erhitzen von CP3 ohne Lösungsmittel (105 °C, 24 h) oder beim Lagern unter vermindertem Druck bei RT für 24 h beobachtet werden.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 8.59, 11.33, 12.49, 13.41, 14.21, 15.96, 18.17, 20.45, 24.96, 28.28.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2300–3000 (ν (OH)), 1610 (ν (CO, DMA)), 1564 (ν_{as} (COO)), 1504 (ν_{as} (C-C)), 1387 (ν_{s} (COO)), 1371 (ν_{s} (COO)). Die Kristallstruktur enthält zwei nicht äquivalente Carboxylat-Einheiten (eine koordiniert bidentat verbrückend, die andere bidentat chelatisierend), was mehrere ν_{as} und ν_{s} Schwingungen zur Folge hat.

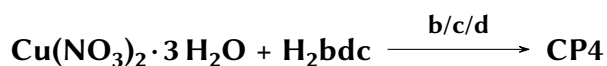
9.3.9 α - $\text{Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ CP4

- a) DMF, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß oder 2-Propanol, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß oder kein Lösungsmittel/Additiv, 100 – 105 °C, 24 h,
 b) DMA + H₂O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 c) Ethanol + H₂O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 d) H₂O, NH₃, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß,
 e) H₂O, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß.

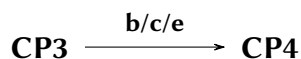
Schema 9.4 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von α - $\text{Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ CP4. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.



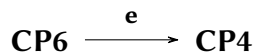
4 mL einer 3:1 Mischung aus DMA und H₂O wurden zu CuBr₂ (23 mg, 0.10 mmol) und H₂bdc (17 mg, 0.10 mmol) gegeben und die Mischung anschließend wie in AAV 1 beschrieben weiter behandelt.



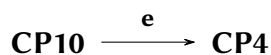
AAV 1 entsprechend wurden Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (24 mg, 0.10 mmol) und H₂bdc (17 mg, 0.10 mmol) in 4 mL einer 1:1 Mischung aus Dimethylacetamid und H₂O oder 4 mL einer 1:1 Mischung aus EtOH und H₂O oder in einer Mischung aus 4 mL H₂O und NH₃ (0.1 mL, 32 %) erhitzt.



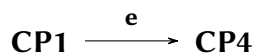
α -Cu(bdc)(OH)₂·DMA **CP3** (30 – 50 mg) wurde gemäß AAV 1 in einer 1:1 Mischung aus DMA und H₂O oder in einer 3:1 Mischung aus H₂O und Ethanol oder in 4 mL H₂O erhitzt.



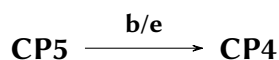
Cu(bdc)(OH)₂ **CP6** (30 – 50 mg) wurde in 4 mL H₂O erhitzt (vgl. AAV 1).



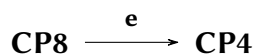
β -Cu(bdc)(OH)₂·DMA **CP10** (30 – 50 mg) wurde mit 4 mL H₂O versetzt und anschließend gemäß AAV 1 umgesetzt.



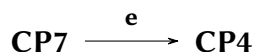
AAV 1 folgend wurde Cu(bdc)(dmf) **CP1** (30 – 50 mg) in 4 mL H₂O erhitzt.



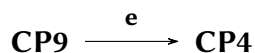
Ein Gemisch aus Cu(bdc)(OH)₂·H₂O **CP5** (30 – 50 mg) und 4 mL einer 1:3 Mischung aus H₂O und DMA wurde gemäß AAV 1 zur Reaktion gebracht. Alternativ wurden bei analoger Vorgehensweise 4 mL H₂O verwendet.



Gemäß AAV 1 wurde β -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP8** (30 – 50 mg) vorgelegt, mit 4 mL H₂O versetzt und die Reaktionsmischung anschließend erhitzt.



Cu(bdc)(NH₃)₂ **CP7** (30 – 50 mg) wurde mit 4 mL H₂O versetzt und AAV 1 folgend umgesetzt.



Cu(bdc) **CP9** (30 – 50 mg) wurde mit 4 mL H₂O versetzt und gemäß AAV 1 zur Reaktion gebracht.

CP4 $\xrightarrow{\text{a}}$ **CP4, keine Phasenumwandlung**

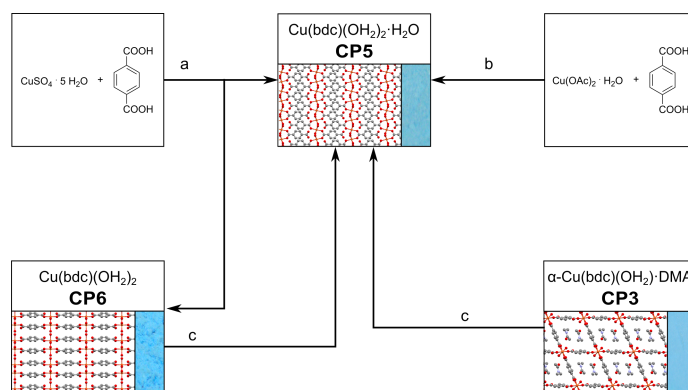
Durch Erhitzen von α -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP4** in DMF oder in 2-Propanol nach AAV 1 konnte keine Umwandlung beobachtet werden. Erhitzen von **CP4** ohne Lösungsmittelzugabe auf 100 °C für 24 h führte ebenfalls nicht zu einer Reaktion.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 9.16, 14.61, 15.79, 18.11, 29.06, 29.62, 32.11.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3612 (ν (OH)), 1577 (ν_{as} (COO)), 1502 (ar(C-C)), 1384 (ν_{s} (COO)), 732 (δ (Cu-O-H)).

9.3.10 Cu(bdc)(OH₂)₂·H₂O CP5



a) H₂O + NH₃, RT, 1 d, abgedecktes Gefäß,

b) H₂O + NH₃, Essigsäure, Einfrieren und Auftauen lassen, offener Kolben,

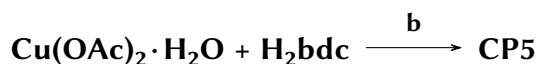
c) H₂O, RT, 7 d, verschlossenes Gefäß.

Schema 9.5 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von Cu(bdc)(OH₂)₂·H₂O **CP5**. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.

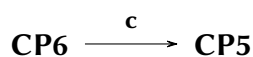
CuSO₄·5H₂O + H₂bdc $\xrightarrow{\text{a}}$ **CP5 + CP6**

Gemäß einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift^[163,166] wurde H₂bdc (0.33 g, 2.0 mmol) durch Zugabe von NH₃ (0.30 mL, 4.0 mmol, 25 %) in 20 mL H₂O gelöst. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das so erhaltene (NH₄)₂bdc in ein Becherglas gegeben. CuSO₄·5H₂O (0.50 g, 2.0 mmol) wurde in ein separates, kleineres Becherglas eingewogen und die Bechergläser ineinander gestellt. Beide Bechergläser wurden dann gleichzeitig vorsichtig mit insgesamt 40 mL H₂O gefüllt, bis der Flüssigkeitsstand

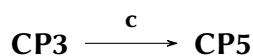
oberhalb des Randes des inneren Becherglases lag. Das größere Becherglas wurde dann mit Parafilm verschlossen und bei RT stehen gelassen. Nach 14 d hatten sich vor allem am oberen Rand des inneren Becherglases hellblaue (CP5) und dunkelblaue (CP6) Kristalle gebildet. Durch manuelle Separation der Kristalle konnte $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CP5 so phasenrein erhalten werden, während $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2$ CP6 ausschließlich als Mischung mit CP5 erhalten wurde.



Einer abgewandelten Vorschrift von Kaduk^[165] folgend, wurde H_2bdc (0.33 g, 2.9 mmol) unter Zugabe von NH_3 (0.3 mL, 4 mmol, 33 %) in 20 mL H_2O gelöst und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Parallel wurde eine Lösung aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.4 g, 2 mmol) und Essigsäure (0.16 mL, 4.1 mmol) in 20 mL H_2O hergestellt und die gefrorene Lösung damit vorsichtig überschichtet. Das Kältebad wurde entfernt und die Mischung langsam auf RT erwärmt. Hierbei fiel ein hellblauer Feststoff aus, der gemäß AAV 4 aufgearbeitet wurde.



$\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2$ CP6 (30 – 50 mg) wurde AAV 3 folgend mit 4 mL H_2O behandelt.

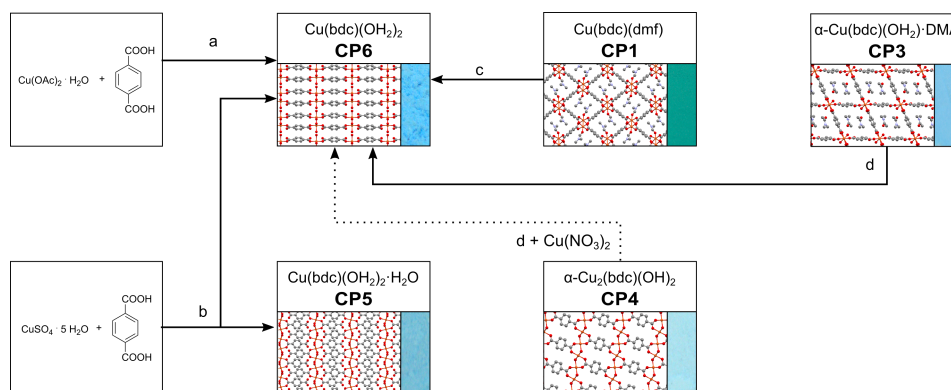


$\alpha\text{-Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2) \cdot \text{DMA}$ CP3 (30 – 50 mg) wurde gemäß AAV 3 mit 4 mL H_2O versetzt und bei RT gelagert.

Charakterisierung

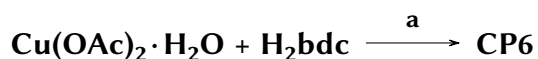
XRD: 2θ (°) = 8.69, 14.45, 16.41, 18.33, 20.49, 24.27, 26.92, 30.86, 32.49, 34.39.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = ca. 2500–3300 ($\nu(\text{OH})$), 1588 ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$), 1537 ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$), 1500 ($\nu_{\text{ar}}(\text{C-C})$), 1380 ($\nu_{\text{s}}(\text{COO})$). Die Kristallstruktur enthält zwei nicht äquivalente Carboxylat-Einheiten (eine koordiniert bidentat verbrückend, die andere koordiniert nicht an ein Cu-Zentrum), was mehrere ν_{as} und ν_{s} Schwingungen zur Folge hat.

9.3.11 $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2$ CP6

- a) $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, Essigsäure, RT, 1 min, in offenem Kolben rühren, c) H_2O , RT, 7 d, verschlossenes Gefäß,
 b) $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, RT, 14 d, abgedecktes Gefäß, d) Methanol, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß.

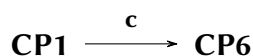
Schema 9.6 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2$ CP6. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt. Gepunktete Pfeile beschreiben unvollständige Umwandlungsreaktionen.



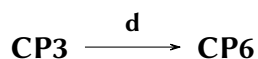
Zu einer Lösung aus H_2bdc (0.17 g, 1.0 mmol) und NH_3 (0.15 mL, 33 %) in 10 mL H_2O wurde zügig und unter kräftigem Rühren eine Lösung aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.20 g) und Essigsäure (0.08 mL) in 10 mL H_2O zugegeben. Der sich direkt und im Verlauf der Zugabe bildende, blaue Niederschlag wurde wie in AAV 4 beschrieben aufgearbeitet.



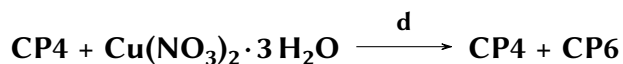
Siehe Darstellung von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CP5.



$\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ CP1 (30 mg) wurde mit 2 mL H_2O versetzt und 7 d lang bei RT in einem verschlossenen Schnappdeckelglas gelagert. Anschließend wurde der Feststoff gemäß AAV 4 aufgearbeitet.



α -Cu(bdc)(OH)₂·DMA CP3 (30 – 50 mg) wurde gemäß AAV 1 mit 4 mL Methanol versetzt und erhitzt.



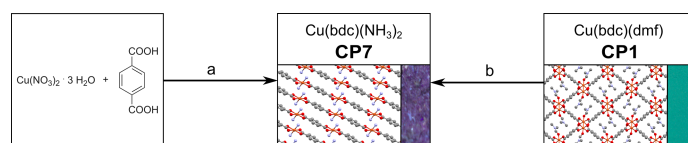
Eine Mischung aus α -Cu₂(bdc)(OH)₂ CP4 (15 mg) und Cu(NO₃)₂·3 H₂O (5 mg) wurde mit 4 mL Methanol versetzt und gemäß AAV 1 umgesetzt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 3 d auf 22 d führte nicht zu einem vollständigeren Umsatz.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 8.19, 12.13, 16.48, 19.58, 21.26, 24.43, 25.70, 28.97, 33.35, 42.05.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1570 ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$), 1504 (ar(C-C)), 1379 ($\nu_{\text{s}}(\text{COO})$).

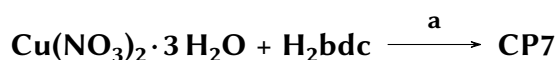
9.3.12 Cu(bdc)(NH₃)₂ CP7



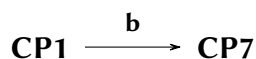
a) Methanol + NH₃, RT, 6 Wochen, abgedecktes Gefäß,

b) DMF + NH₃, RT, 5 min, offener Kolben.

Schema 9.7 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von Cu(bdc)(NH₃)₂ CP7. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.



Gemäß Paul *et al.*^[167] wurde eine Lösung aus H₂bdc (0.54 g, 3.25 mmol) in NH₃ (15 mL, 32 %) zu einer Lösung aus Cu(NO₃)₂·3 H₂O (0.78 g, 3.25 mmol) in 5 mL Methanol gegeben. Die Lösungen wurden gründlich miteinander vermischt und bei RT in einem Schnappdeckelgefäß, durch dessen Deckel eine Kanüle gestochen wurde, stehen gelassen. Nach etwa 6 Wochen waren ca. 40 % des Lösungsmittels verdampft und es hatten sich violette Kristalle gebildet. Der Feststoff wurde mit frischem Methanol gewaschen und an Luft trocknen gelassen.



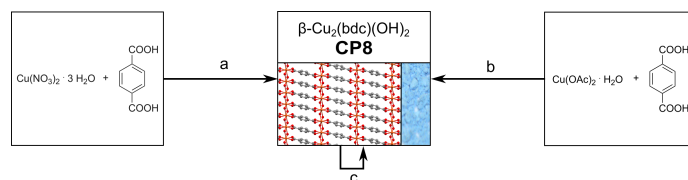
Zu einer Suspension aus Cu(bdc)(dmf) **CP1** (20 mg) in 4 mL DMF wurde NH₃ (0.25 mL, 32 %) gegeben. Bereits während der Zugabe war die Umwandlung anhand der Farbänderung des suspendierten Feststoffs von türkis zu violett feststellbar. 5 min nach Zugabe der NH₃-Lösung wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 9.09, 16.77, 18.29, 22.51, 24.38, 26.99, 31.63, 32.86, 34.13, 41.66.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3342 (ν (NH₂)), 3319 (ν (NH₂)), 1568 (ν_{as} (COO)), 1554 (ν_{as} (COO)), 1500 (ν_{ar} (C-C)), 1379 (ν_{s} (COO)), 1354 (ν_{s} (COO)).

9.3.13 β -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP8**

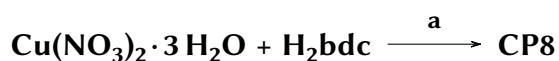


a) NHMe₂ (ethanolische Lösung), RT, 1 h, offener Kolben,

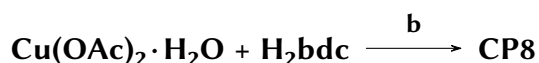
b) H₂O oder H₂O + DMF oder H₂O + Ethanol, NH₃, Einfrieren und Auftauen, offener Kolben,

c) Methanol, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß, oder H₂O, RT, 7 d, verschlossenes Gefäß oder Methanol/2-Propanol, RT, 7 d, verschlossenes Gefäß.

Schema 9.8 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von β -Cu₂(bdc)(OH)₂ **CP8**. Für das CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des hergestellten Pulvers gezeigt.



NHMe₂ (4 mL, 33 % Lösung in Ethanol) wurde zu einer Mischung aus Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (24 mg, 0.10 mmol) und H₂bdc (17 mg, 0.10 mmol) gegeben und gründlich vermischt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT stehen gelassen und anschließend gemäß AAV 4 aufgearbeitet.



H₂bdc (0.33 g, 2.00 mmol) wurde durch Zugabe von NH₃ (0.30 mL, 4.0 mmol, 25 %) in 20 mL H₂O gelöst. Die so entstandene Lösung wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend vorsichtig mit einer Lösung aus Cu(OAc)₂ · H₂O (0.40 g, 2.0 mmol) in 16 mL DMF

oder 20 mL H₂O oder 16 mL Ethanol überschichtet. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde AAV 4 folgend aufgearbeitet.

CP8 \xrightarrow{c} CP8, keine Phasenumwandlung

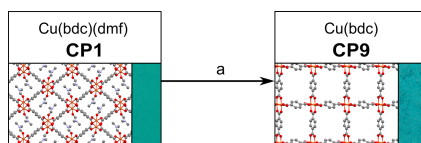
Keine Umwandlung konnte bei der Lagerung von β -Cu₂(bdc)(OH)₂ CP8 in 2-Propanol, H₂O oder Methanol für jeweils 7 d beobachtet werden. Auch das Erhitzen in Methanol gemäß AAV 1 führte zu keiner Umwandlung. In allen Fällen konnte jedoch eine Abnahme der Kristallinität und eine gleichzeitige Zunahme des amorphen Anteils in den untersuchten Proben festgestellt werden.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 8.32, 15.44, 16.65, 26.37, 29.97, 42.44.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3570 (ν (OH)), 1565 (ν_{as} (COO)), 1506 (ar(C-C)), 1392 (ν_s (COO)), 729 (δ (Cu-O-H)).

9.3.14 Cu(bdc) CP9



a) DCM oder CHCl₃, RT, waschen oder 220 °C, 10⁻⁶ mbar, 2 h ohne Lösungsmittel/Additiv.

Schema 9.9 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von Cu(bdc) CP9. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.

CP1 \xrightarrow{a} CP9

Einer modifizierten Literaturvorschrift^[152,426] folgend, wurde 20 mL DCM zu Cu(bdc)(dmf) CP1 (50 mg) gegeben und gründlich durchmischt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert (15 min, 3000 rpm), das Lösungsmittel durch frisches getauscht und der Vorgang insgesamt 6 – 12 mal wiederholt.

Alternativ wurde Cu(bdc)(dmf) CP1 (50 mg) mit 20 mL CHCl₃ gemischt, 5 min lang geschüttelt und anschließend 15 min mit Ultraschall behandelt. Dann wurde das Lösungsmittel gegen

frisches getauscht und der Vorgang insgesamt drei mal wiederholt. Diese beiden Methoden lieferten das Produkt Cu(bdc) **CP9** in geringer Kristallinität.

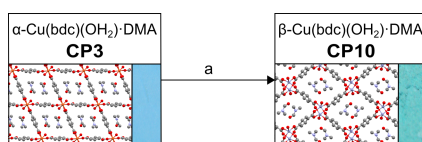
Einer Vorschrift von *Carson et al.*^[151,168] folgend, wurde die Umwandlung auch durch lösungsmittelfreies Erhitzen von Cu(bdc)(dmf) **CP1** (100 mg) unter vermindertem Druck (2 h, 220 °C, 10^{-6} mbar) durchgeführt.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 7.95, 8.91, 16.21, 18.25, 33.12, 41.92.

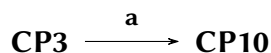
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1589 ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$), 1508 (ar(C-C)), 1388 ($\nu_{\text{s}}(\text{COO})$).

9.3.15 β -Cu(bdc)(OH₂)·DMA **CP10**



a) 2-Propanol, 85 – 110 °C, 3 d, verschlossenes Gefäß.

Schema 9.10 – Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Reaktion zur Darstellung von β -Cu(bdc)(OH₂)·DMA **CP10**. Für jedes der CuTCPs ist neben der entsprechenden Nummer auch die Zusammensetzung, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und ein repräsentatives Foto des jeweils hergestellten Pulvers gezeigt.



AAV 1 folgend wurde α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA **CP3** (30 – 50 mg) in 4 mL 2-Propanol erhitzt. Der Feststoff wurde anschließend unter vermindertem Druck getrocknet.

Charakterisierung

XRD: 2θ (°) = 9.24, 11.43, 14.43, 16.36, 18.04, 24.89, 33.13, 42.09.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1599 ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$), 1508 (ar(C-C)), 1381 ($\nu_{\text{s}}(\text{COO})$).

9.4 Synthesevorschrift zu Projekt 2

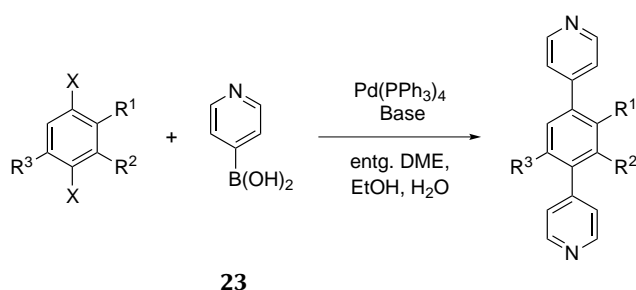
9.4.1 Zur Strukturlösung geeignete Probe von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$

In einer Vertiefung eines H-förmigen Reaktionsgefäßes wurde eine Lösung aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.40 g, 2.0 mmol) in 20 mL DMF platziert. In der anderen Vertiefung wurde H_2bdc (0.33 g, 2.00 mmol) durch Zugabe von NH_3 (0.30 mL, 4.0 mmol, 25 %) in 20 mL H_2O gelöst. Die beiden Lösungen wurden jeweils vorsichtig mit DMF bzw. H_2O bis zum Kontakt der beiden Lösungen miteinander überschichtet. Das verschlossene Gefäß wurde anschließend zwei Wochen lang bei RT gelagert. Der ausgefallene, hellblaue Feststoff wurde abzentrifugiert, mit Dimethylformamid und H_2O gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das so erhaltene Pulver eignete sich zur Strukturlösung aus dem dazugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramm.

Weitere alternative Synthesevorschriften zur Darstellung von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ sind Abschnitt 9.3.13 zu entnehmen.

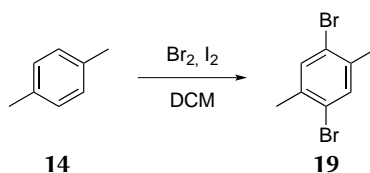
9.5 Allgemeine Arbeitsvorschriften, Synthesevorschriften und analytische Daten zu Projekt 3

9.5.1 AAV 6: Mikrowellen-assistierte Suzuki-Kupplungen



In einer typischen, Mikrowellen-assistierten Suzuki-Kupplungs-Reaktion wurde einer Reaktionsvorschrift von *Faust et al.*^[244] folgend, das entsprechend substituierte Dihalogenbenzol mit Pyridin-4-boronsäure **23**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und der jeweiligen Base unter Schutzgas in einer frisch entgasten Mischung aus DME, Ethanol und H_2O , (7:3:2, 15 mL) vorgelegt und 30 min lang unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die Reaktionsmischungen jeweils über Celite filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet.

9.5.2 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol 19

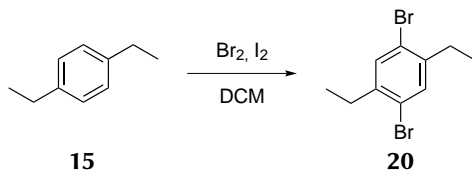


In Anlehnung an eine Vorschrift von *Yang et al.*^[245] wurde *p*-Xylol (6.4 mL, 52 mmol) zusammen mit einer katalytischen Menge Iod in 20 mL DCM vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und unter Lichtausschluss Brom (5.2 mL, 0.10 mol) langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht langsam auf RT erwärmt und mit KOH (100 mL, 20 %) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 8.56 g, 32.4 mmol, 63 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.39 (s, 2 H, Aryl-H) 2.33 (s, 6 H, CH₃).

9.5.3 1,4-Dibrom-2,5-diethylbenzol 20

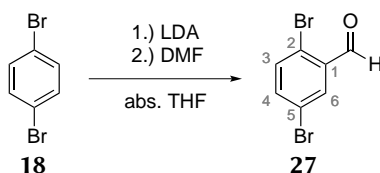


In Anlehnung an eine Reaktionsvorschrift von *Frey et al.*^[246] wurde 1,4-Diethylbenzol **15** (2.00 mL, 12.8 mmol) in 7 mL Dichlormethan vorgelegt, eine katalytische Menge Iod zugegeben und unter Eiskühlung und Lichtausschluss tropfenweise mit Brom (1.32 mL, 25.7 mmol) versetzt. Nach dem langsamen Erwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung analog zu Abschnitt 9.5.2 aufgearbeitet. Auf die Umkristallisation des Rohprodukts wurde verzichtet und der erhaltene Feststoff direkt in der nachfolgenden Kupplungsreaktion eingesetzt.

Ausbeute: 3.53 g, 94 %, farbloser Feststoff (leicht verunreinigt).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38 (s, 2 H, Aryl-H) 2.69 (q, 4 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂), 1.21 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₃).

9.5.4 2,5-Dibrombenzaldehyd 27

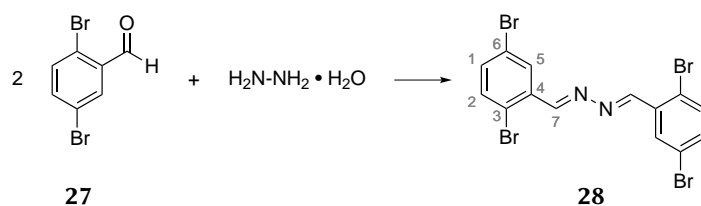


Einer Vorschrift von *Grigg et al.*^[252] folgend, wurde Diisopropylamin (6.5 mL, 46 mmol) in 70 mL abs. THF vorgelegt und unter Kühlung auf 0 °C *n*-Butyllithium (20 mL, 46 mmol, 2.3 M Lösung in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde unter Aufrechterhaltung der Kühlung noch 1 h gerührt und die fertige LDA-Lösung danach auf –80 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus 1,4-Dibrombenzol **18** (9.9 g, 42 mmol) in 50 mL abs. THF zugetropft, nach Beendigung der Zugabe 1.5 h bei –80 °C gerührt und unter weiterer Kühlung DMF (5.5 mL, 71 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht langsam auf RT erwärmt und anschließend mit HCl(aq) (60 mL, 1 M) und 100 mL Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wurde noch viermal mit 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann über MgSO₄ getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Temperaturgradientensublimation (70 °C, 10^{–6} mbar, 3 h) aufgereinigt.

Ausbeute: 5.93 g, 22.5 mmol, 54 %, farbloser bis hellgelber Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.92 (s, 1 H, CHO), 8.03 (d, 1 H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, Aryl-H6), 7.60 – 7.52 (m, 2 H, Aryl-H3 und Aryl-H4).

9.5.5 (1*E*,2*E*)-1,2-Bis(dibrombenzyliden)hydrazin 28

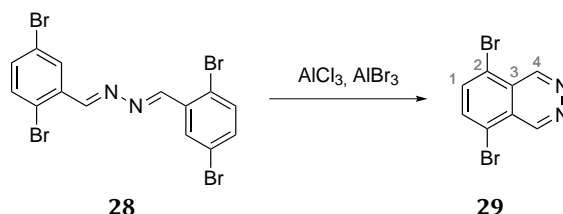


Gemäß einer Reaktionsvorschrift von *Kukreja et al.*^[253] wurde 2,5-Dibrombenzaldehyd **27** (1.5 g, 5.7 mmol) in 50 mL Methanol gelöst, Hydrazinmonohydrat (0.14 mL, 2.8 mmol) zuge-
tropft und die Reaktionsmischung anschließend 2.5 h auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und anschließend an Luft getrocknet.

Ausbeute: 1.48 g, 2.83 mmol, 99 %, gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.93 (s, 2 H, H7), 8.35 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, Aryl-H5), 7.48 (s, 2 H, Aryl-H2), 7.45 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, Aryl-H1).

9.5.6 5,8-Dibromphthalazin 29

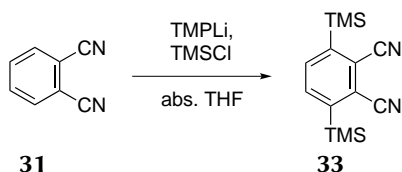


In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *Kukreja et al.*^[253] wurden (1*E*,2*E*)-1,2-Bis(dibrombenzyliden)hydrazin **28** (0.40 g, 0.76 mmol), AlCl_3 (1.63 g, 12.2 mmol) und AlBr_3 (1.43 g, 5.35 mmol) in einer 150 mL fassenden Glasampulle vermischt, die Ampulle abgeschmolzen und 1 h lang in einem Trockenschrank auf 190 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde die Ampulle geöffnet und der schwarz-violette Feststoff vorsichtig mit Wasser versetzt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der beige bis hellbraune, feste Rückstand mit HCl (aq) (75 mL, 2 M) gewaschen. Das Filtrat wurde mit KOH (10 %) auf einen pH-Wert von 12 eingestellt und im Anschluss viermal mit 100 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 90 mg, 0.31 mmol, 41 %, farbloser bis leicht gelblicher, kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.82 (s, 2 H, Aryl-H4), 8.00 (s, 2 H, Aryl-H1).

9.5.7 3,6-Bis(trimethylsilyl)phthalonitril 33



Einer Vorschrift von *Quinio et al.*^[256] folgend, wurde *n*-Butyllithium (7.0 mL, 16 mmol, 2.5 M Lösung in *n*-Hexan) unter Eiskühlung zu einer Lösung aus TMP (2.7 mL, 16 mmol) in 20 mL abs. THF zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf –80 °C

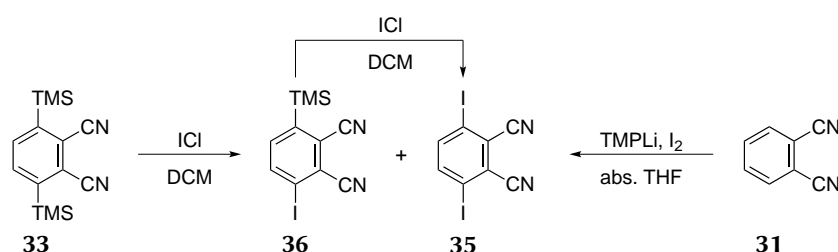
gekühlt und eine Lösung aus Phthalonitril **31** (1.0 g, 7.8 mmol) und TMSCl (3.0 mL, 23 mmol) zutropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die rotbraune Reaktionsmischung über Nacht langsam auf RT erwärmt, mit 50 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt und dreimal mit je 50 mL EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (*n*-Hexan:EE 10:1).

Ausbeute: 1.85 g, 6.80 mmol, 87 %, farbloser bis hellgelber, kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.45 (s, 18 H, TMS), 7.75 (s, 2 H, Aryl-H).

Rf: 0.25 in *n*-Hexan:EE 10:1.

9.5.8 3,6-Diiodphthalonitril **35**



Durch Umsetzung von 3,6-Bis(trimethylsilyl)phthalonitril **33** mit ICl

Die Synthese wurde wie folgt zweimal in getrennten Reaktionsgefäßen durchgeführt. In Anlehnung an *Füser*^[243] wurden 3,6-Bis(trimethylsilyl)phthalonitril **33** (0.55 g, 2.0 mmol) und ICl (3.9 g, 24 mmol) in 30 mL DCM vorgelegt und 44 h lang zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die Rückstände der beiden Reaktionsansätze wurden vereinigt und gemeinsam säulenchromatographisch aufgearbeitet (*n*-Hexan:EE 3:1).

Das bei der Reaktion als Nebenprodukt anfallende, einfach substituierte 3-Iod-6-(trimethylsilyl)phthalonitril **36** kann isoliert und nach analogen Bedingungen erneut mit ICl umgesetzt werden.

Ausbeute: 0.45 g, 1.2 mmol, 30 %, farbloser bis hellgelber, kristalliner Feststoff.

Durch Umsetzung von Phthalonitril **31** mit TMPLi und I₂

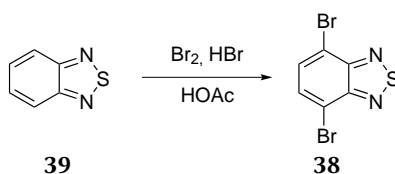
Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus TMP (5.5 mL, 33 mmol) in 40 mL abs. THF wurde langsam *n*-Butyllithium (12.4 mL, 32.0 mmol, 2.57 M) zugetropft und nach Beendigung der Zugabe 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -78 °C gekühlt und eine Lösung aus Phthalonitril **31** (2.00 g, 15.6 mmol) in 20 mL abs. Tetrahydrofuran zugetropft. Anschließend wurde 45 min unter Aufrechterhaltung der Kühlung gerührt, dann bei -78 °C eine Lösung aus Iod (8.52 g, 33.6 mmol) in 5 mL abs. THF zugetropft und die Reaktionsmischung schließlich über Nacht auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. HSO₃⁻-Lösung und ges. NH₄Cl-Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 1.17 g, 3.06 mmol, 20 %, dunkelgrauer Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.79 (s, 2 H, Aryl-H).

Rf: 0.31 in *n*-Hexan:EE 3:1.

9.5.9 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol **38**

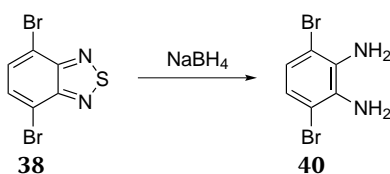


In Anlehnung an Reaktionsvorschriften von *Zhang et al.*^[257] und *Füser*^[243] wurde eine Lösung aus Brom (3.1 mL, 0.15 mol) in 50 mL aq. HBr langsam zu einer Suspension aus Benzo[c][1,2,5]-thiadiazol **39** (7.5 g, 55 mmol) in 100 mL aq. HBr zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf 125 °C erhitzt, und nach dem Abkühlen auf RT durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Der hierbei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und bis zur pH-Neutralität des Filtrats mit H₂O gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet (*n*-Hexan:EE 20:1).

Ausbeute: 12.85 g, 43.56 mmol, 79 %, hellgelber Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.73 (s, 2 H, Aryl-H).

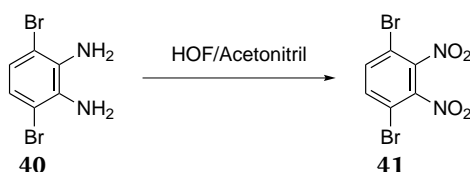
Rf: 0.54 in *n*-Hexan:EE 20:1.

9.5.10 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol **40**

Einer Reaktionsvorschrift von *Berhe Desta et al.*^[258] folgend wurde NaBH_4 (2.57 g, 68.0 mmol) langsam zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol **38** (1.00 g, 3.40 mmol) in 50 mL Ethanol zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und dann 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Wasser (50 mL) aufgenommen und dreimal mit 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 0.77 g, 2.9 mmol, 85 %, farbloser bis hell oranger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.85 (s, 2 H, Aryl-H), 3.89 (bs, 4 H, NH_2).

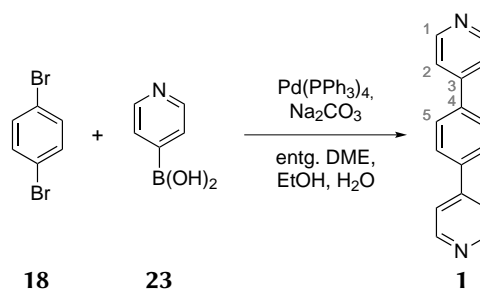
9.5.11 1,4-Dibrom-2,3-dinitrobenzol **41**

Einer Reaktionsvorschrift von *Dirk et al.*^[259] folgend, wurde das zur Oxidation verwendete HOF in Acetonitril durch Einleiten von F_2 (10 % in N_2) in eine auf -20°C gekühlte Mischung aus 2 mL H_2O und 60 mL Acetonitril hergestellt. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der Kühlung eine Lösung aus 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol **40** (0.40 g, 1.5 mmol) in 10 mL Aceton zugegeben und die Mischung dann 20 min lang bei -20°C gerührt. Nach dem Erwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit ges. NaHCO_3 -Lösung versetzt und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan:EE 2:1).

Ausbeute: 0.29 g, 0.89 mmol, 60 %, gelber, nadelförmiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.74 (s, 2 H, Aryl-H).

Rf: 0.40 in *n*-Hexan:EE 2:1.

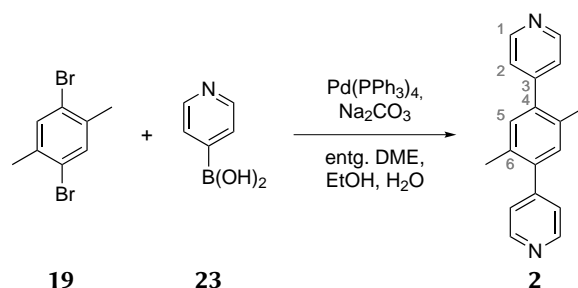
9.5.12 1,4-Bis(4-pyridyl)benzol **1**

AAV 6 folgend, wurden 1,4-Dibrombenzol **18** (0.148 g, 0.637 mmol) und Pyridin-4-boronsäure **23** (0.193 g, 1.57 mmol) unter Zusatz von $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.036 g, 0.031 mmol) und Na_2CO_3 (0.116 g, 1.57 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: EE).

Ausbeute: 104 mg, 0.446 mmol, 71 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.71 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, Aryl-H1), 7.78 (s, 2 H, Aryl-H5), 7.57 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, Aryl-H2).

Rf: 0.31 in Essigsäureethylester.

9.5.13 2,5-Dimethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **2**

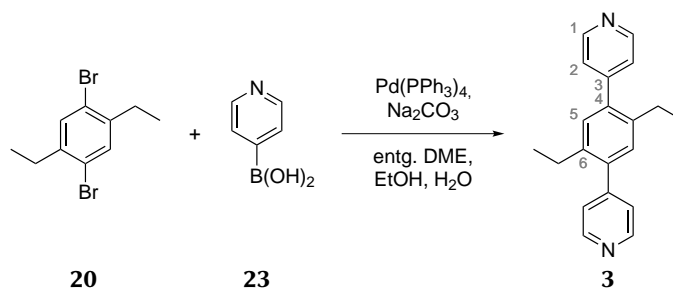
Gemäß AAV 6 wurden in zwei separaten Reaktionsansätzen jeweils 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol **19** (0.794 g, 3.00 mmol) und Pyridin-4-boronsäure **23** (0.920 g, 7.50 mmol) unter Zusatz von $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.17 g, 0.15 mmol) und Na_2CO_3 (0.794 g, 17.5 mmol) umgesetzt. Die Rohprodukte der beiden Kupplungsreaktionen wurden vereinigt und gemeinsam zunächst säulenchromatographisch (Laufmittel: EE) und anschließend mittels Temperaturgradientensublimation (10^{-6} mbar, 4 h, 150°C) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.56 g, 5.40 mmol, 90 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.68 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, Aryl-H1), 7.31 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, Aryl-H2), 7.16 (s, 2 H, Aryl-H5), 2.29 (s, 6 H, CH_3).

Rf: 0.28 in EE.

9.5.14 2,5-Diethyl-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **3**



1,4-Dibrom-2,5-diethylbenzol **20** (0.998 g, 3.42 mmol) und Pyridin-4-boronsäure **23** (1.05 g, 8.54 mmol) wurden gemäß AAV 6 unter Zusatz von $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.197 g, 0.171 mmol) und Na_2CO_3 (0.906 g, 8.54 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: EE).

Ausbeute: 0.599 g, 2.08 mmol, 61 %, farbloser bis hellgelber Feststoff.

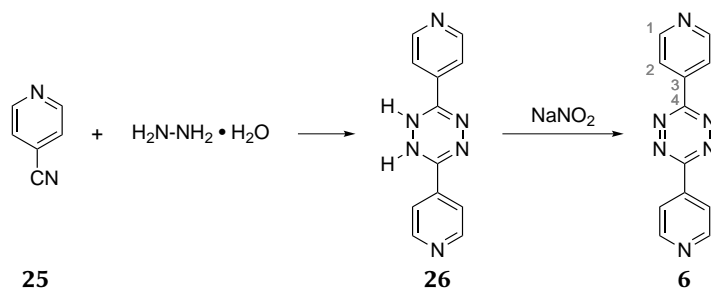
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.68 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, Aryl-H1), 7.30 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, Aryl-H2), 7.14 (s, 2 H, Aryl-H5), 2.60 (q, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_2), 1.12 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.84 (Aryl-C1), 149.59 (Aryl-C6), 139.20 (Aryl-C3), 139.02 (Aryl-C4), 130.10 (Aryl-C5), 124.42 (Aryl-C2), 25.70 (CH_2), 15.79 (CH_3).

HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2$ 289.169 84 (289.169 93).

Rf: 0.20 in EE.

9.5.15 3,6-Bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin 6

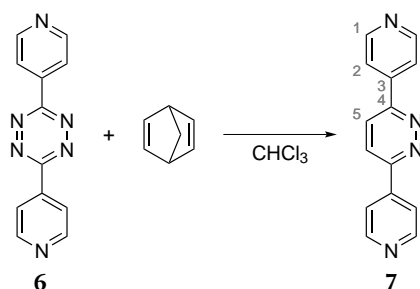


In Anlehnung an Vorschriften von *Bakkali et al.*^[249] und *Müller et al.*^[250] wurde 4-Cyanopyridin **25** (4.36 g, 41.7 mmol) in Hydrazinmonohydrat (10.0 mL, 208 mmol) suspendiert und 3 h lang auf 125 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde das orange Zwischenprodukt 3,6-Bis(4-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin **26** abfiltriert, mit 200 mL Diethylether gewaschen und im ÖPV getrocknet. Anschließend wurde das Zwischenprodukt in einer Mischung aus 150 mL Essigsäure und 100 mL H₂O suspendiert und unter Kühlung auf 0 °C eine Lösung aus NaNO₂ (7.4 g, 104 mmol) in 50 mL H₂O zugetropft. Unter kräftigem Aufschäumen färbte sich die Reaktionsmischung hierbei pink. Nach Beendigung der Zugabe wurde unter Aufrechterhaltung der Kühlung noch 1 h gerührt, die Mischung durch Zugabe von 100 mL NH₃ neutralisiert und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wurde anschließend mit 750 mL H₂O gewaschen, und dann im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 2.32 g, 10.9 mmol, 52 %, pinker Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.97 (dd, 4 H, ³J_{HH} = 4.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Aryl-H1), 8.52 (dd, 4 H, ³J_{HH} = 4.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Aryl-H2).

9.5.16 3,6-Bis(4-pyridyl)pyridazin 7



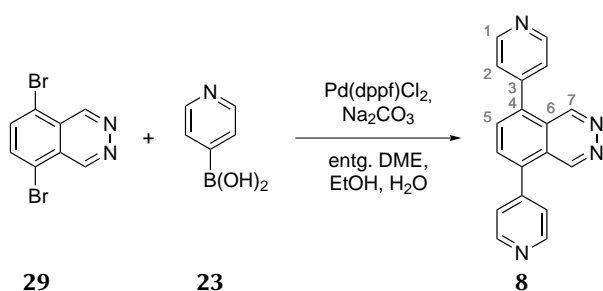
Gemäß einer Vorschrift von *Clements et al.*^[251] wurde 3,6-Bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **6** (2.32 g, 9.82 mmol) in 200 mL CHCl₃ gelöst, mit 2,5-Norbornadien (8.4 mL, 83 mmol) versetzt

und 1.5 h lang auf 80 °C erhitzt. Die entfärbte Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in 100 mL Ethanol suspendiert und abfiltriert. Der Filterkuchen wurde in 50 mL CHCl₃ aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde anschließend eingengt, der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet und so das Produkt erhalten.

Ausbeute: 2.01 g, 8.54 mmol, 87 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.84 (d, 4 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, Aryl-H1), 8.05 – 8.07 (m, 6 H, Aryl-H2 und Aryl-H5).

9.5.17 5,8-Bis(4-pyridyl)phthalazin 8



Pyridin-4-boronsäure **23** (0.90 g, 7.3 mmol) wurde zusammen mit 5,8-Dibromphthalazin **29** (0.84 g, 2.9 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (0.10 g, 0.15 mmol) und Na₂CO₃ (0.76 g, 7.3 mmol) in einer frisch entgasten Mischung aus DME, Ethanol und H₂O (7:3:2, 70 mL) vorgelegt und 16 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und über Celite filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wurde dreimal mit HCl(aq) (100 mL, 2 M) extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen anschließend durch Zugabe von KOH auf einen pH-Wert von 13 eingestellt. Der hierbei ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

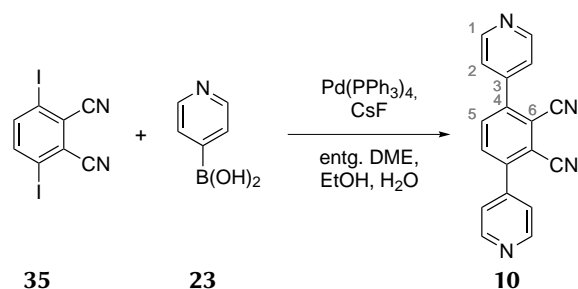
Ausbeute: 0.55 g, 1.9 mmol, 66 %, farbloser bis hellbeiger Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.62 (s, 2 H, Aryl-H7), 8.87 (d, 4 H, ³J_{HH} = 4.4 Hz, Aryl-H1), 7.96 (s, 2 H, Aryl-H5), 7.50 (d, 4 H, ³J_{HH} = 4.5 Hz, Aryl-H2).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.69 (Aryl-C1), 148.64 (Aryl-C7), 144.40 (Aryl-C3), 137.63 (Aryl-C4), 132.75 (Aryl-C5), 124.75 (Aryl-C2), 124.32 (Aryl-C6).

HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M+H]⁺: C₁₈H₁₃N₄ 285.113 81 (285.113 47).

Rf: 0.23 in Ethanol.

9.5.18 2,3-Dicyano-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **10**

3,6-Diiodphthalonitril **35** (0.500 g, 1.32 mmol) und Pyridin-4-boronsäure **23** (0.404 g, 3.29 mmol) wurden unter Zusatz von $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.076 g, 0.065 mmol) und CsF (0.500 g, 3.29 mmol) AAV 6 folgend umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: EtOH).

Ausbeute: 0.211 g, 0.746 mmol, 57 %, farbloser bis hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.85 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, Aryl-H1), 7.88 (s, 2 H, Aryl-H5), 7.53 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, Aryl-H2).

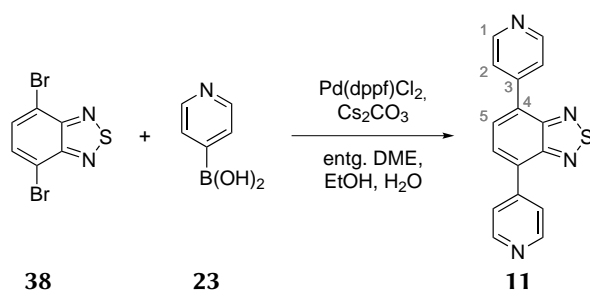
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 150.94 (Aryl-C1), 144.15 (Aryl-C3), 143.47 (Aryl-C4), 134.12 (Aryl-C5), 123.12 (Aryl-C2), 116.41 (Aryl-C6 oder CN), 114.68 (Aryl-C6 oder CN).

HMRS (m/z gef. (ber.):) für $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_4$ 283.098 01 (283.097 82)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2954 (m), 2920 (m), 2852 (m), 2233 (m), 1595 (s), 1470 (s), 1408 (s), 1308 (m), 1090 (s), 989 (s), 823 (vs), 717 (vs).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei ca. 280 °C.

Rf: 0.31 in Ethanol.

9.5.19 4,7-Bis(4-pyridyl)-1,2,5-benzothiadiazol **11**

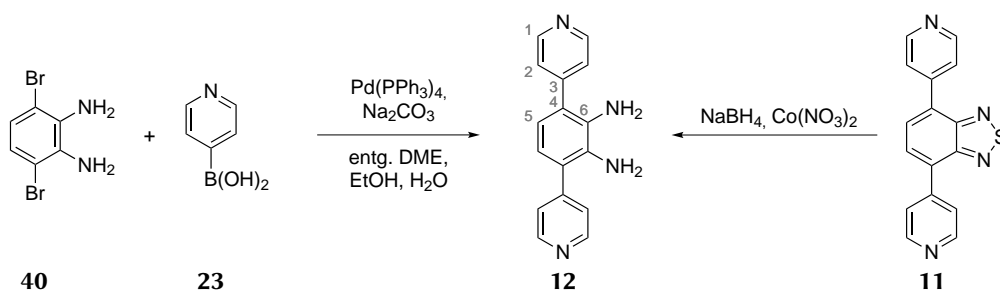
Einer Reaktionsvorschrift von *Füser*^[243] folgend, wurden 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol **38** (1.47 mL, 5.00 mmol), Pyridin-4-boronsäure **23** (1.54 g, 12.5 mmol), Cs₂CO₃ (3.66 g, 11.3 mmol) und Pd(dppf)Cl₂ (0.183 g, 0.252 mmol) in 60 mL abs. THF suspendiert und 20 h lang auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Feststoff in DCM aufgenommen und nacheinander mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: Ethanol).

Ausbeute: 1.05 g, 3.60 mmol, 72 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.80 (dd, 4 H, ³J_{HH} = 4.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, Aryl-H1), 7.94 (s, 2 H, Aryl-H5), 7.93 (dd, 4 H, ³J_{HH} = 4.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, Aryl-H2).

Rf: 0.33 in Ethanol.

9.5.20 2,3-Diamino-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **12**



Durch Suzuki-Kupplung von 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol **40** mit Pyridin-4-boronsäure **23**

Gemäß AAV 6 wurden 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol **40** (0.168 g, 0.632 mmol) und Pyridin-4-boronsäure **23** (0.194 g, 1.58 mmol) unter Zusatz von Na₂CO₃ (0.167 g, 1.58 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0.037 g, 0.032 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt der Kupplungsreaktion wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: EtOH) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.104 g, 0.398 mmol, 63 %, farbloser Feststoff.

Durch Umsetzung von 4,7-Bis(4-pyridyl)-1,2,5-benzothiadiazol **11** mit NaBH₄

Zu einer Lösung aus 4,7-Bis(4-pyridyl)-1,2,5-benzothiadiazol **11** (80 mg, 0.28 mmol) in einer Mischung aus 30 mL Ethanol und 20 mL THF wurden eine katalytische Menge Co(NO₃)₂ · 6 H₂O und NaBH₄ (52 mg, 1.38 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 2 h lang auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung über Celite filtriert und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und in DCM extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 20 mg, 0.081 mmol, 28 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.72 (dd, 4 H, ³J_{HH} = 4.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, Aryl-H1), 7.43 (dd, 4 H, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, Aryl-H2), 6.79 (s, 2 H, Aryl-H5), 3.56 (bs, 4 H, NH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.63 (Aryl-C1), 147.52 (Aryl-C3), 132.49 (Aryl-C6), 126.46 (Aryl-C4), 124.07 (Aryl-C2), 120.84 (Aryl-C5).

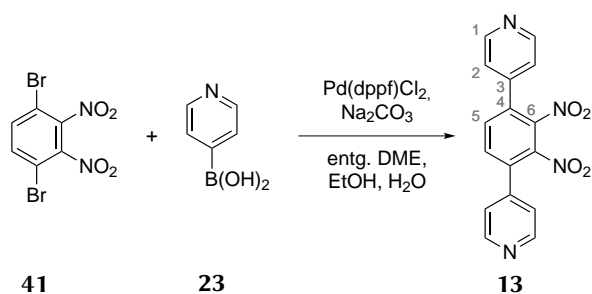
HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M+H]⁺: C₁₆H₁₅N₄ 263.129 85 (263.129 12)

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3419 (m), 3338 (m), 3205 (m), 1635 (m), 1597 (s), 1533 (m), 1475 (m), 1446 (s), 1402 (s), 1319 (m), 1211 (s), 1066 (s), 991 (s), 881 (m), 806 (s), 710 (vs).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei ca. 270 °C.

Rf: 0.32 in Ethanol.

9.5.21 2,3-Dinitro-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **13**



Gemäß AAV 6 wurden 1,4-Dibrom-2,3-dinitrobenzol **41** (0.310 g, 0.951 mmol) und Pyridin-4-boronsäure **23** (0.292 g, 2.38 mmol) unter Zusatz von Na₂CO₃ (0.252 g, 2.38 mmol) und Pd(dppf)Cl₂ (0.035 g, 0.047 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt der Kupplungsreaktion wurde

zunächst säulenchromatographisch (Laufmittel: EtOH) und anschließend mittels Temperaturgradientensublimation (10^{-6} mbar, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.16 mg, 0.50 mmol, 52 %, farbloser Feststoff (leicht verunreinigt).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.77 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, Aryl-H1), 7.71 (s, 2 H, Aryl-H5), 7.31 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, Aryl-H2),

Rf: 0.30 in Ethanol.

9.5.22 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dp-CN})$ GUF-4

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (24 mg, 0.10 mmol), H_2bdc (17 mg, 0.10 mmol) und 2,3-Dicyano-1,4-bis(4-pyridyl)benzol **10** (28 mg, 0.10 mmol) wurden in einer Mischung aus 3 mL H_2O und 1 mL Methanol suspendiert und in einem verschlossenen Glasgewinderohr 3 d lang auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt, zweimal mit frischem Methanol gewaschen und anschließend an Luft trocknen gelassen. Es wurden dunkel türkise Einkristalle erhalten, die sich für die Einkristallstrukturlösung eigneten und zudem repräsentativ für das erhaltene Produkt waren.

XRD: 2θ ($^{\circ}$) = 8.14, 9.48, 9.64, 11.34, 11.72, 16.34, 17.04, 18.52, 24.60, 26.50.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1606 (m), 1504 (m), 1470 (m), 1429 (m), 1383 (vs), 1277 (m), 1223 (m), 1103 (m), 1068 (m), 1016 (m), 885 (m), 827 (s), 820 (m), 744 (vs), 729 (s), 663 (m).

9.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften, Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Projekten 4 & 5

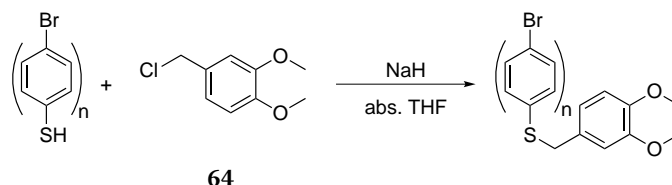
9.6.1 AAV 7: Einführung der *tert*-Butyl-Schutzgruppe



Einer Synthesevorschrift von *Pinault et al.*^[322] folgend, wurde AlCl_3 (0.05 eq) unter Schutzgas portionsweise zu einer Suspension des aromatischen Thiols (1.0 eq) in 2-Chlor-2-methylpropan (8 – 45 eq) gegeben. Nach 1 h bei RT wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und

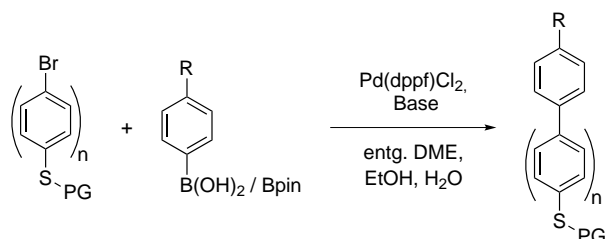
die wässrige Phase mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt.

9.6.2 AAV 8: Einführung der 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe



Zu einer Lösung des aromatischen Thiols (1.00 eq) in 15 mL abs. THF wurde NaH (1.00 eq, 60 % Suspension in Paraffin) gegeben. Zu der Suspension wurde anschließend eine Lösung aus 4-(Chlormethyl)-1,2-dimethoxybenzol **64** (1.00 eq) in 10 mL abs. THF zugetropft und die Reaktionsmischung nach Beendigung der Zugabe 2 h lang auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde erneut NaH (1.00 eq, 60 % Suspension in Paraffin) zugegeben und anschließend erneut eine Lösung aus **64** (1.00 eq) in 10 mL abs. THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3 h auf 60 °C erhitzt und nach dem Abkühlen über Nacht bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL DCM aufgenommen und mit 20 mL HCl(aq) versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit 10 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet.

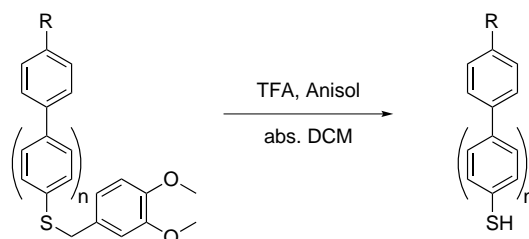
9.6.3 AAV 9: Suzuki-Kupplung zur Darstellung geschützter und terminal funktionalisierter Oligophenylthiole



In einer typischen Suzuki-Kupplungs-Reaktion wurde das geschützte Phenyl- oder Biphenylthiol (1.0 eq) mit der entsprechenden Boronsäure oder dem Boronsäureester (1.0 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.05 eq) und der Base (1.0 – 2.5 eq) unter Schutzgas in einer frisch entgasten

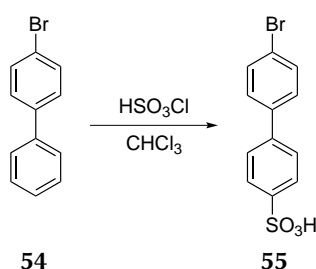
Mischung aus DME, Ethanol und H₂O, (7:3:2, 10 – 30 mL) vorgelegt und über Nacht zum Rückfluss (100 °C) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der schwarze Rückstand in DCM aufgenommen, über Celite filtriert und eingengt. Der beige bis hellbraune Rückstand wurde, sofern nicht bei den individuellen Synthesen anders vermerkt, Flash-säulenchromatographisch aufgearbeitet.

9.6.4 AAV 10: Abspaltung der 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe



In einer typischen Entschützungsreaktion wurde das geschützte Oligophenylthiol (1.0 eq) in 8 – 10 mL DCM suspendiert und mit Trifluoressigsäure (700 – 800 eq) versetzt. Anschließend wurde Anisole (33 – 38 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Schutzgas 3 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der hellgelbe, feste Rückstand in DCM aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend über MgSO₄ getrocknet, eingengt und der Rückstand mittels Temperaturgradientensublimation (4 h, 10⁻⁶ mbar) aufgereinigt.

9.6.5 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure 55



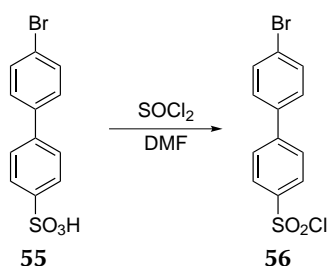
Gemäß einer Synthesvorschrift von *Oltenfreiter et al.*^[323] wurde Chlorsulfonsäure (2.7 mL, 41 mmol) langsam zu einer Lösung aus 4-Brom-1,1'-biphenyl **54** (8.0 g, 34 mmol) in 60 mL CHCl₃ zugetropft. Im Verlauf der Zugabe fiel aus der Reaktionslösung ein farbloser Feststoff

aus. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 4 h lang bei RT gerührt, anschließend filtriert und der so erhaltene Feststoff dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.79 g, 28.1 mmol, 82 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 7.93 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H) 7.80 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, Aryl-H) 7.68 (s, 4 H, Aryl-H).

9.6.6 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonylchlorid 56

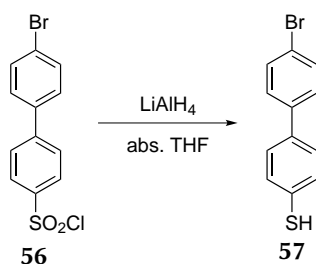


Einer Synthesevorschrift von *Oltenfreiter et al.*^[323] folgend, wurde DMF (0.05 mL, 0.7 mmol) langsam zu einer Suspension aus 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure 55 (4.27 g, 13.6 mmol) in Thionylchlorid (14.0 mL, 194 mmol) zugetropft und die Reaktionsmischung nach Beendigung der Zugabe 4 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, die Mischung mit Toluol versetzt und die flüchtigen Bestandteile erneut unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 4.51 g, 13.6 mmol, 100 %, hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.11 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, Aryl-H), 7.78 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, Aryl-H), 7.65 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H), 7.49 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H).

9.6.7 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol 57

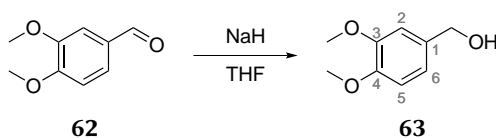


In Anlehnung an eine Reaktionsvorschrift von *Imaeda et al.*^[324] wurde LiAlH_4 (15.5 mL, 37.3 mmol, 2.4 M Lösung in THF) bei RT zu einer Lösung aus 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonylchlorid **56** (4.51 g, 13.6 mmol) in 80 mL THF zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung zunächst 1.5 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend noch weitere 1.5 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit HCl(aq) (50 mL, 6 M) versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit 50 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der so erhaltene Feststoff wurde mittels Temperaturgradientensublimation (110 °C, 10^{-6} mbar, 4 h) aufgereinigt.

Ausbeute: 2.51 g, 9.48 mmol, 70 %, farbloser, nadelförmiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.55 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, Aryl-H), 7.39 – 7.44 (m, 4 H, Aryl-H), 7.34 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H), 3.50 (s, 1 H, SH).

9.6.8 (3,4-Dimethoxyphenyl)methanol **63**

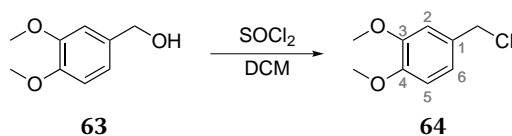


In Anlehnung an eine Vorschrift von *O'Byrne et al.*^[343] wurde NaBH_4 (1.67 g, 44.1 mmol) in kleinen Portionen in eine auf 0 °C gekühlte Lösung aus 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **62** (6.10 g, 36.7 mmol) in 120 mL abs. THF gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung unter Aufrechterhaltung der Kühlung 2 h lang gerührt, und nach dem Erwärmen auf RT weitere 5 h gerührt. Im Anschluss wurde erneut NaBH_4 (1.67 g, 44.1 mmol) zugegeben und die Mischung dann über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit 50 mL H_2O versetzt und überschüssiges NaBH_4 durch Zugabe von verd. HCl(aq) gequenchet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Einengen unter vermindertem Druck wurde das Produkt als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 6.06 g, 36.0 mmol, 98 %, hellgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.92 (d, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, Aryl-H2), 6.88 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, Aryl-H6), 6.83 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, Aryl-H5), 4.61 (s, 2 H, CH_2), 3.88 (s, 3 H, OCH_3), 3.87 (s, 3 H, OCH_3).

9.6.9 4-(Chlormethyl)-1,2-dimethoxybenzol **64**

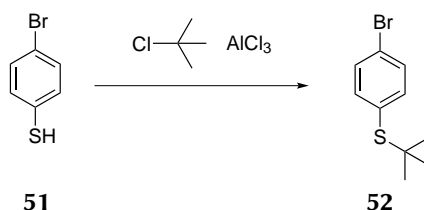


Einer Vorschrift von *O'Byrne et al.*^[343] folgend, wurde Thionylchlorid (3.0 mL, 42 mmol) zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus (3,4-Dimethoxyphenyl)methanol **63** (3.45 g, 21.0 mmol) in 50 mL DCM zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe und unter Aufrechterhaltung der Kühlung wurde Pyridin (1.7 mL, 21 mmol) zugetropft, die Reaktionsmischung weitere 10 min bei 0 °C gerührt und dann langsam auf RT erwärmt. Nach 1 h bei RT wurden 100 mL H₂O zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt.

Ausbeute: 3.84 g, 20.6 mmol, 98 %, beiger Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.91 – 6.95 (m, 4 H, Aryl-H2 und Aryl-H6), 6.83 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, Aryl-H5), 4.57 (s, 2 H, CH₂), 3.90 (s, 3 H, OCH₃), 3.88 (s, 3 H, OCH₃).

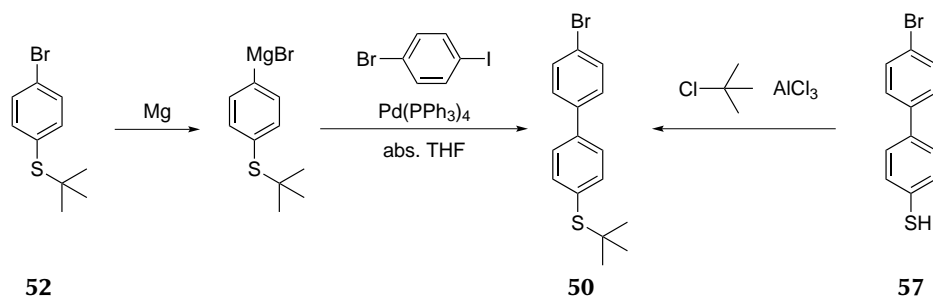
9.6.10 1-Brom-4-(*tert*-butylsulfonyl)benzol **52**



Gemäß AAV 7 wurde 4-Bromthiophenol **51** (5.00 g, 26.4 mmol) unter Zugabe von AlCl₃ (0.18 g, 1.3 mmol) mit 2-Chlor-2-methylpropan (20.0 mL, 230 mmol) umgesetzt. Die Aufreinigung des gelben Rohprodukts, das nach der Extraktion erhalten wurde, erfolgte mittels Kugelrohrdestillation (76 °C, ÖPV).

Ausbeute: 5.66 g, 23.1 mmol, 87 %, farbloses Öl.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46 (dt, 2 H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, Aryl-H), 7.38 (dt, 2 H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, Aryl-H), 1.28 (s, 9 H, CH₃).

9.6.11 (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan 50**Durch Kumada-Kupplung von 1-Brom-4-(*tert*-butylsulfonyl)benzol 52 mit 1-Brom-4-iodbenzol**

Einer Synthesevorschrift von Kang *et al.*^[304] folgend, wurde unter Schutzgas eine Lösung aus 1-Brom-4-(*tert*-butylsulfonyl)benzol **52** (2.45 g, 10.0 mmol) in 12.5 mL abs. Tetrahydrofuran zu ausgeheiztem Mg (1.07 g, 44.0 mmol) gegeben. Nach langsamer Zugabe von 1,2-Dibromethan (0.3 mL, 4.0 mmol) wurde die sich erwärmende Reaktionsmischung 30 min bei RT gerührt. Die so hergestellte, braune Lösung wurde anschließend in eine zum Rückfluss erhitze Lösung aus 1-Brom-4-iodbenzol (2.83 g, 10.0 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.10 mmol) in 12.5 mL abs. Tetrahydrofuran zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch weitere 6 h erhitzt, die Lösung dann auf RT abgekühlt, mit 50 mL H₂O versetzt und die flüchtigen Bestandteile anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Die übrig gebliebene wässrige Phase wurde dreimal mit 30 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Der gelbe Rückstand wurde Flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan:EE 1:0 nach 95:5).

Ausbeute: 2.55 g, 7.98 mmol, 79 %, hellgelber Feststoff.

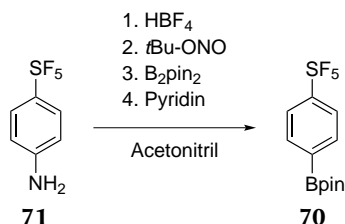
Durch Schützung von 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol 57 mit 2-Chlor-2-methylpropan

Gemäß AAV 7 wurde 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **57** (0.60 g, 2.3 mmol) unter Schutzgas und in Anwesenheit von AlCl₃ (15 mg, 0.11 mmol) mit 2-Chlor-2-methylpropan (2.1 mL, 20 mmol) umgesetzt.

Ausbeute: 0.59 g, 1.8 mmol, 81 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.61 – 7.55 (m, 4 H, Aryl-H), 7.51 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, Aryl-H), 7.46 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Aryl-H), 1.32 (s, 9 H, CH₃).

9.6.12 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan 70

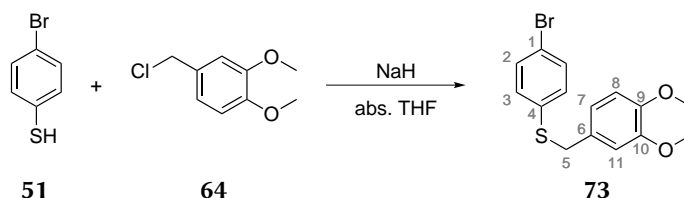


Die Reaktion wurde nach einer Synthesevorschrift von *Iakobson et al.*^[373] wie im Folgenden beschrieben parallel zweimal durchgeführt. Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 4-(Pentafluorsulfanyl)anilin **71** (0.22 g, 1.0 mmol) in 1 mL Acetonitril wurde eine Lösung aus HBF₄ (0.20 mL, 1.7 mmol, 50 %) in 1 mL Acetonitril zugegeben. Nach 5 min wurde unter Aufrechterhaltung der Kühlung eine Lösung aus *tert*-Butylnitrit (0.15 mL, 1.1 mmol) in 1 mL Acetonitril zugegeben. Nach weiteren 15 min wurde zunächst eine Lösung aus B₂pin₂ (0.25 g, 1.0 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung dann auf –25 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus Pyridin (0.30 mL, 4.0 mmol) in 1 mL Acetonitril zugetropft, und die Reaktionsmischung dann über einen Zeitraum von 1.5 h auf RT erwärmt. Beide Reaktionsmischungen wurden vereinigt und gemeinsam aufgearbeitet. Hierzu wurde HCl(aq) (20 mL, 1 M) zugegeben und die Mischung dreimal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und mittels Flash-Säulenchromatographie (*n*-Hexan:DCM 1:20 nach 1:3) aufgearbeitet.

Ausbeute: 351 mg, 1.61 mmol, 80 %, hellgelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.88 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Aryl-H), 7.73 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, Aryl-H), 1.26 (s, 12 H, CH₃).

9.6.13 (4-Bromphenyl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan 73



Die Darstellung von (4-Bromphenyl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **73** erfolgte gemäß AAV 8 durch Umsetzung von 4-Bromthiophenol **51** (1.04 g, 5.50 mmol) mit 4-(Chlormethyl)-1,2-di-

methoxybenzol **64** (2.06 g, 11.0 mmol). Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie aufgearbeitet (DCM:*n*-Hexan 1:1 nach 9:1).

Ausbeute: 1.465 g, 4.318 mmol, 79 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, Aryl-H2 oder Aryl-H3), 7.15 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, Aryl-H2 oder Aryl-H3), 6.75 – 6.80 (m, 3 H, Aryl-H7, Aryl-H8 und Aryl-H11), 4.04 (s, 2 H, H5), 3.86 (s, 3 H, OCH₃), 3.83 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.07 (C9 oder C10), 148.45 (C9 oder C10), 135.59 (C4), 131.98 (C2 oder C3), 131.84 (C2 oder C3), 129.53 (C6), 121.15 (C7), 120.52 (C1), 111.94 (C11), 111.13 (C8), 56.03 (OCH₃), 55.96 (OCH₃), 39.26 (C5).

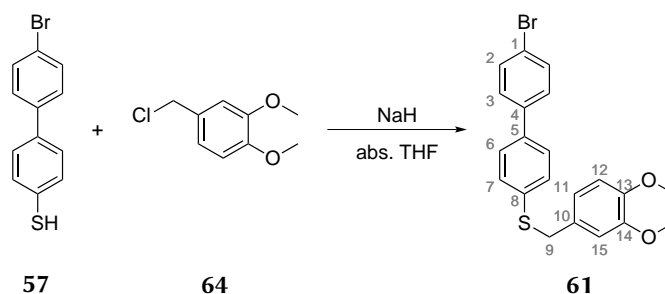
HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M–H]⁺: C₁₅H₁₄⁷⁹BrO₂S 336.989 28 (336.989 24) und für [M–H]⁺: C₁₅H₁₄⁸¹BrO₂S 338.987 06 (338.987 19).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1605 (m), 1591 (m), 1542 (vs), 1462 (s), 1439 (s), 1267 (s), 1228 (s), 1142 (s), 1088 (s), 1024 (vs), 1003 (s), 864 (vs), 816 (s), 804 (s), 750 (s).

Schmelzpunkt: 79 °C.

Rf: 0.46 in DCM.

9.6.14 (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **61**



Entsprechend AAV 8 wurden für diese Reaktion 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-thiol **57** (1.39 g, 5.25 mmol) und 4-(Chlormethyl)-1,2-dimethoxybenzol **64** (1.96 g, 10.5 mmol) eingesetzt. Das hellgelbe Rohprodukt wurde Flash-säulenchromatographisch aufgearbeitet (DCM:*n*-Hexan 1:1 nach 3:1).

Ausbeute: 1.69 g, 4.09 mmol, 78 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.55 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Aryl-H2), 7.45 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Aryl-H6), 7.42 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Aryl-H3), 7.36 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Aryl-H7), 6.85 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, Aryl-H11), 6.83 (d, 1 H, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, Aryl-H15), 6.78 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, Aryl-H12), 4.11 (s, 2 H, H9), 3.86 (s, 3 H, OCH₃) 3.83 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.05 (C13), 148.40 (C14), 139.44 (C4), 138.10 (C5), 136.27 (C8), 132.07 (C2), 130.36 (C7), 129.80 (C10), 128.58 (C3), 127.37 (C6), 121.74 (C1), 121.15 (C11), 112.01 (C15), 111.17 (C12), 56.04 (OCH₃), 55.95 (OCH₃), 39.04 (C9).

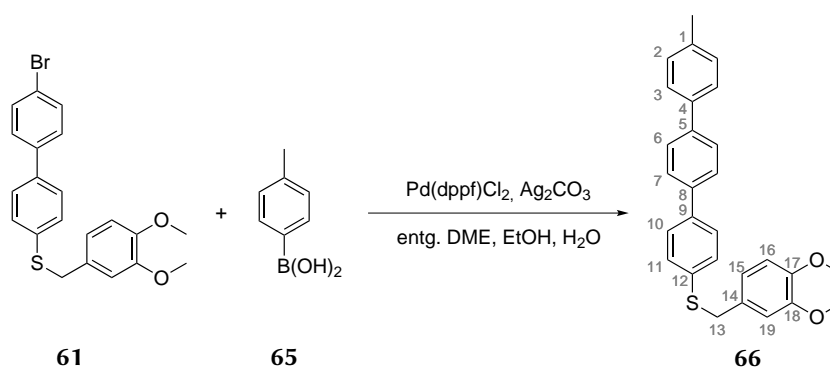
HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M-H]⁺: C₁₇H₁₈⁷⁹BrO₂S 413.020 39 (413.020 54) und für [M-H]⁺: C₁₇H₁₈⁸¹BrO₂S 415.018 25 (415.018 49).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1589 (m), 1512 (m), 1466 (m), 1416 (m), 1263 (m), 1230 (m), 1143 (m), 1128 (m), 1099 (m), 1022 (m), 997 (m), 856 (m), 802 (vs), 748 (m), 686 (m).

Schmelzpunkt: 147 °C.

Rf: 0.38 in *n*-Hexan:DCM (1:2).

9.6.15 (3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)-sulfan 66



Gemäß AAV 9 wurde *p*-Tolylboronsäure **65** (0.161 g, 1.21 mmol) mit (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **61** (0.500 g, 1.21 mmol) unter Verwendung von Pd(dppf)Cl₂ (0.04 g, 0.05 mmol) und Ag₂CO₃ (0.33 g, 1.2 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Celite filtriert und anschließend Flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:*n*-Hexan 1:3 nach 3:1).

Ausbeute: 464 mg, 1.09 mmol, 90 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.61 – 7.67 (m, 4H, Aryl-H), 7.53 – 7.55 (m, 4H, Aryl-H), 7.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, Aryl-H), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, Aryl-H), 6.86 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, Aryl-H15), 6.83 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, Aryl-H19), 6.79 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, Aryl-H16), 4.12 (s, 2H, H13), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.03 (C17), 148.38 (C18), 140.33 (Aryl-C), 139.10 (Aryl-C), 139.01 (Aryl-C), 137.84 (Aryl-C), 137.37 (Aryl-C), 135.62 (Aryl-C), 130.59 (Aryl-C), 129.99 (Aryl-C), 129.70 (Aryl-C), 127.49 (Aryl-C), 127.46 (Aryl-C), 127.32 (Aryl-C), 126.99 (Aryl-C), 121.16 (C15), 112.04 (C19), 111.18 (C18), 56.05 (OCH_3), 55.96 (OCH_3), 39.27 (C13), 21.28 (CH_3).

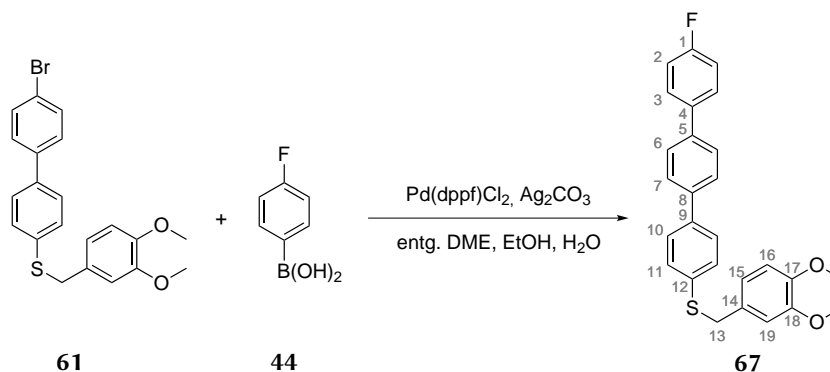
HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[\text{M}-\text{H}]^+$: $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{S}$ 425.156 73 (425.156 98)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1591 (m), 1516 (m), 1468 (m), 1456 (m), 1416 (m), 1396 (m), 1257 (m), 1248 (m), 1228 (m), 1149 (m), 1026 (m), 849 (m), 820 (m), 793 (vs), 752 (m).

Schmelzpunkt: 207 °C.

Rf: 0.31 in *n*-Hexan:DCM (1:1).

9.6.16 (3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)-sulfan **67**



(4-Fluorphenyl)boronsäure **44** (0.172 g, 1.21 mmol) wurde gemäß AAV 9 unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.04 g, 0.05 mmol) und Ag_2CO_3 (0.33 g, 1.2 mmol) mit (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **61** (0.500 g, 1.21 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Celite filtriert und anschließend Flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:*n*-Hexan 1:1 nach 3:1).

Ausbeute: 443 mg, 1.03 mmol, 85 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.57 – 7.65 (m, 6 H, Aryl-H), 7.54 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H), 7.39 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H), 7.15 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, Aryl-H), 6.86 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H15), 6.83 (d, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H19), 6.79 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H16), 4.12 (s, 2 H, H13), 3.87 (s, 3 H, OCH_3), 3.83 (s, 3 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.04 (C17), 148.39 (C18), 139.42 (Aryl-C), 139.40 (Aryl-C), 138.78 (Aryl-C), 135.85 (Aryl-C), 130.53 (Aryl-C), 129.94 (Aryl-C), 128.74 (Aryl-C), 128.66 (Aryl-C), 127.56 (Aryl-C), 127.46 (Aryl-C), 127.41 (Aryl-C), 121.16 (C15), 115.97 (Aryl-C), 115.75 (Aryl-C), 112.04 (C19), 111.18 (C16), 56.05 (OCH_3), 56.96 (OCH_3), 39.21 (C13).

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -115.39.

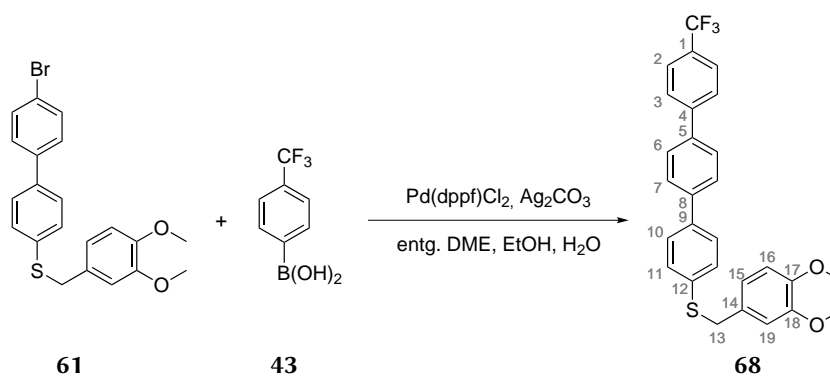
HMRS (m/z gef. (ber.): für $[\text{M}+\text{Na}]^+$: $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{F}_1\text{O}_2\text{SNa}$ 453.129 04 (453.129 50)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1606 (w), 1593 (w), 1518 (w), 1471 (w), 1416 (m), 1394 (w), 1252 (m), 1228 (m), 1146 (m), 1097 (w), 1026 (m), 829 (m), 818 (m), 804 (vs), 752 (m).

Schmelzpunkt: 192 °C.

Rf: 0.31 in *n*-Hexan:DCM (1:1).

9.6.17 (3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-trifluormethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **68**



(4-(Trifluormethyl)phenyl)boronsäure **43** (0.230 g, 1.21 mmol) und (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **61** (0.500 g, 1.21 mmol) wurden gemäß AAV 9 unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.04 g, 0.05 mmol) und Ag_2CO_3 (0.33 g, 1.2 mmol) umgesetzt. Nach Filtration über Celite wurde das Rohprodukt Flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:*n*-Hexan 1:1 nach 3:1).

Ausbeute: 522 mg, 1.09 mmol, 90 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.72 – 7.75 (m, 4 H, Aryl-H), 7.67 (s, 4 H, Aryl-H), 7.55 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, Aryl-H), 7.40 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H), 6.87 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, Aryl-H15), 6.84 (d, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, Aryl-H19), 6.79 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, Aryl-H16), 4.13 (s, 2 H, H13), 3.87 (s, 3 H, OCH_3), 3.84 (s, 3 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.06 (C17), 148.41 (C18), 144.25 (Aryl-C), 140.39 (Aryl-C), 138.83 (Aryl-C), 138.51 (Aryl-C), 136.19 (Aryl-C), 130.44 (Aryl-C), 129.88 (Aryl-C), 127.85 (Aryl-C), 127.56 (Aryl-C), 127.51 (Aryl-C), 127.41 (Aryl-C), 125.94 (CF_3), 121.17 (C15), 112.04 (C19), 111.19 (C16), 56.05 (OCH_3), 55.97 (OCH_3), 39.12 (C13).

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -62.28.

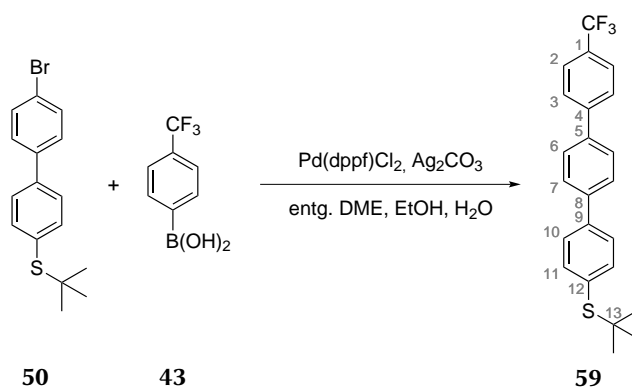
HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[\text{M}-\text{H}]^+$: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$ 479.128 00 (479.128 71).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1591 (m), 1514 (s), 1483 (s), 1461 (s), 1443 (s), 1328 (s), 1257 (vs), 1227 (s), 1130 (s), 1099 (s), 1072 (s), 1024 (s), 999 (s), 944 (s), 806 (vs), 764 (s).

Schmelzpunkt: 187 °C.

Rf: 0.18 in *n*-Hexan:DCM (1:4).

9.6.18 *tert*-Butyl(4''-(trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **59**



AAV 9 folgend wurden (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan **50** (0.32 g, 1.0 mmol), (4-(Trifluormethyl)phenyl)boronsäure **43** (0.19 g, 1.0 mmol), Pd(dppf)Cl_2 (36 mg, 0.051 mmol) und Ag_2CO_3 (0.27 g, 1.0 mmol) eingesetzt. Nach Filtration über Celite wurde das Rohprodukt mittels Flash-Säulenchromatographie (DCM:*n*-Hexan 1:20 nach 1:3) und anschließende Temperaturgradientensublimation (18 h, 130 °C, 10^{-6} mbar) aufgereinigt.

Ausbeute: 235 mg, 0.608 mmol, 61 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.73 – 7.74 (m, 4 H, Aryl-H), 7.70 – 7.71 (m, 4 H, Aryl-H), 7.60 – 7.63 (m, 4 H, Aryl-H), 1.34 (s, 9 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.22 (C1), 140.77 (Aryl-C), 140.36 (Aryl-C), 139.05 (Aryl-C), 138.04 (Aryl-C), 132.33 (Aryl-C), 129.78 (Aryl-C), 129.46 (Aryl-C), 127.86 (Aryl-C), 127.80 (Aryl-C), 127.43 (Aryl-C), 127.16 (Aryl-C), 125.92 (CF_3), 46.33 (C13), 31.17 (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = –62.30.

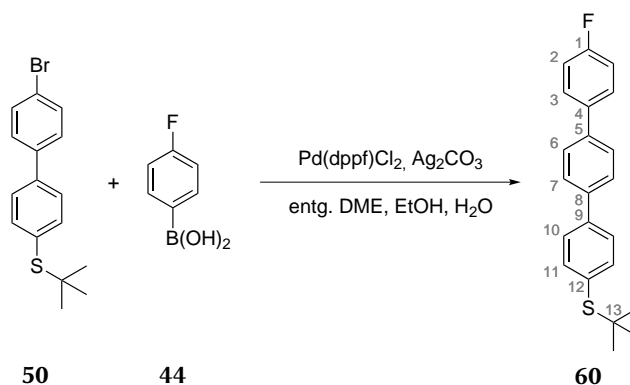
HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[\text{M}]^+$: $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{S}$ 386.130 93 (386.131 06).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1614 (w), 1462 (w), 1396 (w), 1365 (w), 1327 (m), 1167 (m), 1124 (s), 1111 (m), 1107 (m), 1016 (m), 1003 (m), 858 (w), 812 (vs), 748 (w), 727 (m), 659 (w).

Schmelzpunkt: 194 °C.

Rf: 0.39 in *n*-Hexan:EE (25:1).

9.6.19 *tert*-Butyl(4''-fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **60**



Gemäß AAV 9 wurden (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(*tert*-butyl)sulfan **50** (0.32 g, 1.0 mmol), (4-Fluorphenyl)boronsäure **44** (0.14 g, 1.0 mmol), Pd(dppf)Cl_2 (36 mg, 0.051 mmol) und Ag_2CO_3 (0.27 g, 1.0 mmol) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde über Celite filtriert und anschließend mittels Temperaturgradientensublimation (130 °C, 18 h, 10^{-6} mbar) aufgereinigt.

Ausbeute: 277 mg, 0.823 mmol, 83 %, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.58 – 7.69 (m, 10 H, Aryl-H), 7.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, Aryl-H), 1.36 (s, 9 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.84 (Aryl-C), 139.45 (Aryl-C), 139.24 (Aryl-C), 137.86 (Aryl-C), 131.89 (Aryl-C), 128.62 (Aryl-C), 128.54 (Aryl-C), 127.49 (Aryl-C), 127.41 (Aryl-C), 126.69 (Aryl-C), 115.83 (Aryl-C), 115.61 (Aryl-C), 46.14 (C13), 31.02 (CH_3).

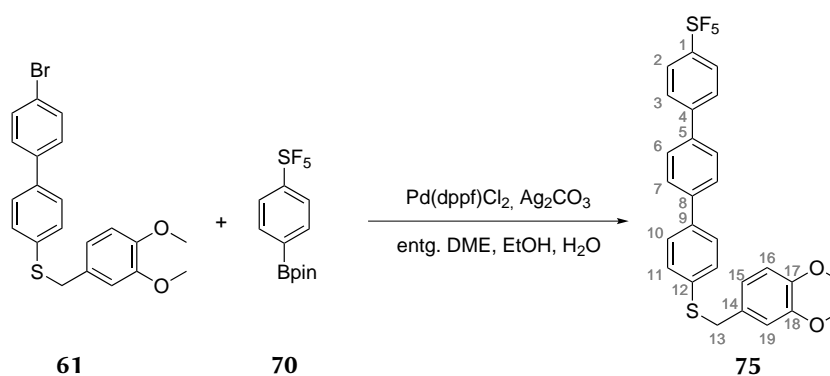
^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -115.35.

HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[\text{M}]^+$: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{FS}$ 336.134 11 (336.134 25).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1597 (w), 1479 (w), 1454 (w), 1396 (w), 1365 (m), 1244 (w), 1217 (w), 1163 (w), 1146 (w), 1103 (w), 858 (w), 841 (w), 812 (vs), 719 (w), 704 (w).

Schmelzpunkt: 223 °C.

9.6.20 (3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-(pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan 75



Gemäß AAV 9 wurden 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan **70** (0.396 g, 1.20 mmol) und (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **61** (0.498 g, 1.20 mmol) unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (44 mg, 0.062 mmol) und CsF (0.457 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Celite filtriert und anschließend Flashsäulenchromatographisch ($\text{DCM}:\textit{n}$ -Hexan 1:1 nach 9:1) aufgereinigt.

Ausbeute: 532 mg, 0.953 mmol, 82 %, farbloser Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.84 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, Aryl-H2), 7.70 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H3), 7.67 (d, 4 H, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, Aryl-H6 und Aryl-H7), 7.54 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, Aryl-H10), 7.40 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, Aryl-H11), 6.87 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, Aryl-H15), 6.84 (d, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, Aryl-H19), 6.79 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, Aryl-H16), 4.13 (s, 2 H, H13), 3.87 (s, 3 H, OCH_3), 3.84 (s, 3 H, OCH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.04 (C1), 149.06 (C17 oder C18), 148.42 (C17 oder C18), 144.04 (C4), 140.65 (C8 oder C9), 138.36 (C5 oder C8 oder C9), 138.10 (C5 oder C8 oder C9), 136.32 (C12), 130.38 (C11), 129.83 (C14), 127.86 (C6 oder C7 oder C10), 127.61 (C6 oder C7 oder C10), 127.50 (C6 oder C7 oder C10), 127.22 (C3), 126.63 (quint, $^3J_{\text{CF}} = 4.7$ Hz, C2), 121.17 (C15), 112.03 (C19), 111.19 (C16), 56.05 (OCH_3), 55.96 (OCH_3), 39.07 (C13).

^{19}F -NMR (283 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 83.72 – 85.91 (m, 1 F, $\text{SF}_{4(\text{axial})}$), 63.30 (d, 4 F, $^2J_{\text{FF}} = 150$ Hz, $\text{SF}_{4(\text{äquatorial})}$).

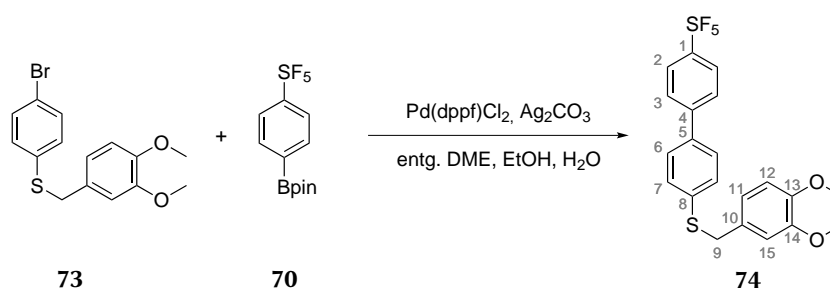
HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[\text{M}-\text{H}]^+$: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{F}_5\text{O}_2\text{S}$ 537.096 55 (537.097 59).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1591 (w), 1516 (m), 1481 (w), 1416 (w), 1394 (w), 1263 (m), 1230 (m), 1145 (m), 1097 (w), 1026 (m), 825 (s), 804 (vs), 779 (m), 752 (m), 735 (m).

Schmelzpunkt: 176 °C.

Rf: 0.52 in DCM.

9.6.21 (3,4-Dimethoxybenzyl)(4'-(pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)sulfan **74**



(4-Bromphenyl)(3,4-dimethoxybenzyl)sulfan **73** (0.406 g, 1.20 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(pentafluorsulfanyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan **70** (0.396 g, 1.20 mmol) wurden AAV 9 folgend unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (44 mg, 0.062 mmol) und CsF (0.221 g, 1.44 mmol) umgesetzt. Nach Filtration über Celite wurde das Rohprodukt Flash-säulenchromatographisch aufgearbeitet (DCM:*n*-Hexan 1:1 nach 9:1).

Ausbeute: 443 mg, 1.03 mmol, 85 %, farbloser Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.81 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, Aryl-H2), 7.62 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H3), 7.48 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, Aryl-H6), 7.39 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, Aryl-H7), 6.88 (d, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, Aryl-H15), 6.85 – 6.87 (m, 1 H, Aryl-H11), 6.79 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, Aryl-H12), 4.14 (s, 2 H, H9), 3.87 (s, 3 H, OCH_3), 3.84 (s, 3 H, OCH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.00 (C1), 149.12 (C13 oder C14), 148.48 (C13 oder C14), 143.84 (C4), 137.65 (C8), 136.90 (C5), 129.98 (C7), 129.55 (C10), 127.71 (C6), 127.07 (C3), 126.63 (quint, $^3J_{\text{CF}} = 4.6$ Hz, C2), 121.17 (C15), 111.99 (C12), 111.20 (C11), 56.06 (OCH_3), 55.98 (OCH_3), 38.72 (C9).

^{19}F -NMR (283 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 83.75 – 85.87 (m, 1 F, $\text{SF}_{4(\text{axial})}$), 63.28 (d, 4 F, $^2J_{\text{FF}} = 150$ Hz, $\text{SF}_{4(\text{äquatorial})}$).

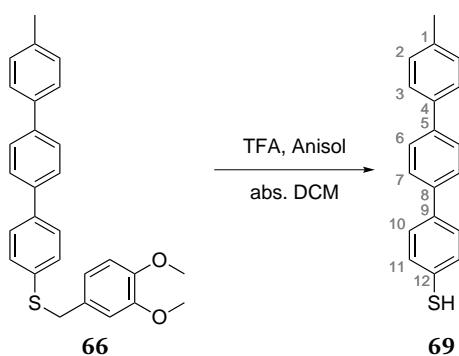
HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[M-H]^+$: $C_{21}H_{18}F_5O_2S_2$ 461.065 70 (461.066 29).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 1591 (m), 1512 (m), 1471 (m), 1416 (m), 1392 (m), 1254 (m), 1225 (m), 1155 (m), 1140 (m), 1099 (m), 1026 (m), 825 (vs), 804 (vs), 756 (s), 665 (m).

Schmelzpunkt: 144 °C.

Rf: 0.21 in *n*-Hexan:DCM (1:3).

9.6.22 4''-Methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **69**



(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **66** (0.202 g, 0.558 mmol) wurde gemäß AAV 10 unter Verwendung von Trifluoressigsäure (30.0 mL, 0.394 mmol) und Anisol (2.0 mL, 18 mmol) entschützt. Die Aufreinigung mittels Temperaturgradientensublimation erfolgte bei 150 °C.

Ausbeute: 89 mg, 0.32 mmol, 57 %, farbloser Feststoff.

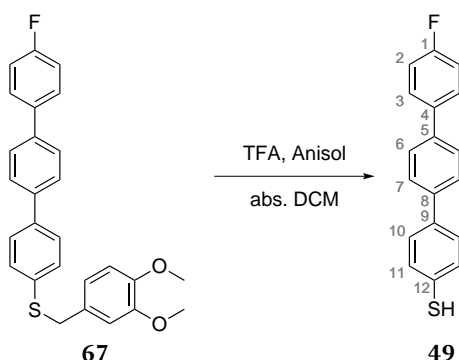
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.61 – 7.66 (m, 4 H, Aryl-H), 7.51 – 7.54 (m, 4 H, Aryl-H), 7.36 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, Aryl-H), 7.27 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, Aryl-H), 3.50 (s, 1 H, SH), 2.41 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 140.31 (Aryl-C), 139.06 (Aryl-C), 138.42 (Aryl-C), 137.86 (Aryl-C), 137.36 (Aryl-C), 130.00 (Aryl-C), 129.95 (Aryl-C), 129.70 (Aryl-C), 127.76 (Aryl-C), 127.49 (Aryl-C), 127.27 (Aryl-C), 127.00 (Aryl-C), 21.28 (CH_3).

HMRS (m/z gef. (ber.)): für $[M]^+$: $C_{19}H_{16}S$ 276.096 73 (276.096 72).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3026 (w), 2912 (w), 1483 (s), 1389 (m), 1251 (w), 1188 (m), 1103 (m), 1003 (m), 970 (m), 858 (w), 825 (m), 806 (vs), 739 (m).

Schmelzpunkt: 271 °C.

9.6.23 4''-Fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **49**

AAV 10 folgend wurde (3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **66** (0.201 g, 0.558 mmol) durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure (30.0 mL, 0.394 mmol) und Anisol (2.0 mL, 18 mmol) entschützt. Die Temperaturgradientensublimation erfolgte bei 150 °C.

Ausbeute: 106 mg, 0.378 mmol, 68 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.57 – 7.61 (m, 6 H, Aryl-H), 7.52 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Aryl-H), 7.37 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, Aryl-H), 7.14 (t, 2 H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, Aryl-H), 3.51 (s, 1 H, SH).

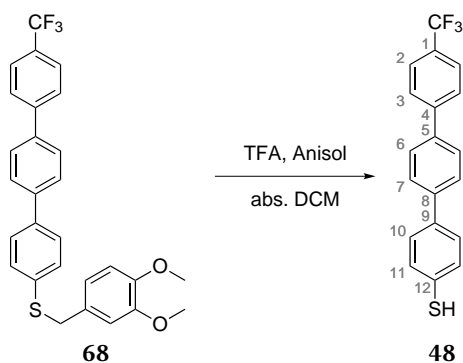
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 139.38 (Aryl-C), 138.21 (Aryl-C), 136.89 (Aryl-C), 130.18 (Aryl-C), 129.95 (Aryl-C), 128.75 (Aryl-C), 128.67 (Aryl-C), 127.75 (Aryl-C), 127.56 (Aryl-C), 127.37 (Aryl-C), 115.96 (Aryl-C), 115.75 (Aryl-C).

¹⁹F-NMR (377 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -115.41.

HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M]⁺: C₁₈H₁₃FS 280.071 61 (280.071 65).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1599 (w), 1510 (w), 1485 (m), 1398 (m), 1308 (w), 1254 (w), 1221 (w), 1165 (w), 1147 (w), 1105 (w), 1001 (w), 917 (w), 833 (m), 808 (vs), 769 (w).

Schmelzpunkt: 233 °C.

9.6.24 4''-(Trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **48**

Unter Verwendung von Trifluoressigsäure (30.0 mL, 0.394 mmol) und Anisol (2.0 mL, 18 mmol) wurde (3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-trifluormethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **68** (0.228 g, 0.558 mmol) gemäß AAV 10 entschützt. Die anschließende Aufreinigung des Rohprodukts durch Temperaturgradientensublimation erfolgte bei 150 °C.

Ausbeute: 112 mg, 0.339 mmol, 61 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.70 – 7.75 (m, 4 H, Aryl-H), 7.67 (2, 4 H, Aryl-H), 7.52 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Aryl-H), 7.37 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Aryl-H), 3.52 (s, 1 H, SH).

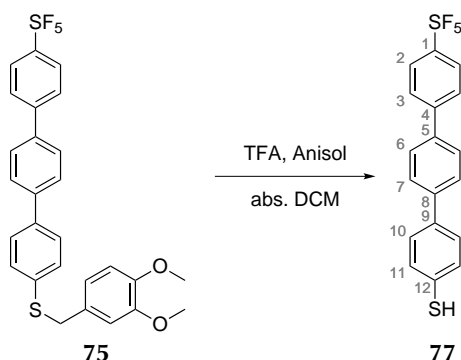
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.19 (Aryl-C), 138.66 (Aryl-C), 137.82 (Aryl-C), 133.71 (Aryl-C), 130.38 (Aryl-C), 129.82 (Aryl-C), 128.63 (Aryl-C), 128.18 (Aryl-C), 127.80 (Aryl-C), 127.66 (Aryl-C), 127.37 (Aryl-C), 127.26 (Aryl-C), 125.80 (CF₃).

¹⁹F-NMR (377 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -62.28.

HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M]⁺: C₁₉H₁₃F₃S 330.068 23 (330.068 46).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1593 (w), 1485 (m), 1399 (m), 1331 (m), 1173 (m), 1122 (m), 1109 (m), 1074 (m), 1014 (m), 1001 (m), 860 (w), 842 (m), 810 (vs), 746 (m), 719 (m).

Schmelzpunkt: 247 °C.

9.6.25 4''-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol **77**

(3,4-Dimethoxybenzyl)(4''-(pentafluorsulfanyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)sulfan **75** (0.26 g, 0.48 mmol) wurde durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure (30.0 mL, 0.394 mmol) und Anisole (2.0 mL, 18 mmol) AAV 10 folgend entschützt. Das Rohprodukt wurde durch Temperaturgradientensublimation bei 150 °C aufgereinigt.

Ausbeute: 154 mg, 0.396 mmol, 82 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.84 (d, 2 H, ²J_{HH} = 8.9 Hz, Aryl-H2), 7.70 (d, 2 H, ²J_{HH} = 9.0 Hz, Aryl-H3), 7.66 (s, 4 H, Aryl-H6 and Aryl-H7), 7.52 (d, 2 H, ²J_{HH} = 8.5 Hz, Aryl-H10), 7.37 (d, 2 H, ²J_{HH} = 8.4 Hz, Aryl-H11), 3.52 (s, 1 H, SH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.22 (C1), 144.06 (C4), 140.61 (C8 oder C9), 138.10 (C5 oder C8 or C9), 137.85 (C5 oder C8 or C9), 130.67 (C12), 129.97 (C11), 127.87 (C6 oder C7 oder C10), 127.81 (C6 oder C7 oder C10), 127.58 (C6 oder C7 oder C10), 127.23 (C3), 126.63 (quint, ³J_{CF} = 4.6 Hz, C2).

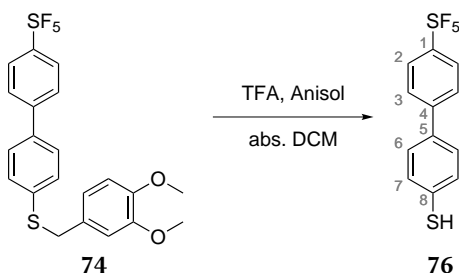
¹⁹F-NMR (377 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 83.78 – 85.91 (m, 1 F, SF_(axial)), 63.60 (d, 4 F, ²J_{FF} = 150 Hz, SF_{4(äquatorial)}}).

HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M+H]⁺: C₁₈H₁₃F₅S₂ 388.037 09 (388.037 33).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1593 (w), 1512 (w), 1481 (m), 1427 (w), 1394 (m), 1109 (m), 1003 (w), 823 (s), 806 (vs), 777 (s), 731 (m), 717 (m), 675 (m).

Schmelzpunkt: 214 °C.

9.6.26 4'-(Pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-thiol 76



Durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure (23.0 mL, 0.300 mmol) und Anisol (1.5 mL, 14 mmol) wurde (3,4-Dimethoxybenzyl)(4'-(pentafluorsulfanyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)sulfan 74 (0.20 g, 0.48 mmol) gemäß AAV 10 entschützt. Das Rohprodukt wurde durch Temperaturgradientensublimation bei 100 °C aufgereinigt.

Ausbeute: 127 mg, 0.407 mmol, 94 %, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.81 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, Aryl-H2), 7.62 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, Aryl-H3), 7.46 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Aryl-H6), 7.37 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Aryl-H7), 3.56 (s, 1 H, SH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.98 (quint, ²J_{CF} = 17.4 Hz, C1), 143.77 (C4 oder C5), 136.50 (C4 oder C5), 132.40 (C8), 129.86 (C7), 128.01 (C6), 127.04 (C3), 126.63 (quint, ³J_{CF} = 4.7 Hz, C2).

¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 85.86 – 83.73 (m, 1 F, SF_(axial)), 63.27 (d, 4 F, ²J_{FF} = 150 Hz, SF_{4(äquatorial)}).

HMRS (m/z gef. (ber.)): für [M]⁺: C₁₂H₁₉F₅S₂ 312.006 08 (312.006 03).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 1595 (m), 1510 (m), 1483 (m), 1464 (m), 1393 (m), 1246 (m), 1101 (m), 1030 (w), 1005 (w), 831 (s), 823 (s), 802 (vs), 762 (s), 731 (m), 658 (m).

Schmelzpunkt: 90 °C.

10 Literaturverzeichnis

- [1] *Springer Handbook of Nanotechnology*, 2. Auflage, (Herausgeber: B. Bushan), Springer, **2007**.
- [2] K. Ariga, T. Makita, M. Ito, T. Mori, S. Watanabe, J. Takeya, Review of advanced sensor devices employing nanoarchitectonics concepts, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 2014.
- [3] S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, F. Biscarini, Self-assembled monolayers in organic electronics, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 40.
- [4] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [5] G. A. Somorjai, Y. Li, Impact of surface chemistry, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108*, 917.
- [6] S. Chidambaram, K. Nahru, M. Sivakumar in *Nanostructure, Nanosystems, and Nanostructured Materials*, (Herausgeber: P. M. Sivakumar, V. I. Kodolov, G. E. Zaikov, A. K. Haghi), Apple Academic Press, New York, **2013**.
- [7] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- [8] Y. S. Lee, *Self-assembly and nanotechnology: a force balance approach*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, **2008**.
- [9] A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [10] T. Park, H. Kang, S. Seong, S. Han, Y. J. Son, E. Ito, T. Hayashi, M. Hara, J. Noh, Formation and Structure of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers by Adsorption of Acetyl-Protected Conjugated Thiols on Au(111) in Tetrabutylammonium Cyanide Solution, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 9096.
- [11] J. Ossowski, T. Wächter, L. Silies, M. Kind, A. Noworolska, F. Blobner, D. Gnatek, J. Rysz, M. Bolte, P. Feulner, A. Terfort, P. Cyganik, M. Zharnikov, Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4508.

- [12] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3258.
- [13] C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of alkanethiols on Au(111): surface structures, defects and dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *124*, 8775.
- [14] N. Ballav, B. Schüpbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15416.
- [15] M. A. Füser, E. Sauter, M. Zharnikov, A. Terfort, Synergism in Bond Strength Modulation Opens an Alternative Concept for Protective Groups in Surface Chemistry, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28839.
- [16] R. Yi, Y. Mao, Y. Shen, L. Chen, Self-Assembled Monolayers for Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12897.
- [17] T. Weber, N. Meyerbroker, N. K. Hira, M. Zharnikov, A. Terfort, UV-mediated tuning of surface biorepulsivity in aqueous environment, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4325.
- [18] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, Self-Assembled Monolayers into the 21st Century: Recent Advances and Applications, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 81.
- [19] C. M. Whelan, M. Kinsella, L. Carbonell, H. M. Ho, K. Maex, Corrosion inhibition by self-assembled monolayers for enhanced wire bonding on Cu surfaces, *Microelectron. Eng.* **2003**, *70*, 551.
- [20] A. Asyuda, M. Gärtner, X. Wan, I. Burkhart, T. Saßmannshausen, A. Terfort, M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments for Work Function Engineering of Oxide Substrates, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 8775.
- [21] A. Petritz, M. Krammer, E. Sauter, M. Gärtner, G. Nascimbeni, B. Schrode, A. Fian, H. Gold, A. Cojocar, E. Karner-Petritz, R. Resel, A. Terfort, E. Zojer, M. Zharnikov, K. Zojer, B. Stadlober, Embedded Dipole Self-Assembled Monolayers for Contact Resistance Tuning in p-Type and n-Type Organic Thin Film Transistors and Flexible Electronic Circuits, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1804462.
- [22] J. Hu, W. Fu, X. Yang, H. Chen, Self-assembled monolayers for interface engineering in polymer solar cells, *J. Polym. Sci.* **2022**, *60*, 2175.
- [23] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.

- [24] H. Ghasempour, K.-Y. Wang, J. A. Powell, F. ZareKarizi, X.-L. Lv, A. Morsali, H.-C. Zhou, Metal–organic frameworks based on multicarboxylate linkers, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *426*, 213542.
- [25] G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430.
- [26] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257.
- [27] Y. Chen, S. Ma, Microporous lanthanide metal-organic frameworks, *Rev. Inorg. Chem.* **2012**, *32*, 81.
- [28] G. Ye, C. Chen, J. Lin, X. Peng, A. Kumar, D. Liu, J. Liu, Alkali /alkaline earth-based metal–organic frameworks for biomedical applications, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17438.
- [29] 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, Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561.
- [30] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, Functional Porous Coordination Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [31] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391.
- [32] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [33] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [34] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [35] K. I. Hadjiivanov, D. A. Panayotov, M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, K. K. Chakarova, S. M. Andonova, N. L. Drenchev, Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1286.
- [36] M. Mikuriya, Copper(II) Acetate as a Motif for Metal-Assembled Complexes, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2008**, *52*, 17.
- [37] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework, *Nature* **1995**, *378*, 703.

- [38] V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 280.
- [39] Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1667.
- [40] Y. Sun, H.-C. Zhou, Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 054202.
- [41] M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A. W. Thornton, I. Imaz, D. Maspoch, M. R. Hill, New synthetic routes towards MOF production at scale, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3453.
- [42] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- [43] Y.-z. Li, Z.-h. Fu, G. Xu, Metal-organic framework nanosheets: Preparation and applications, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 79.
- [44] M. Zhao, Y. Huang, Y. Peng, Z. Huang, Q. Ma, H. Zhang, Two-dimensional metal-organic framework nanosheets: synthesis and applications, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6267.
- [45] F. ZareKarizi, M. Joharian, A. Morsali, Pillar-layered MOFs: functionality, interpenetration, flexibility and applications, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 19288.
- [46] X.-L. Luo, Z. Yin, M.-H. Zeng, M. Kurmoo, The construction, structures, and functions of pillared layer metal-organic frameworks, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1208.
- [47] Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, S. Kitagawa, Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing, *Science* **2013**, *339*, 193.
- [48] *Multiple Bonds between Metal Atoms*, (Herausgeber: F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton), Springer, New York, **2005**.
- [49] M. Köberl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, From molecules to materials: Molecular paddle-wheel synthons of macromolecules, cage compounds and metal-organic frameworks, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6834.
- [50] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 227.
- [51] D. Rankine, A. Avellaneda, M. R. Hill, C. J. Doonan, C. J. Sumby, Control of framework interpenetration for *in situ* modified hydroxyl functionalised IRMOFs, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10328.
- [52] Y.-N. Gong, D.-C. Zhong, T.-B. Lu, Interpenetrating metal-organic frameworks, *Cryst-EngComm* **2016**, *18*, 2596.

- [53] H.-L. Jiang, T. A. Makal, H.-C. Zhou, Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2232.
- [54] G. Verma, S. Butikofer, S. Kumar, S. Ma, Regulation of the Degree of Interpenetration in Metal–Organic Frameworks, *Top. Curr. Chem. (Z)* **2020**, *378*, 4.
- [55] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [56] A. L. Semrau, Z. Zhou, S. Mukherjee, M. Tu, W. Li, R. A. Fischer, Surface-Mounted Metal–Organic Frameworks: Past, Present, and Future Perspectives, *Langmuir* **2021**, *37*, 6847.
- [57] X. Shi, Y. Shan, M. Du, H. Pang, Synthesis and application of metal-organic framework films, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *444*, 214060.
- [58] Z.-G. Gu, J. Zhang, Epitaxial growth and applications of oriented metal–organic framework thin films, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 513.
- [59] Z. Wang, C. Wöll, Fabrication of Metal–Organic Framework Thin Films Using Programmed Layer-by-Layer Assembly Techniques, *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4*, 1800413.
- [60] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, Oriented Growth of the Metal Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054.
- [61] J. Liu, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, B. Liu, B. Schüpbach, A. Terfort, C. Wöll, Deposition of Metal-Organic Frameworks by Liquid-Phase Epitaxy: The Influence of Substrate Functional Group Density on Film Orientation, *Materials* **2012**, *5*, 1581.
- [62] P. Falcaro, K. Okada, T. Hara, K. Ikigaki, Y. Tokudome, A. W. Thornton, A. J. Hill, T. Williams, C. Doonan, M. Takahashi, Centimetre-scale micropore alignment in oriented polycrystalline metal–organic framework films via heteroepitaxial growth, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 342.
- [63] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042.
- [64] A. Chidambaram, K. C. Stylianou, Electronic metal–organic framework sensors, *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 979.
- [65] P. Kumar, A. Deep, K.-H. Kim, Metal organic frameworks for sensing applications, *Trends Anal. Chem.* **2015**, *73*, 39.
- [66] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, S. K. Ghosh, Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242.

- [67] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, Methane storage in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657.
- [68] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H.-C. Zhou, Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks, *Mater. Today* **2018**, *21*, 108.
- [69] L. Jiao, Y. Wang, H.-L. Jiang, Q. Xu, Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703663.
- [70] M. Ranocchiari, J. A. v. Bokhoven, Catalysis by metal–organic frameworks: fundamentals and opportunities, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6373.
- [71] C. Xu, R. Fang, R. Luque, L. Chen, Y. Li, Functional metal–organic frameworks for catalytic applications, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 268.
- [72] S. Keskin, S. Kızılel, Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1799.
- [73] L. Li, Y. Chen, L. Yang, Z. Wang, H. Liu, Recent advances in applications of metal–organic frameworks for sample preparation in pharmaceutical analysis, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *411*, 213235.
- [74] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie*, Springer, Berlin, **2013**.
- [75] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 7. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [76] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenstrukturanalyse*, 4. Auflage, Vieweg, Braunschweig, **1990**.
- [77] L. Spieß, G. Gerd Teichert, R. Robert Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [78] G. Attard, C. Barnes, *Surfaces*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [79] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*, John Wiley & Sons, Chichester, **2007**.
- [80] *Handbook of ellipsometry*, (Herausgeber: H. G. Tompkins, E. A. Irene), William Andrew Publishing, Norwich, **2005**.
- [81] H. Pearce, N. Sheppard, Possible importance of a “metal-surface selection rule” in the interpretation of the infrared spectra of molecules adsorbed on particulate metals; infrared spectra from ethylene chemisorbed on silica-supported metal catalysts, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 205.
- [82] Y. J. Chabal, Surface Infrared Spectroscopy, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *8*, 211.
- [83] R. G. Greenler, Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310.

- [84] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2003**.
- [85] A. Patnaik in *Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics*, Elsevier, **2019**.
- [86] R. Arnold, A. Terfort, C. Wöll, Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers Using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects, *Langmuir* **2001**, *17*, 4980.
- [87] M. K. Debe, Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 3354.
- [88] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [89] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, 3. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, **2018**.
- [90] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer, New York, **2005**.
- [91] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. Auflage, Springer, Berlin, **2002**.
- [92] E. Arakawa in *Compendium of Surface and Interface Analysis*, (Herausgeber: The Surface Science Society of Japan), Springer, Singapore, **2018**.
- [93] B. Liu, M. Tu, R. A. Fischer, Metal-Organic Framework Thin Films: Crystallite Orientation Dependent Adsorption, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3402.
- [94] R. Feidenhans'l, Surface structure determination by X-ray diffraction, *Surf. Sci. Rep.* **1989**, *10*, 105.
- [95] P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. E. Bracker, Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy: Application to Biology and Technology, *Science* **1988**, *242*, 209.
- [96] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, *Surf. Sci.* **1985**, *152/153*, 17.
- [97] Y. Kuk, P. J. Silverman, Scanning tunneling microscope instrumentation, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 165.
- [98] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 3. Auflage, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [99] M. Roper, M. Skegg, C. Fisher, J. Lee, V. Dhanak, D. Woodruff, R. G. Jones, Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 87.
- [100] H. Häkkinen, The gold-sulfur interface at the nanoscale, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443.
- [101] E. A. Wood, Vocabulary of Surface Crystallography, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 1306.

- [102] T. Abu-Husein, S. Schuster, D. A. Egger, M. Kind, T. Santowski, A. Wiesner, R. Chiechi, E. Zojer, A. Terfort, M. Zharnikov, The Effects of Embedded Dipoles in Aromatic Self-Assembled Monolayers, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3943.
- [103] L. V. Goncharova, *Basic Surfaces and their Analysis*, Morgan & Claypool Publishers, San Rafael, **2018**.
- [104] G. Yang, G.-y. Liu, New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8746.
- [105] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, Golden interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 719.
- [106] F. A. Stevie, C. L. Donley, Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, *38*, 063204.
- [107] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, **1992**.
- [108] C. Fadley, X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *178-179*, 2.
- [109] M. Zharnikov, High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy in studies of self-assembled organic monolayers, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *178-179*, 380.
- [110] F. Chesneau, B. Schüpbach, K. Szelągowska-Kunstman, N. Ballav, P. Cyganik, A. Terfort, M. Zharnikov, Self-assembled monolayers of perfluoroterphenyl-substituted alkanethiols: specific characteristics and odd–even effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12123.
- [111] H. Hamoudi, K. Döring, F. Chesneau, H. Lang, M. Zharnikov, Self-Assembly of Pyridine-Substituted Alkanethiols on Gold: The Electronic Structure Puzzle in the Ortho- and Para-Attachment of Pyridine to the Molecular Chain, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 861.
- [112] A. Nefedov, C. Wöll, *Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces*, Springer, Berlin, **2013**.
- [113] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1992**.
- [114] T. Breuer, M. Klues, G. Witte, Characterization of orientational order in π -conjugated molecular thin films by NEXAFS, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2015**, *204*, 102.
- [115] J. Haase, NEXAFS and SEXAFS studies of chemisorbed molecules, *Appl. Phys. A* **1985**, *38*, 181.
- [116] M. Zharnikov, M. Grunze, Spectroscopic characterization of thiol-derived self-assembling monolayers, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 11333.

- [117] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [118] P. P. Craig, V. Radeka, Stress Dependence of Contact Potential: The ac Kelvin Method, *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 258.
- [119] V. Palermo, M. Palma, P. Samori, Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 145.
- [120] W. A. Zisman, A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals, *Rev. Sci. Instrum.* **1932**, *3*, 367.
- [121] G. Shao, Work Function and Electron Affinity of Semiconductors: Doping Effect and Complication due to Fermi Level Pinning, *Energy Environ. Mater.* **2021**, *4*, 273.
- [122] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin, **2003**.
- [123] R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, Eutectic Gallium–Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 142.
- [124] M. Carlotti, M. Degen, Y. Zhang, R. C. Chiechi, Pronounced Environmental Effects on Injection Currents in EGaIn Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 20437.
- [125] H. Zheng, F. Jiang, R. He, Y. Yang, J. Shi, W. Hong, Charge Transport through Peptides in Single-Molecule Electrical Measurements, *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 1083.
- [126] W. F. Reus, M. M. Thuo, N. D. Shapiro, C. A. Nijhuis, G. M. Whitesides, The SAM, Not the Electrodes, Dominates Charge Transport in Metal-Monolayer//Ga₂O₃/Gallium–Indium Eutectic Junctions, *ACS Nano* **2012**, *6*, 4806.
- [127] C. M. Bowers, D. Rappoport, M. Baghbanzadeh, F. C. Simeone, K.-C. Liao, S. N. Semenov, T. Žaba, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, G. M. Whitesides, Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11331.
- [128] J. G. Simmons, Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793.
- [129] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. Daniel Frisbie, J. G. Kushmerick, Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801.
- [130] D. Kwok, A. Neumann, Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *81*, 167.
- [131] *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, (Herausgeber: F. M. Fowkes), American Chemical Society, Washington, D.C., **1964**.
- [132] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, R. H. A. Ras, Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, *Nat. Protoc.* **2018**, *13*, 1521.

- [133] A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli, J. W. Drelich, Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology, *Surf. Innov.* **2017**, 5, 3.
- [134] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, **2018**.
- [135] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [136] C. M. Hurd, Varieties of magnetic order in solids, *Contemp. Phys.* **1982**, 23, 469.
- [137] V. Lopez-Dominguez, A. Quesada, J. C. Guzmán-Mínguez, L. Moreno, M. Lere, J. Spottorno, F. Giacomone, J. F. Fernández, A. Hernando, M. A. García, A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples, *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89, 034707.
- [138] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, Coexistence of Superparamagnetism and Spin-Glass Like Magnetic Ordering Phenomena in a CeFe₂O₄-SiO₂ Nanocomposite, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5141.
- [139] J. P. Darby, M. Arhangelskis, A. D. Katsenis, J. M. Marrett, T. Friščić, A. J. Morris, *Ab Initio* Prediction of Metal-Organic Framework Structures, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 5835.
- [140] Y. J. Colón, R. Q. Snurr, High-throughput computational screening of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5735.
- [141] S. Chong, S. Lee, B. Kim, J. Kim, Applications of machine learning in metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 423, 213487.
- [142] K. M. Jablonka, D. Ongari, S. M. Moosavi, B. Smit, Big-Data Science in Porous Materials: Materials Genomics and Machine Learning, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 8066.
- [143] F.-X. Coudert, A. H. Fuchs, Computational characterization and prediction of metal-organic framework properties, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 307, 211.
- [144] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 83.
- [145] M. G. Goesten, F. Kapteijn, J. Gascon, Fascinating chemistry or frustrating unpredictability: observations in crystal engineering of metal-organic frameworks, *CrystEngComm* **2013**, 15, 9249.
- [146] J.-P. Zhang, X.-C. Huang, X.-M. Chen, Supramolecular isomerism in coordination polymers, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2385.
- [147] A. Karmakar, A. Paul, A. J. L. Pombeiro, Recent advances on supramolecular isomerism in metal organic frameworks, *CrystEngComm* **2017**, 19, 4666.
- [148] T. Zhang, W. Liu, G. Meng, Q. Yang, X. Sun, J. Liu, Construction of Hierarchical Copper-Based Metal-Organic Framework Nanoarrays as Functional Structured Catalysts, *ChemCatChem* **2017**, 9, 1771.

- [149] F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, Ligand design for functional metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1088.
- [150] F. G. Sherif, Heavy Metal Terephthalates, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1970**, *9*, 408.
- [151] C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum, Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2338.
- [152] H. K. Kim, W. S. Yun, M.-B. Kim, J. Y. Kim, Y.-S. Bae, J. Lee, N. C. Jeong, A Chemical Route to Activation of Open Metal Sites in the Copper-Based Metal–Organic Framework Materials HKUST-1 and Cu-MOF-2, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10009.
- [153] K. Huang, Y. Xu, L. Wang, D. Wu, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal–organic frameworks, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 32795.
- [154] E. Akbarzadeh, M. Falamarzi, M. R. Gholami, Synthesis of M/CuO (M = Ag, Au) from Cu based Metal Organic Frameworks for efficient catalytic reduction of *p*-nitrophenol, *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *198*, 374.
- [155] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, J. Gascon, Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 48.
- [156] M. Shete, P. Kumar, J. E. Bachman, X. Ma, Z. P. Smith, W. Xu, K. A. Mkhoyan, J. R. Long, M. Tsapatsis, On the direct synthesis of Cu(BDC) MOF nanosheets and their performance in mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.* **2018**, *549*, 312.
- [157] X. He, W.-N. Wang, Pressure-regulated synthesis of Cu(TPA)·(DMF) in microdroplets for selective CO₂ adsorption, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1006.
- [158] S. M. Hawxwell, L. Brammer, Solvent hydrolysis leads to an unusual Cu(II) metal–organic framework, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 473.
- [159] J.-L. Ren, Y.-L. Fu, Z.-W. Xu, Poly[[bis(dimethylamine)copper(II)]- μ -terephthalato], *Acta Crystallogr. E* **2006**, *62*, m1223.
- [160] W.-T. Xu, L. Chen, F.-L. Jiang, M.-C. Hong, Synthesis, Crystal Structure and Properties of a Nanotubular Metal-organic Framework (MOFs) Based on Cu(II) Oxide Chains and Benzenedicarboxylates, *Chinese J. Struct. Chem.* **2012**, *31*, 321.
- [161] P. Rabu, J. M. Rueff, Z. L. Huang, S. Angelov, J. Souletie, M. Drillon, Copper(II) and cobalt(II) dicarboxylate-based layered magnets: influence of π electron ligands on the long range magnetic ordering, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1677.
- [162] S. Abdelouhab, M. François, E. Elkaim, P. Rabu, Ab initio crystal structure of copper(II) hydroxy-terephthalate by synchrotron powder diffraction and magnetic properties, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 227.

- [163] S. Cueto, V. Gramlich, W. Petter, F. S. Rys, P. Rys, Structure of copper(II) terephthalate trihydrate, *Acta Crystallogr. C* **1991**, 47, 75.
- [164] E. N. Nfor, F. Majoumo-Mbe, P. T. Ndifon, E. O. Duke, E. N. Mainsah, O. E. Offiong, E. A. Eno, Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of bis(aqua)[μ -(terephthalato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)]copper(II)monohydrate $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{O}_4)(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.* **2013**, 201, 133.
- [165] J. A. Kaduk, Terephthalate salts of dipositive cations, *Acta Crystallogr. B* **2002**, 58, 815.
- [166] L. Deakin, A. M. Arif, J. S. Miller, Observation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Coupling in 1-D and 2-D Extended Structures of Copper(II) Terephthalates, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5072.
- [167] B. Paul, B. Zimmermann, K. M. Fromm, C. Janiak, $\infty 1[\text{M}(\mu\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{NH}_3)_2]$ (M = Cu, Cd; $\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2$ = benzene-1,4-dicarboxylate, terephthalate): 1D Coordination Polymers with Strong Inter-Chain Hydrogen Bonding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1650.
- [168] C. G. Carson, G. Brunnello, S. G. Lee, S. S. Jang, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum, Structure Solution from Powder Diffraction of Copper 1,4-Benzenedicarboxylate, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 2140.
- [169] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**.
- [170] J. Muzart, *N,N*-Dimethylformamide: much more than a solvent, *Tetrahedron* **2009**, 65, 8313.
- [171] J. Gies, Dissertation: Synthese, Charakterisierung und Abscheidung Cu(II)terephthalat basierter Koordinationspolymere für potentielle Anwendung in der Sensorik, Goethe-Universität Frankfurt am Main, in Vorbereitung.
- [172] M. E. A. Safy, M. Amin, R. R. Haikal, B. Elshazly, J. Wang, Y. Wang, C. Wöll, M. H. Alkordi, Probing the Water Stability Limits and Degradation Pathways of Metal–Organic Frameworks, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 7109.
- [173] F. Gul-E-Noor, B. Jee, A. Pöpl, M. Hartmann, D. Himsl, M. Bertmer, Effects of varying water adsorption on a $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal–organic framework (MOF) as studied by ^1H and ^{13}C solid-state NMR spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7783.
- [174] K. Tan, N. Nijem, P. Canepa, Q. Gong, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, Stability and Hydrolyzation of Metal Organic Frameworks with Paddle-Wheel SBUs upon Hydration, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3153.
- [175] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, Water interactions in metal organic frameworks, *CrystEngComm* **2015**, 17, 247.

- [176] A. Carné-Sánchez, K. C. Stylianou, C. Carbonell, M. Naderi, I. Imaz, D. Maspoch, Protecting Metal-Organic Framework Crystals from Hydrolytic Degradation by Spray-Dry Encapsulating Them into Polystyrene Microspheres, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 869.
- [177] X. Liu, X. Wang, F. Kapteijn, Water and Metal–Organic Frameworks: From Interaction toward Utilization, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8303.
- [178] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate), *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.
- [179] M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, M. Fehr, D. Kelley, T. L. Groy, O. M. Yaghi, Design and synthesis of metal-carboxylate frameworks with permanent microporosity, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 105.
- [180] Y. Chen, Y. Du, P. Liu, J. Yang, L. Li, J. Li, Removal of Ammonia Emissions via Reversible Structural Transformation in M(BDC) (M = Cu, Zn, Cd) Metal–Organic Frameworks, *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 3636.
- [181] H. N. Abdelhamid, Surfactant assisted synthesis of hierarchical porous metal-organic frameworks nanosheets, *Nanotechnology* **2019**, *30*, 435601.
- [182] L. Ji, J. Wang, K. Wu, N. Yang, Tunable Electrochemistry of Electrosynthesized Copper Metal-Organic Frameworks, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706961.
- [183] Y. Jing, Y. Yoshida, P. Huang, H. Kitagawa, Reversible One- to Two- to Three-Dimensional Transformation in Cu(II) Coordination Polymer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117417.
- [184] M. Edgar, R. Mitchell, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot, P. A. Wright, Solid-State Transformations of Zinc 1,4-Benzenedicarboxylates Mediated by Hydrogen-Bond-Forming Molecules, *Chem. Eur. J.* **2001**, *23*, 5168.
- [185] A. Thirumurugan, C. N. R. Rao, 1,2-, 1,3- and 1,4-Benzenedicarboxylates of Cd and Zn of different dimensionalities: Process of formation of the three-dimensional structure, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3852.
- [186] S. Hausdorf, J. Wagler, R. Moßig, F. O. R. L. Mertens, Proton and Water Activity-Controlled Structure Formation in Zinc Carboxylate-Based Metal Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7567.
- [187] J. Ren, D. E. C. Rogers, T. Segakweng, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, D. Bessarabov, Thermal treatment induced transition from $Zn_3(OH)_2(BDC)_2$ (MOF-69c) to $Zn_4O(BDC)_3$ (MOF-5), *Int. J. Mater. Res.* **2014**, *105*, 89.
- [188] M. Li, M. Dincă, On the Mechanism of MOF-5 Formation under Cathodic Bias, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3203.

- [189] N. A. Rodríguez, R. Parra, M. A. Grela, Structural characterization, optical properties and photocatalytic activity of MOF-5 and its hydrolysis products: implications on their excitation mechanism, *RSC Adv.* **2015**, 5, 73112.
- [190] L. Schweighauser, K. Harano, E. Nakamura, Experimental study on interconversion between cubic MOF-5 and square MOF-2 arrays, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, 84, 1.
- [191] N. Jochmann, Praktikumsprotokoll: Untersuchungen zur modularen und skalierbaren Synthese von Kupfer(II)-terephthalat Derivaten, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2022**.
- [192] V. Krause, Praktikumsprotokoll: Untersuchungen zur Darstellung von metall-organischen Netzwerken auf Cu-*paddlewheel* Basis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2023**.
- [193] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10575.
- [194] K. A. Cychosz, A. J. Matzger, Water Stability of Microporous Coordination Polymers and the Adsorption of Pharmaceuticals from Water, *Langmuir* **2010**, 26, 17198.
- [195] A. K. Ghosh, A. Hazra, A. Mondal, P. Banerjee, Weak interactions: The architect behind the structural diversity of coordination polymer, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, 488, 86.
- [196] R. Sahay, J. Sundaramurthy, P. Suresh Kumar, V. Thavasi, S. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation, *J. Solid State Chem.* **2012**, 186, 261.
- [197] R. V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2301.
- [198] H. R. Oswald, A. Reller, H. W. Schmalle, E. Dubler, Structure of copper(II) hydroxide, Cu(OH)₂, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **1990**, 46, 2279.
- [199] X. Wang, L. Andrews, Infrared Spectra and Structures of the Coinage Metal Dihydroxide Molecules, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9076.
- [200] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, K. Michihiko, Synthesis of New Adsorbent Copper(II) Terephthalate, *Chem. Lett.* **1997**, 26, 1219.
- [201] H. K. Okoro, S. O. Ayika, A. C. Tella, O. Ajibola, J. C. Ngila, C. Zvinowanda, Fabrication of Zn(II) and Cu(II) supported metal-organic frameworks for removal of some 3d metals from aqueous solutions, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2020**, 17, 661.
- [202] Y. Yin, H. Yang, Z. Xin, C. Zhang, G. Xu, Y. Wang, G. Dong, X. Zhang, β -mCoPc/Cu-BDC composites for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, *J. Coord. Chem.* **2020**, 73, 1503.

- [203] J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I.-B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, A novel series of isorecticular metal organic frameworks: realizing metastable structures by liquid phase epitaxy, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 921.
- [204] S. Friedländer, J. Liu, M. Addicoat, P. Petkov, N. Vankova, R. Rüger, A. Kuc, W. Guo, W. Zhou, B. Lukose, Z. Wang, P. G. Weidler, A. Pöpl, M. Ziese, T. Heine, C. Wöll, Linear Chains of Magnetic Ions Stacked with Variable Distance: Ferromagnetic Ordering with a Curie Temperature above 20 K, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12683.
- [205] E. Redel, Z. Wang, S. Walheim, J. Liu, H. Gliemann, C. Wöll, On the dielectric and optical properties of surface-anchored metal-organic frameworks: A study on epitaxially grown thin films, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103, 091903.
- [206] R. Matsuda, W. Kosaka, R. Kitaura, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, Microporous structures having phenylene fin: Significance of substituent groups for rotational linkers in coordination polymers, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 189, 83.
- [207] H. K. Arslan, O. Shekhah, D. F. Wieland, M. Paulus, C. Sternemann, M. A. Schroer, S. Tiemeyer, M. Tolan, R. A. Fischer, C. Wöll, Intercalation in Layered Metal–Organic Frameworks: Reversible Inclusion of an Extended π -System, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8158.
- [208] M. Hanke, H. K. Arslan, S. Bauer, O. Zybaylo, C. Christophis, H. Gliemann, A. Rosenhahn, C. Wöll, The Biocompatibility of Metal–Organic Framework Coatings: An Investigation on the Stability of SURMOFs with Regard to Water and Selected Cell Culture Media, *Langmuir* **2012**, 28, 6877.
- [209] Z. Wang, J. Liu, B. Lukose, Z. Gu, P. G. Weidler, H. Gliemann, T. Heine, C. Wöll, Nanoporous Designer Solids with Huge Lattice Constant Gradients: Multiheteroepitaxy of Metal–Organic Frameworks, *Nano Lett.* **2014**, 14, 1526.
- [210] Z. Wang, S. Wannapaiboon, S. Henke, M. Paulus, K. Rodewald, B. Rieger, R. A. Fischer, The synergistic effect of heterostructured dissimilar metal–organic framework thin films on adsorption properties, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 12990.
- [211] N. Baroni, A. Turshatov, M. Oldenburg, D. Busko, M. Adams, R. Haldar, A. Welle, E. Redel, C. Wöll, B. S. Richards, I. A. Howard, Facile loading of thin-film surface-anchored metal-organic frameworks with Lewis-base guest molecules, *Mater. Chem. Front.* **2017**, 1, 1888.
- [212] M. P. Arpa Sancet, M. Hanke, Z. Wang, S. Bauer, C. Azucena, H. K. Arslan, M. Heinle, H. Gliemann, C. Wöll, A. Rosenhahn, Surface anchored metal-organic frameworks as stimulus responsive antifouling coatings, *Biointerphases* **2013**, 8, 29.

- [213] A. Nefedov, C. Li, K. Müller, A. B. Kanj, L. Heinke, C. Luo, K. Chen, F. Radu, E. Golias, W. Kuch, C. Wöll, Magnetic coupling of guest metallocene molecules with SURMOF-2 host matrix, *Phys. Rev. B* **2023**, *107*, 054433.
- [214] Z. Wang, K. Rodewald, R. Medishetty, B. Rieger, R. A. Fischer, Control of Water Content for Enhancing the Quality of Copper Paddle-Wheel-Based Metal–Organic Framework Thin Films Grown by Layer-by-Layer Liquid-Phase Epitaxy, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7451.
- [215] V. Chernikova, O. Shekhah, M. Eddaoudi, Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20459.
- [216] K. Zhan, P. Qin, C. Li, Y. Jiang, Y. Chen, L. Heinke, Optical sensor array of metal-organic-framework-based inverse opal for the detection and identification of various alcohols, *Sens. Actuators: B. Chemical* **2023**, *393*, 134271.
- [217] C. Yim, S. Jeon, Direct synthesis of Cu-BDC frameworks on a quartz crystal microresonator and their application to studies of *n*-hexane adsorption, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67454.
- [218] C. Yim, O. Abuzalat, M. Elsayed, S. Park, S. Kim, Rapid Fabrication of Metal–Organic Framework Films from Metal Substrates Using Intense Pulsed Light, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6946.
- [219] S. Kumar, Y. Pramudya, K. Müller, A. Chandresh, S. Dehm, S. Heidrich, A. Fediai, D. Parmar, D. Perera, M. Rommel, L. Heinke, W. Wenzel, C. Wöll, R. Krupke, Sensing Molecules with Metal–Organic Framework Functionalized Graphene Transistors, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2103316.
- [220] M. E. Silvestre, M. Franzreb, P. G. Weidler, O. Shekhah, C. Wöll, Magnetic Cores with Porous Coatings: Growth of Metal-Organic Frameworks on Particles Using Liquid Phase Epitaxy, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1210.
- [221] J. Chen, Y. Si, Y. Liu, S. Wang, S. Wang, Y. Zhang, B. Yang, Z. Zhang, S. Zhang, Starch-regulated copper–terephthalic acid as a pH/hydrogen peroxide simultaneous-responsive fluorescent probe for lysosome imaging, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13017.
- [222] O. Silva Junior, A. Monteiro, J. Oliveira, A. Araújo, D. Silva, J. Kulesza, B. Barros, Coordination polymer-derived CuO catalysts for oxidative degradation of methylene blue, *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *235*, 121737.
- [223] S. Klyatskaya, A. B. Kanj, C. Molina-Jirón, S. Heidrich, L. Velasco, C. Natzeck, H. Gliemann, S. Heissler, P. Weidler, W. Wenzel, C. C. B. Bufon, L. Heinke, C. Wöll, M. Ruben, Conductive Metal–Organic Framework Thin Film Hybrids by Electropolymerization of Monosubstituted Acetylenes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 30972.

- [224] S. Wang, J. Ma, X. Zhai, X. Zhang, F. Fan, T. Wang, Y. Li, L. Zhang, Y. Fu, Structural and Morphological Transformation of Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks Accompanied by Controlled Preparation Using the Spray Method, *Langmuir* **2020**, *36*, 7392.
- [225] X. X. Zhang, S. S.-Y. Chui, I. D. Williams, Cooperative magnetic behavior in the coordination polymers $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2\text{L}_3]$ ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, pyridine), *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6007.
- [226] L. Shen, S.-W. Yang, S. Xiang, T. Liu, B. Zhao, M.-F. Ng, J. Göettlicher, J. Yi, S. Li, L. Wang, J. Ding, B. Chen, S.-H. Wei, Y. P. Feng, Origin of Long-Range Ferromagnetic Ordering in Metal–Organic Frameworks with Antiferromagnetic Dimeric-Cu(II) Building Units, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17286.
- [227] A. Pöppel, S. Kunz, D. Himsl, M. Hartmann, CW and Pulsed ESR Spectroscopy of Cupric Ions in the Metal-Organic Framework Compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2678.
- [228] M. Kato, Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper(II) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 45.
- [229] A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, Exchange Coupling in Carboxylato-Bridged Dinuclear Copper(II) Compounds: A Density Functional Study, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 627.
- [230] A. Schuck, Unveröffentlichte Forschungsergebnisse, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2022**.
- [231] M. Oldenburg, A. Turshatov, D. Busko, S. Wollgarten, M. Adams, N. Baroni, A. Welle, E. Redel, C. Wöll, B. S. Richards, I. A. Howard, Photon Upconversion at Crystalline Organic–Organic Heterojunctions, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8477.
- [232] R. Haldar, A. Mazel, R. Joseph, M. Adams, I. A. Howard, B. S. Richards, M. Tsotsalas, E. Redel, S. Diring, F. Odobel, C. Wöll, Excitonically Coupled States in Crystalline Coordination Networks, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14316.
- [233] J. Liu, W. Zhou, J. Liu, I. Howard, G. Kilibarda, S. Schlabach, D. Coupry, M. Addicoat, S. Yoneda, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, Z. Wang, P. Lindemann, E. Redel, T. Heine, C. Wöll, Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap?, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7441.
- [234] X. Liu, A. Mazel, S. Marschner, Z. Fu, M. Muth, F. Kirschhöfer, G. Brenner-Weiss, S. Bräse, S. Diring, F. Odobel, R. Haldar, C. Wöll, Photoinduced Delamination of Metal–Organic Framework Thin Films by Spatioselective Generation of Reactive Oxygen Species, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 57768.
- [235] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Isorecticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and

- Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147.
- [236] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [237] M. Huth, M. Kind, R. Schmid, DFG-Projektantrag (316711251): Dielectric and Ferroelectric Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs) as Sensor Devices, **2016**.
- [238] *Broadband Dielectric Spectroscopy*, (Herausgeber: F. Kremer, A. Schönhalz), Springer, Berlin, **2003**.
- [239] I. Dinges, Bachelorarbeit: Synthese von metallorganischen Gerüstverbindungen und deren Bausteinen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2018**.
- [240] V. Krause, Bachelorarbeit: Synthese und Analyse von dipolaren metall-organischen Netzwerken auf Oberflächen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2018**.
- [241] I. Dinges, Praktikumsprotokoll: Untersuchungen zur Synthese von Phthalazinderivaten für die Darstellung dipolarer *Pillar*-Präkursoren, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2020**.
- [242] D. Löw, Praktikumsprotokoll: Synthese dipolarer *Pillar*-Präkursoren für den Einsatz in Metallorganischen Gerüstverbindungen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2018**.
- [243] M. Fuser, Dissertation: Darstellung funktionalisierter SAM-Präkursoren und MOF-Linker für den Aufbau von strukturierten organischen Dünnschichtsystemen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2017**.
- [244] T. B. Faust, V. Bellini, A. Candini, S. Carretta, G. Lorusso, D. R. Allan, L. Carthy, D. Collison, R. J. Docherty, J. Kenyon, J. MacHin, E. J. McInnes, C. A. Muryn, H. Nowell, R. G. Pritchard, S. J. Teat, G. A. Timco, F. Tuna, G. F. Whitehead, W. Wernsdorfer, M. Affronte, R. E. Winpenny, Chemical control of spin propagation between heterometallic rings, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14020.
- [245] X. Yang, D. Liu, Q. Miao, Heptagon-Embedded Pentacene: Synthesis, Structures, and Thin-Film Transistors of Dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*a:4,5-a'*]dicycloheptenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6786.
- [246] J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, Cyclic [2]Pseudorotaxane Tetramers Consisting of Two Rigid Rods Threaded through Two Bis-Macrocycles: Copper(I)-Templated Synthesis and X-ray Structure Studies, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11013.
- [247] O. Cakmak, I. Demirtas, H. T. Balaydin, Selective bromination of 1-bromonaphthalene: efficient synthesis of bromonaphthalene derivatives, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5603.

- [248] J. T. Culp, C. Madden, K. Kauffman, F. Shi, C. Matranga, Screening Hofmann Compounds as CO₂ Sorbents: Nontraditional Synthetic Route to Over 40 Different Pore-Functionalized and Flexible Pillared Cyanonickelates, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4205.
- [249] H. Bakkali, C. Marie, A. Ly, C. Thobie-Gautier, J. Graton, M. Pipelier, S. Sengmany, E. Léonel, J.-Y. Nédélec, M. Evain, D. Dubreuil, Functionalized 2,5-Dipyridinylpyrroles by Electrochemical Reduction of 3,6-Dipyridinylpyridazine Precursors, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2156.
- [250] P. Müller, F. M. Wisser, V. Bon, R. Grünker, I. Senkovska, S. Kaskel, Postsynthetic Paddle-Wheel Cross-Linking and Functionalization of 1,3-Phenylenebis(azanetriyl)-tetrabenzoate-Based MOFs, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2460.
- [251] J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville, C. J. Kepert, Perturbation of Spin Crossover Behavior by Covalent Post-Synthetic Modification of a Porous Metal-Organic Framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10164.
- [252] R. D. Grigg, R. Van Hoveln, J. M. Schomaker, Copper-Catalyzed Recycling of Halogen Activating Groups via 1,3-Halogen Migration, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16131.
- [253] G. Kukreja, S. Phukan, J. Kodam, D. M. More, M. V. Uravane, V. P. Palle, R. K. Kamboj, WO 2013/005157 (A1): Sulfone Derivatives and their Use as PKM2 Modulators for the Treatment of Cancer, **2013**.
- [254] J. Seo, C. Bonneau, R. Matsuda, M. Takata, S. Kitagawa, Soft secondary building unit: Dynamic bond rearrangement on multinuclear core of porous coordination polymers in gas media, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9005.
- [255] A. A. Pletnev, Q. Tian, R. C. Larock, Carbopalladation of Nitriles: Synthesis of 2,3-Diaryllindenones and Polycyclic Aromatic Ketones by the Pd-Catalyzed Annulation of Alkynes and Bicyclic Alkenes by 2-Iodoarenenitriles, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9276.
- [256] P. Quinio, D. S. Roman, T. León, S. William, K. Karaghiosoff, P. Knochel, Transition-Metal-Free Cross-Coupling of Aryl and *N*-Heteroaryl Cyanides with Benzylic Zinc Reagents, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4396.
- [257] J. Zhang, F. Liu, Z. Sun, C. Li, Q. Zhang, C. Zhang, Z. Liu, X. Liu, Synthesis, characterization and properties of aryl-fused bis-BN dihydropyrenes, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8178.
- [258] M. Berhe Desta, S. Chaurasia, J. T. Lin, Reversed Y-shape di-anchoring sensitizers for dye sensitized solar cells based on benzimidazole core, *Dyes Pigm.* **2017**, *140*, 441.
- [259] S. M. Dirk, E. T. Mickelson, J. C. Henderson, J. M. Tour, Oxidation of Electron-Deficient Anilines by HOF. A Route to Nitro-Containing Compounds for Molecular Electronic Devices, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3405.

- [260] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai, A Microporous Metal–Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- [261] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5143.
- [262] J. Zhang, Q. Qiu, Q. Xiang, W. Li, Z. Lin, C. Zhang, Dicarboxylic ligands directing two Zn(II)-organic frameworks with distinct structures and significantly enhanced luminescence detection performances, *Dyes Pigm.* **2021**, *196*, 109760.
- [263] J. Zhang, Q. Qiu, Q. Xiang, W. Li, Z. Lin, C. Zhang, A naphthalene-chromophore-based luminescent Zn(II)-organic framework as efficient TNP sensor, *Polyhedron* **2021**, *205*, 115313.
- [264] J.-L. Dong, D.-Z. Wang, Y.-Y. Jia, D.-H. Wang, Three coordination polymers based on 9,10-di(pyridine-4-yl)anthracene ligand: Syntheses, structures and fluorescent properties, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1142*, 304.
- [265] K. Biradha, M. Fujita, Co-ordination polymers containing square grids of dimension $15 \times 15 \text{ \AA}$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3805.
- [266] J. Cepeda, S. Pérez-Yáñez, J. Á. García, S. Rojas, A. Rodríguez-Diéguez, Towards correlating dimensionality and topology in luminescent MOFs based on terephthalato and bispyridyl-like ligands, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9269.
- [267] J. M. Seco, S. Pérez-Yáñez, D. Briones, J. Á. García, J. Cepeda, A. Rodríguez-Diéguez, Combining Polycarboxylate and Bipyridyl-like Ligands in the Design of Luminescent Zinc and Cadmium Based Metal–Organic Frameworks, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 3893.
- [268] K. L. Mulfort, T. M. Wilson, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp, Framework Reduction and Alkali-Metal Doping of a Triply Catenating Metal–Organic Framework Enhances and Then Diminishes H_2 Uptake, *Langmuir* **2009**, *25*, 503.
- [269] J. Li, Y. Peng, H. Liang, Y. Yu, B. Xin, G. Li, Z. Shi, S. Feng, Solvothermal Synthesis and Structural Characterisation of Metal–Organic Frameworks with Paddle-Wheel Zinc Carboxylate Clusters and Mixed Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2712.
- [270] K. Shen, Z. Ju, L. Qin, T. Wang, H. Zheng, Two stable 3D porous metal-organic frameworks with high selectivity for detection of PA and metal ions, *Dyes Pigm.* **2017**, *136*, 515.
- [271] Q.-J. Jiang, J.-Y. Lin, Z.-J. Hu, V. K. S. Hsiao, M.-Y. Chung, J.-Y. Wu, Luminescent Zinc(II) Coordination Polymers of Bis(pyridin-4-yl)benzothiadiazole and Aromatic Polycarboxylates for Highly Selective Detection of Fe(III) and High-Valent Oxyanions, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 2056.

- [272] J. Gies, Masterarbeit: Metall-organische Gerüste mit dipolaren Bausteinen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2018**.
- [273] B. J. Burnett, W. Choe, Stepwise pillar insertion into metal–organic frameworks: a sequential self-assembly approach, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6129.
- [274] J. Y. Choi, J. Flood, M. Stodolka, H. T. B. Pham, J. Park, From 2D to 3D: Postsynthetic Pillar Insertion in Electrically Conductive MOF, *ACS Nano* **2022**, *16*, 3145.
- [275] W. Bury, D. Fairen-Jimenez, M. B. Lalonde, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, Control over Catenation in Pillared Paddlewheel Metal–Organic Framework Materials via Solvent-Assisted Linker Exchange, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 739.
- [276] O. Karagiari, W. Bury, J. E. Mondloch, J. T. Hupp, O. K. Farha, Solvent-Assisted Linker Exchange: An Alternative to the De Novo Synthesis of Unattainable Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4530.
- [277] P. Deria, J. E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury, J. T. Hupp, O. K. Farha, Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5896.
- [278] O. M. Planes, P. A. Schouwink, J. L. Bila, F. Fadaei-Tirani, R. Scopelliti, K. Severin, Incorporation of Clathrochelate-Based Metalloligands in Metal–Organic Frameworks by Solvent-Assisted Ligand Exchange, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 1394.
- [279] B. Baumgartner, R. Mashita, A. Fukatsu, K. Okada, M. Takahashi, Guest Alignment and Defect Formation during Pore Filling in Metal–Organic Framework Films, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202201725.
- [280] C. Chen, Z. Yu, D. S. Sholl, K. S. Walton, Effect of Loading on the Water Stability of the Metal–Organic Framework DMOF-1 [Zn(bdc)(dabco)_{0.5}], *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 4891.
- [281] M. Hanefeld, Dissertation: Wechselstromleitfähigkeit nanogranularer Pt(C)-FEBID-Strukturen – Grundlagen und Anwendungen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2021**.
- [282] M. Pejić, Bachelorarbeit: Untersuchung von metall-organischen Gerüstverbindungen in Kelvin-Sonden-basierten Sensoren, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2021**.
- [283] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabiny, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, Electron Transport through Thin Organic Films in Metal-Insulator-Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075.
- [284] M. Zharnikov, Probing charge transfer dynamics in self-assembled monolayers by core hole clock approach, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2015**, *200*, 160.
- [285] J. W. Borchert, R. T. Weitz, S. Ludwigs, H. Klauk, A Critical Outlook for the Pursuit of Lower Contact Resistance in Organic Transistors, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2104075.

- [286] M. Gärtner, Dissertation: Dipolare Monoschichten zur Minimierung von Injektionsbarrieren in der organischen Elektronik, Goethe-Universität Frankfurt, **2020**.
- [287] G. Heimel, L. Romaner, J.-L. Brédas, E. Zojer, Interface Energetics and Level Alignment at Covalent Metal-Molecule Junctions: π -Conjugated Thiols on Gold, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 196806.
- [288] I. Dinges, Masterarbeit: Synthese von Bipyrimidinderivaten für die Oberflächenchemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2020**.
- [289] B. Schüpbach, Dissertation: Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2011**.
- [290] T. Abu-Husein, Dissertation: Synthese neuartiger, aromatischer SAM-Präkursoren für nanotechnologische Anwendungen, Goethe-Universität Frankfurt, **2017**.
- [291] G. Heimel, F. Rissner, E. Zojer, Modeling the Electronic Properties of π -Conjugated Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2494.
- [292] G. Heimel, L. Romaner, J.-L. Brédas, E. Zojer, Odd-Even Effects in Self-Assembled Monolayers of ω -(Biphenyl-4-yl)alkanethiols: A First-Principles Study, *Langmuir* **2008**, *24*, 474.
- [293] L. Kong, F. Chesneau, Z. Zhang, F. Staier, A. Terfort, P. A. Dowben, M. Zharnikov, Electronic Structure of Aromatic Monomolecular Films: The Effect of Molecular Spacers and Interfacial Dipoles, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22422.
- [294] H.-J. Himmel, A. Terfort, C. Wöll, Fabrication of a Carboxyl-Terminated Organic Surface with Self-Assembly of Functionalized Terphenylthiols: The Importance of Hydrogen Bond Formation, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12069.
- [295] P. Waske, T. Wächter, A. Terfort, M. Zharnikov, Nitro-Substituted Aromatic Thiolate Self-Assembled Monolayers: Structural Properties and Electron Transfer upon Resonant Excitation of the Tail Group, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26049.
- [296] B. Schüpbach, A. Terfort, A divergent synthesis of oligoarylalkanethiols with Lewis-basic N-donor termini, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3552.
- [297] A. Wiesner, Dissertation: Herstellung und Charakterisierung von gemischten Monolagen mit Dipol-, Quadrupol- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2023**.
- [298] D. Bebej, Praktikumsprotokoll: Oberflächenanalytische Untersuchungen von Monolagen aus Terphenylthiolatderivaten, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2022**.
- [299] M. Dettenhöfer, Praktikumsprotokoll: Oberflächencharakterisierung von Monolagen aus aromatischen Thiolen, Disulfiden und mit 3,4-Dimethoxybenzol geschützten Thiolen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2022**.

- [300] A. Wiesner, S. Katzbach, D. Bebej, M. Dettenhöfer, M. Zharnikov, A. Terfort, The 3,4-dimethoxybenzyl group as solubilizing protective group for the *in situ* deprotection/deposition of extended aromatic thiolate monolayers, *Nano Res.* **2023**, *16*, 1695.
- [301] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [302] Y. Wolman in *The Thiol Group, Bd. 2*, (Herausgeber: S. Patai), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1974**.
- [303] L. Duan, S. J. Garrett, An Investigation of Rigid *p*-Methylterphenyl Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Using Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9812.
- [304] J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. Yang, G.-y. Liu, Self-Assembled Rigid Monolayers of 4'-Substituted-4-mercaptobiphenyls on Gold and Silver Surfaces, *Langmuir* **2001**, *17*, 95.
- [305] M. Busby, C. Chiorboli, F. Scandola, Relaxation Dynamics and Transient Behavior of Small Arenethiol Passivated Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6020.
- [306] P. Werner, T. Wächter, A. Asyuda, A. Wiesner, M. Kind, M. Bolte, L. Weinhardt, A. Terfort, M. Zharnikov, Electron Transfer Dynamics and Structural Effects in Benzonitrile Monolayers with Tuned Dipole Moments by Differently Positioned Fluorine Atoms, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 39859.
- [307] M. Kreis, S. Bräse, A General and Efficient Method for the Synthesis of Silyl-Protected Arenethiols from Aryl Halides or Triflates, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 313.
- [308] B. Zeysing, C. Gosch, A. Terfort, Protecting Groups for Thiols Suitable for Suzuki Conditions, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1843.
- [309] C. Shen, M. Buck, J. D. E. T. Wilton-Ely, T. Weidner, M. Zharnikov, On the Importance of Purity for the Formation of Self-Assembled Monolayers from Thiocyanates, *Langmuir* **2008**, *24*, 6609.
- [310] J. Lukkari, M. Meretoja, I. Kartio, K. Laajalehto, M. Rajamäki, M. Lindström, J. Kankare, Organic Thiosulfates (Bunte Salts): Novel Surface-Active Sulfur Compounds for the Preparation of Self-Assembled Monolayers on Gold, *Langmuir* **1999**, *15*, 3529.
- [311] M.-S. Han, S. Seong, S. Han, N.-S. Lee, J. Noh, Molecular Self-Assembly of Phenylselenenyl Chloride on a Au(111) Surface, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2020**, *41*, 1048.
- [312] C. Niebel, F. Calard, T. Jarrosson, J.-P. Lère-Porte, T. Breton, F. Serein-Spirau, Spontaneous assembly of silylethane-thiol derivatives on Au(111): a chemically robust thiol protecting group as the precursor for the direct formation of aromatic gold thiolate monolayers, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7622.

- [313] M. Gärtner, E. Sauter, G. Nascimbeni, A. Petritz, A. Wiesner, M. Kind, T. Abu-Husein, M. Bolte, B. Stadlober, E. Zojer, A. Terfort, M. Zharnikov, Understanding the Properties of Tailor-Made Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments for Interface Engineering, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28757.
- [314] M. Gärtner, E. Sauter, G. Nascimbeni, A. Wiesner, M. Kind, P. Werner, C. Schuch, T. Abu-Husein, A. Asyuda, J. W. Bats, M. Bolte, E. Zojer, A. Terfort, M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers with Distributed Dipole Moments Originating from Bipyrimidine Units, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 504.
- [315] B. Schüpbach, M. Bolte, M. Zharnikov, A. Terfort, Grafting Organic n-Semiconductors to Surfaces: (Perfluoro-*p*-terphenyl-4-yl)alkanethiols, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3041.
- [316] B. Schüpbach, Unveröffentlichte Forschungsergebnisse, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2011**.
- [317] E. I. Miranda, M. J. Diaz, I. Rosado, J. A. Soderquist, Thiols, unsymmetrical sulfides and thioacetals from the new reagent: triisopropylsilanethiol, **1994**, *35*, 3221.
- [318] M. Elbing, Dissertation: Functional Molecular Building Blocks, Forschungszentrum Karlsruhe, **2005**.
- [319] N. Stuhr-Hansen, The *tert*-Butyl Moiety – A Base Resistant Thiol Protecting Group Smoothly Replaced by the Labile Acetyl Moiety, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 641.
- [320] W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch, B. L. Feringa, Oxidative Electrochemical Switching in Dithienylcyclopentenes, Part 2: Effect of Substitution and Asymmetry on the Efficiency and Direction of Molecular Switching and Redox Stability, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430.
- [321] R. Søndergaard, F. C. Krebs, The Challenge of Synthesizing Oligomers for Molecular Wires, *Polymers* **2011**, *3*, 545.
- [322] T. Pinault, F. Chérioux, B. Therrien, G. Süss-Fink, An Iterative Strategy for the Synthesis of Oligothiophenes by Catalytic Cross-Coupling Reactions, *Heteroatom Chem.* **2004**, *15*, 121.
- [323] R. Oltenfreiter, L. Staelens, U. Hillaert, A. Heremans, A. Noël, F. Frankenne, G. Slegers, Synthesis, radiosynthesis, in vitro and preliminary in vivo evaluation of biphenyl carboxylic and hydroxamic matrix metalloproteinase (MMP) inhibitors as potential tumor imaging agents, *Appl. Radiat. Isot.* **2005**, *62*, 903.
- [324] Y. Imaeda, T. Miyawaki, H. Sakamoto, F. Itoh, N. Konishi, K. Hiroe, M. Kawamura, T. Tanaka, K. Kubo, Discovery of sulfonylalkylamides: A new class of orally active factor Xa inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 2243.
- [325] J. Büchner, Praktikumsprotokoll: Untersuchungen zur Darstellung von 4''-Fluor-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-thiol, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2021**.

- [326] N. Kersten, Bachelorarbeit: Synthese fluorierter Toluolderivate mit variierenden Linkergruppen für die Anwendung in selbstanordnenden Monolagen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2018**.
- [327] W. Ried, D. Freitag, Oligophenyls, Oligophenylenes, and Polyphenyls, a Class of Thermally Very Stable Compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 835.
- [328] A. Houmam, H. Muhammad, M. Chahma, K. Koczur, D. F. Thomas, 4-Nitrophenyl sulfenyl chloride as a new precursor for the formation of aromatic SAMs on gold surfaces, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7095.
- [329] A. Houmam, H. Muhammad, K. M. Koczur, Physical Structure of Standing-Up Aromatic SAMs Revealed by Scanning Tunneling Microscopy, *Langmuir* **2011**, *27*, 13544.
- [330] J. W. Ciszek, J. M. Tour, Mechanistic Implications of the Assembly of Organic Thiocyanates on Precious Metals, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5684.
- [331] M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M. S. Freund, G. S. Ferguson, Electrochemical Self-Assembly of Monolayers from Alkylthiosulfates on Gold, *Langmuir* **2003**, *19*, 5246.
- [332] L. Dreesen, C. Volcke, Y. Sartenaer, A. Peremans, P. Thiry, C. Humbert, J. Grugier, J. Marchand-Brynaert, Comparative study of decyl thiocyanate and decanethiol self-assembled monolayers on gold substrates, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4052.
- [333] J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, Spontaneous Assembly of Organic Thiocyanates on Gold Surfaces. Alternative Precursors for Gold Thiolate Assemblies, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13172.
- [334] A. Singh, D. H. Dahanayaka, A. Biswas, L. A. Bumm, R. L. Halterman, Molecularly Ordered Decanethiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111) from in Situ Cleaved Decanethioacetate: An NMR and STM Study of the Efficacy of Reagents for Thioacetate Cleavage, *Langmuir* **2010**, *26*, 13221.
- [335] F. S. Benneckendorf, V. Rohnacher, E. Sauter, S. Hillebrandt, M. Münch, C. Wang, S. Casalini, K. Ihrig, S. Beck, D. Jänsch, J. Freudenberg, W. Jaegermann, P. Samori, A. Pucci, U. H. F. Bunz, M. Zharnikov, K. Müllen, Tetrapodal Diazatriptycene Enforces Orthogonal Orientation in Self-Assembled Monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 6565.
- [336] A. Bashir, D. Iqbal, S. M. Jain, K. Barbe, T. Abu-Husein, M. Rohwerder, A. Terfort, M. Zharnikov, Promoting Effect of Protecting Group on the Structure and Morphology of Self-Assembled Monolayers: Terphenylethanethioacetate on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25352.
- [337] M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, Kinetically Stable, Flat-Lying Thiolate Monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3762.

- [338] S. Han, S. Seong, Y. J. Son, Y. Yokota, T. Hayashi, M. Hara, J. Noh, Formation and Surface Structures of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkyl Selenocyanates on Au(111) via Ambient-Pressure Vapor Deposition, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 26730.
- [339] J. Ossowski, J. Rysz, M. Krawiec, D. Maciazek, Z. Postawa, A. Terfort, P. Cyganik, Oscillations in the Stability of Consecutive Chemical Bonds Revealed by Ion-Induced Desorption, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1336.
- [340] S. Wyczawska, P. Cyganik, A. Terfort, P. Lievens, Ion-Beam-Induced Desorption as a Method for Probing the Stability of the Molecule-Substrate Interface in Self-Assembled Monolayers, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2554.
- [341] J. Ossowski, G. Nascimbeni, T. Żaba, E. Verwüster, J. Rysz, A. Terfort, M. Zharnikov, E. Zojer, P. Cyganik, Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au(111) Substrate, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 28031.
- [342] K. Szelańska-Kunstman, P. Cyganik, B. Schüpbach, A. Terfort, Relative stability of thiol and selenol based SAMs on Au(111) – exchange experiments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4400.
- [343] A. O’Byrne, C. Murray, D. Keegan, C. Palacio, P. Evans, B. S. Morgan, The thioadduct facilitated, enzymatic kinetic resolution of 4-hydroxycyclopentenone and 4-hydroxycyclohexenone, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 539.
- [344] J. Geirer, B. Alfredsson, Über die Spaltung von *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfiden und -Disulfiden durch Halogenwasserstoffsäuren, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1240.
- [345] A. G. Orrillo, A. M. Escalante, R. L. E. Furlan, Dithioacetal Exchange: A New Reversible Reaction for Dynamic Combinatorial Chemistry, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6746.
- [346] C.-E. Lin, S. K. Richardson, D. S. Garvey, L-Cysteine as a water-soluble cation scavenger in the removal of the 2,4,6-trimethoxybenzyl group from thiols, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4531.
- [347] J. P. Marsh Jr., L. Goodman, Removal of *O*-Benzyl Blocking Groups with Trifluoroacetic Acid, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2491.
- [348] H. Yoshine, Y. Tsuchiya, I. Saito, M. Tsujii, Promoting effect of pentamethylbenzene on the deprotection of *O*-benzyltyrosine and *N*^ε-benzyloxycarbonyllysine with trifluoroacetic acid, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 3438.
- [349] A. Shaporenko, M. Elbing, A. Błaszczuk, C. von Hänisch, M. Mayor, M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers from Biphenyldithiol Derivatives: Optimization of the Deprotection Procedure and Effect of the Molecular Conformation, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307.
- [350] A. Bashir, W. Azzam, M. Rohwerder, A. Terfort, Polymorphism in Self-Assembled Terphenylthiolate Monolayers on Au(111), *Langmuir* **2013**, *29*, 13449.
- [351] R. M. Metzger, Unimolecular Electronics, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5056.

- [352] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318.
- [353] A. Vilan, D. Aswal, D. Cahen, Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248.
- [354] A. Vilan, D. Cahen, Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4624.
- [355] G. D. Kong, S. E. Byeon, S. Park, H. Song, S.-Y. Kim, H. J. Yoon, Mixed Molecular Electronics: Tunneling Behaviors and Applications of Mixed Self-Assembled Monolayers, *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, 1901157.
- [356] Y. Liu, X. Qiu, S. Soni, R. C. Chiechi, Charge transport through molecular ensembles: Recent progress in molecular electronics, *Chem. Phys. Rev.* **2021**, *2*, 021303.
- [357] H. J. Yoon, C. M. Bowers, M. Baghbanzadeh, G. M. Whitesides, The Rate of Charge Tunneling Is Insensitive to Polar Terminal Groups in Self-Assembled Monolayers in $\text{Ag}^{\text{TS}}(\text{CH}_2)_n\text{M}(\text{CH}_2)_m\text{T}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ Junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16.
- [358] A. Kovalchuk, T. Abu-Husein, D. Fracasso, D. A. Egger, E. Zojer, M. Zharnikov, A. Terfort, R. C. Chiechi, Transition voltages respond to synthetic reorientation of embedded dipoles in self-assembled monolayers, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 781.
- [359] M. Baghbanzadeh, L. Belding, L. Yuan, J. Park, M. H. Al-Sayah, C. M. Bowers, G. M. Whitesides, Dipole-Induced Rectification Across $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SAM}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ Junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8969.
- [360] H. J. Yoon, N. D. Shapiro, K. M. Park, M. M. Thuo, S. Soh, G. M. Whitesides, The Rate of Charge Tunneling through Self-Assembled Monolayers Is Insensitive to Many Functional Group Substitutions, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4736.
- [361] D. Fracasso, M. I. Muglali, M. Rohwerder, A. Terfort, R. C. Chiechi, Influence of an Atom in $\text{EGaIn}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11367.
- [362] D. Wang, D. Fracasso, A. Nurbawono, H. V. Annadata, C. S. S. Sangeeth, L. Yuan, C. A. Nijhuis, Tuning the Tunneling Rate and Dielectric Response of SAM-Based Junctions via a Single Polarizable Atom, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6689.
- [363] M. Baghbanzadeh, P. F. Pieters, L. Yuan, D. Collison, G. M. Whitesides, The Rate of Charge Tunneling in EGaIn Junctions Is Not Sensitive to Halogen Substituents at the Self-Assembled Monolayer// Ga_2O_3 Interface, *ACS Nano* **2018**, *12*, 10221.
- [364] G. D. Kong, M. Kim, H.-J. Jang, K.-C. Liao, H. J. Yoon, Influence of halogen substitutions on rates of charge tunneling across SAM-based large-area junctions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13804.
- [365] X. Chen, H. V. Annadata, B. Kretz, M. Zharnikov, X. Chi, X. Yu, D. A. Egger, C. A. Nijhuis, Interplay of Collective Electrostatic Effects and Level Alignment Dictates the

- Tunneling Rates across Halogenated Aromatic Monolayer Junctions, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4142.
- [366] A. Asyuda, X. Wan, M. Zharnikov, Binary aromatic self-assembled monolayers: electrostatic properties and charge tunneling rates across the molecular framework, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 10957.
- [367] A. Asyuda, A. Wiesner, X. Wan, A. Terfort, M. Zharnikov, Charge Transport Properties of Single-Component and Binary Aromatic Self-Assembled Monolayers with Methyl and Trifluoromethyl Tail Groups, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 24837.
- [368] X. Chen, B. Kretz, F. Adoah, C. Nickle, X. Chi, X. Yu, E. del Barco, D. Thompson, D. A. Egger, C. A. Nijhuis, A single atom change turns insulating saturated wires into molecular conductors, *Nat. Commun* **2021**, *12*, 3432.
- [369] Y. Liu, S. Katzbach, A. Asyuda, S. Das, A. Terfort, M. Zharnikov, Effect of Substitution on the Charge Transport Properties of Oligophenylenethiolate Self-Assembled Monolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 27693.
- [370] Y. Liu, M. Zeplichal, S. Katzbach, A. Wiesner, S. Das, A. Terfort, M. Zharnikov, Aromatic Self-Assembled Monolayers with Pentafluoro- λ^6 -sulfanyl ($-\text{SF}_5$) Termination: Molecular Organization and Charge Transport Properties, *Nano Res.* **2023**, *16*, 7991.
- [371] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408.
- [372] M. Zeplichal, Dissertation: Synthese und Charakterisierung von hochfluorierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen, Goethe-Universität Frankfurt am Main, in Vorbereitung.
- [373] G. Jakobson, J. Du, A. M. Z. Slawin, P. Beier, Pyridine-promoted dediazonation of aryldiazonium tetrafluoroborates: Application to the synthesis of SF_5 -substituted phenylboronic esters and iodobenzenes, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1494.
- [374] J. B. Waern, P. Turner, M. M. Harding, Synthesis and Hydrolysis of Thiol Derivatives of Molybdocene Dichloride Incorporating Electron-Withdrawing Substituents, *Organometallics* **2006**, *25*, 3417.
- [375] R. Winter, P. G. Nixon, G. L. Gard, D. G. Castner, N. R. Holcomb, Y.-H. Hu, D. W. Grainger, Photopolymerized Acrylate Copolymer Films with Surfaces Enriched in Sulfur Pentafluoride ($-\text{SF}_5$) Chemistry, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3044.
- [376] P. G. Nixon, R. Winter, D. G. Castner, N. R. Holcomb, D. W. Grainger, G. L. Gard, Pentafluoro- λ^6 -sulfanyl-Terminated Chlorosilanes: New SF_5 -Containing Films and Polysiloxane Materials, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3108.

- [377] G. Hua, J. Du, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, 2,4-Diaryl-1,3-Chalcogen Azoles Bearing Pentafluorosulfanyl SF₅-Groups: A Synthetic and Structural Study, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3876.
- [378] R. Winter, P. G. Nixon, G. L. Gard, D. J. Graham, D. G. Castner, N. R. Holcomb, D. W. Grainger, Self-Assembled Organic Monolayers Terminated in Perfluoroalkyl Pentafluoro-λ⁶-sulfanyl (-SF₅) Chemistry on Gold, *Langmuir* **2004**, *20*, 5776.
- [379] Y. Xie, J. Iwata, T. Matsumoto, N. L. Yamada, F. Nemoto, H. Seto, T. Nishino, Hydrophobicity of the Pentafluorosulfanyl Group in Side Chains of Polymethacrylates by Evaluation with Surface Free Energy and Neutron Reflectivity, *Langmuir* **2022**, *38*, 6472.
- [380] Y. Tai, A. Shaporenko, H.-T. Rong, M. Buck, W. Eck, M. Grunze, M. Zharnikov, Fabrication of Thiol-Terminated Surfaces Using Aromatic Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16806.
- [381] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14462.
- [382] A. Shaporenko, K. Heister, A. Ulman, M. Grunze, M. Zharnikov, The Effect of Halogen Substitution in Self-Assembled Monolayers of 4-Mercaptobiphenyls on Noble Metal Substrates, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4096.
- [383] C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter, M. Weinelt, Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1831.
- [384] J. A. Horsley, J. Stöhr, A. P. Hitchcock, D. C. Newbury, A. L. Johnson, F. Sette, Resonances in the *K* shell excitation spectra of benzene and pyridine: Gas phase, solid, and chemisorbed states, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 6099.
- [385] T. Yokoyama, K. Seki, I. Morisada, K. Edamatsu, T. Ohta, X-ray absorption spectra of poly-*p*-phenylenes and polyacenes: localization of π orbitals, *Phys. Scr.* **1990**, *41*, 189.
- [386] M. Zharnikov, A. Küller, A. Shaporenko, E. Schmidt, W. Eck, Aromatic Self-Assembled Monolayers on Hydrogenated Silicon, *Langmuir* **2003**, *19*, 4682.
- [387] W. Azzam, E. Sauter, A. A. Alrashdi, N. Al-Refaie, M. Rohwerder, A. Bashir, M. Zharnikov, Importance of Long-Term Storage for Fluorine-Substituted Aromatic Self-Assembled Monolayers by the Example of 4-Fluorobenzene-1-Thiolate Films on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4308.
- [388] L.-W. Chong, Y.-L. Lee, T.-C. Wen, T.-F. Guo, Self-assembled monolayer-modified Ag anode for top-emitting polymer light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233513.

- [389] A. Shaporenko, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, A detailed analysis of the photoemission spectra of basic thioaromatic monolayers on noble metal substrates, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, *151*, 45.
- [390] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [391] O. M. Cabarcos, S. Schuster, I. Hehn, P. P. Zhang, M. M. Maitani, N. Sullivan, J.-B. Giguère, J.-F. Morin, P. S. Weiss, E. Zojer, M. Zharnikov, D. L. Allara, Effects of Embedded Dipole Layers on Electrostatic Properties of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15815.
- [392] W. E. Ford, D. Gao, N. Knorr, R. Wirtz, F. Scholz, Z. Karipidou, K. Ogasawara, S. Rosselli, V. Rodin, G. Nelles, F. von Wrochem, Organic Dipole Layers for Ultralow Work Function Electrodes, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9173.
- [393] G. N. Derry, M. E. Kern, E. H. Worth, Recommended values of clean metal surface work functions, *J. Vac. Sci* **2015**, *33*, 060801.
- [394] H. J. Lee, A. C. Jamison, T. R. Lee, Surface Dipoles: A Growing Body of Evidence Supports Their Impact and Importance, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3007.
- [395] D. M. Alloway, M. Hofmann, D. L. Smith, N. E. Gruhn, A. L. Graham, R. Colorado, V. H. Wysocki, T. R. Lee, P. A. Lee, N. R. Armstrong, Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV-Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11690.
- [396] L. Wang, G. M. Rangger, Z. Ma, Q. Li, Z. Shuai, E. Zojer, G. Heimel, Is there a Au–S bond dipole in self-assembled monolayers on gold?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4287.
- [397] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, J.-L. Bredas, The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 721.
- [398] D. A. Egger, F. Rissner, G. M. Rangger, O. T. Hofmann, L. Wittwer, G. Heimel, E. Zojer, Self-assembled monolayers of polar molecules on Au(111) surfaces: distributing the dipoles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4291.
- [399] T. Kim, Electrical conductance of single-molecular junctions formed with palladium electrodes, *J. Korean Phys. Soc.* **2015**, *66*, 183.
- [400] J. Zhu, J. McMorro, R. Crespo-Otero, G. Ao, M. Zheng, W. P. Gillin, M. Palma, Solution-Processable Carbon Nanoelectrodes for Single-Molecule Investigations, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2905.
- [401] W. Chen, J. R. Widawsky, H. Vázquez, S. T. Schneebeli, M. S. Hybertsen, R. Breslow, L. Venkataraman, Highly Conducting π -Conjugated Molecular Junctions Covalently Bonded to Gold Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17160.

- [402] L. Yuan, R. Breuer, L. Jiang, M. Schmittel, C. A. Nijhuis, A Molecular Diode with a Statistically Robust Rectification Ratio of Three Orders of Magnitude, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5506.
- [403] X. Chen, M. Roemer, L. Yuan, W. Du, D. Thompson, E. del Barco, C. A. Nijhuis, Molecular diodes with rectification ratios exceeding 105 driven by electrostatic interactions, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 797.
- [404] Q. Sun, A. Selloni, G. Scoles, Electronic Structure of Metal/Molecule//Metal Junctions: A Density Functional Theory Study of the Influence of the Molecular Terminal Group, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3493.
- [405] Q. Sun, A. Selloni, Interface and Molecular Electronic Structure vs Tunneling Characteristics of CH₃- and CF₃-Terminated Thiol Monolayers on Au(111), *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11396.
- [406] K.-C. Liao, C. M. Bowers, H. J. Yoon, G. M. Whitesides, Fluorination, and Tunneling across Molecular Junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3852.
- [407] C. Dyck, A. J. Bergren, Large Built-In Fields Control the Electronic Properties of Nanoscale Molecular Devices with Dipolar Structures, *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1700656.
- [408] H. B. Akkerman, B. de Boer, Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 013001.
- [409] E. A. Weiss, R. C. Chiechi, G. K. Kaufman, J. K. Kriebel, Z. Li, M. Duati, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, Influence of Defects on the Electrical Characteristics of Mercury-Drop Junctions: Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiolates on Rough and Smooth Silver, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4336.
- [410] C. M. Bowers, K.-C. Liao, H. J. Yoon, D. Rappoport, M. Baghbanzadeh, F. C. Simeone, G. M. Whitesides, Introducing Ionic and/or Hydrogen Bonds into the SAM//Ga₂O₃ Top-Interface of Ag^{TS}/S(CH₂)_nT//Ga₂O₃/EGaIn Junctions, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3521.
- [411] D. J. Wold, R. Haag, M. A. Rampi, C. D. Frisbie, Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2813.
- [412] A. V. Tivanski, Y. He, E. Borguet, H. Liu, G. C. Walker, D. H. Waldeck, Conjugated Thiol Linker for Enhanced Electrical Conduction of Gold-Molecule Contacts, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5398.
- [413] B. Branchi, F. C. Simeone, M. A. Rampi in *Unimolecular and Supramolecular Electronics II*, (Herausgeber: R. M. Metzger), Springer, Berlin, **2011**.
- [414] Z. Xie, I. Bâldea, C. D. Frisbie, Determination of Energy-Level Alignment in Molecular Tunnel Junctions by Transport and Spectroscopy: Self-Consistency for the Case of

- Oligophenylene Thiols and Dithiols on Ag, Au, and Pt Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3670.
- [415] L. Brandsma, S. F. Vasilevskii, H. D. Verkruijsse, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **2012**.
- [416] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [417] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [418] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [419] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [420] K. Raiber, A. Terfort, C. Benndorf, N. Krings, H.-H. Strehblow, Removal of self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold by plasma cleaning, *Surf. Sci.* **2005**, *595*, 56.
- [421] STOE & Cie GmbH, Darmstadt, *WINXPow*.
- [422] A. Boulif, D. Louër, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 987.
- [423] W. I. F. David, K. Shankland, J. van de Streek, E. Pidcock, W. D. S. Motherwell, J. C. Cole, *DASH*: a program for crystal structure determination from powder diffraction data, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 910.
- [424] A. A. Coelho, Coelho Software, Brisbane, Australia, *TOPAS*, **2009**.
- [425] E. R. Jette, F. Foote, Precision Determination of Lattice Constants, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 605.
- [426] Z. Xin, J. Bai, Y. Shen, Y. Pan, Hierarchically Micro- and Mesoporous Coordination Polymer Nanostructures with High Adsorption Performance, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2451.
- [427] M. Barrow, Crystal Structures of Some Acid Salts of Monobasic Acids. Part XVI.1 Structure of Sodium Hydrogen Diacetate, redetermined by Neutron Diffraction, *J. Chem. Soc. Perkin trans. II* **1975**, 15.

A Anhang zu Projekt 1

A.1 Übersicht über die Kristallstrukturen von CP1 – CP10

Tabelle A.1 – Vergleichende Auflistung ausgewählter Informationen zu den Kristallstrukturen der zehn im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere. Jeweils aufgeführt sind die Ligandenpositionen, Informationen zu den Koordinationspolyedern und -modi des bzw. der Cu-Atome und die jeweilige Raumgruppe. Für jedes Koordinationspolymer ist, sofern vorhanden, außerdem der *database identifier* (sechstelliger Buchstabencode) und die *deposition number* (sechs-/siebenstellige Zahlenfolge) unter der die entsprechende Kristallstruktur in der CSD abgelegt ist, angegeben. Angelehnt an Gies.^[171]

Cu(bdc)(dmf) CP1	Cu(bdc)(NHMe ₂) ₂ CP2
<ul style="list-style-type: none"> – CSD: PUYREH, 687690^[151] – Cu₂ <i>paddlewheel</i>-Motiv – Ebene: 4 × O (bdc²⁻) – apikal: 1 × DMF – bdc²⁻: μ₄, κO,O',O'',O''', syn-syn – DMF: κO – Raumgruppe: C2/m 	<ul style="list-style-type: none"> – CSD: WEJKEC, 610775/600453^[158] – Cu(II): verzerrt quadratisch pyramidal – Basis: 2 × O (bdc²⁻) trans + 2 × N (NHMe₂) trans – Spitze: 1 × O (bdc²⁻) – bdc²⁻ (A): μ₂, κO,O'', syn – bdc²⁻ (B): μ₄, κO,O',O'',O''', syn-anti – NHMe₂: κN – Raumgruppe: P2₁/c
α-Cu(bdc)(OH ₂) · DMA CP3	α-Cu ₂ (bdc)(OH) ₂ CP4
<ul style="list-style-type: none"> – CSD: –, 2097867^[171] – Cu(II): 2 unterschiedliche, gestreckte Oktaeder – äquatorial (1): 2 × O (H₂O) trans + 2 × O (bdc²⁻ (A)) trans – axial (1): 2 × O (bdc²⁻ (B)) – äquatorial (2): 2 × O (bdc²⁻ (B)) trans + 2 × O (bdc²⁻ (A)) trans – axial (2): 2 × O (H₂O) – bdc²⁻ (A): μ₄, κO,O',O'',O''', syn-syn – bdc²⁻ (B): μ₄, κ2O,O'', syn – H₂O: μ₂ – DMA: Poren füllend – Raumgruppe: P$\bar{1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> – CSD: KAKSUL, 1192591^[162] – Cu(II): zwei voneinander verschiedene, verzerrte Oktaeder – äquatorial (1): 2 × O (OH⁻) trans + 2 × O (bdc²⁻) trans – axial (1) : 2 × O (OH⁻) – äquatorial (2): 2 × O (OH⁻) trans + 2 × O (bdc²⁻) trans – axial (2) : 2 × O (bdc²⁻) – bdc²⁻: μ₄, κO,O',O'',O''', syn-syn – OH⁻: μ₃ – Raumgruppe: P$\bar{1}$

Tabelle A.1 – Vergleichende Auflistung ausgewählter Informationen zu den Kristallstrukturen der zehn im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere. – Fortsetzung

Cu(bdc)(OH₂)₂ · H₂O CP5	Cu(bdc)(OH₂)₂ CP6
<ul style="list-style-type: none"> – CSD: JIBFUV, 1185709^[163] – Cu(II): gestreckter Oktaeder – äquatorial: 2 × O (bdc²⁻) trans + 2 × O (H₂O) trans – axial: 2 × O (H₂O) – bdc²⁻: μ₂, κO,O', syn-syn – H₂O (A): μ₂; – H₂O (B): Solvat – Raumgruppe: Pbcn 	<ul style="list-style-type: none"> – CSD: KEQTEF, 141928^[166] – Cu(II): quadratisch pyramidal, „pseudo-PW“ (Vergleichbar mit der Koordinationsumgebung in NaH(OAc)₂^[427]) – Basis: 2 × O (bdc²⁻) trans + 2 × O (H₂O) trans – Spitze: 1 × O (H₂O) – bdc²⁻: μ₂, κO,'', syn – H₂O: μ₂ – Raumgruppe: Pmc2₁
Cu(bdc)(NH₃)₂ CP7	β-Cu₂(bdc)(OH)₂ CP8
<ul style="list-style-type: none"> – CSD: BIGDIF, 244887^[167] – Cu(II): trigonal verzerrter Oktaeder – äquatorial: 2 × O (bdc²⁻) trans + 2 × N (NH₃) trans – axial: 2 × O (bdc²⁻) – bdc²⁻: μ₂, κ²O,O', κ²O'',O''' – NH₃: κN – Raumgruppe: P$\bar{1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> – CSD: –, 2058555^[171] – Cu(II): gestreckter Oktaeder – äquatorial: 2 × O (bdc²⁻) trans + 2 × O (OH⁻) trans – axial: 2 × O (bdc²⁻) – bdc²⁻: μ₄, κO,O',O'',O''', syn-syn – OH⁻: μ₄ – Raumgruppe: P2₁/n
Cu(bdc) CP9	β-Cu(bdc)(OH₂) · DMA CP10
<ul style="list-style-type: none"> – CSD: ZUBKEO, 1056985^[168] – Cu₂ <i>paddlewheel</i>-Motiv – Ebene: 4 × O (bdc²⁻) – apikal: 1 × O (bdc²⁻ des benachbarten PW) – bdc²⁻: μ₆, κ²O,O''',κO',O'', (syn-anti)-syn – Raumgruppe: P$\bar{1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> – CSD: –, – – Cu₂ <i>paddlewheel</i>-Motiv – Ebene: 4 × O (bdc²⁻) – apikal: 1 × O (H₂O), (Cu) – bdc²⁻: μ₄, κO,O',O'',O''', syn-syn – H₂O: κN – DMA: Poren füllend – Raumgruppe: P2₁/n

O und O' beziehen sich auf die Sauerstoffatome einer Carboxylatgruppe des bdc²⁻-Liganden, während O'' und O''' die Sauerstoffatome der zweiten Carboxylatgruppe bezeichnen.

A.2 $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ CP4 + HCl(aq)

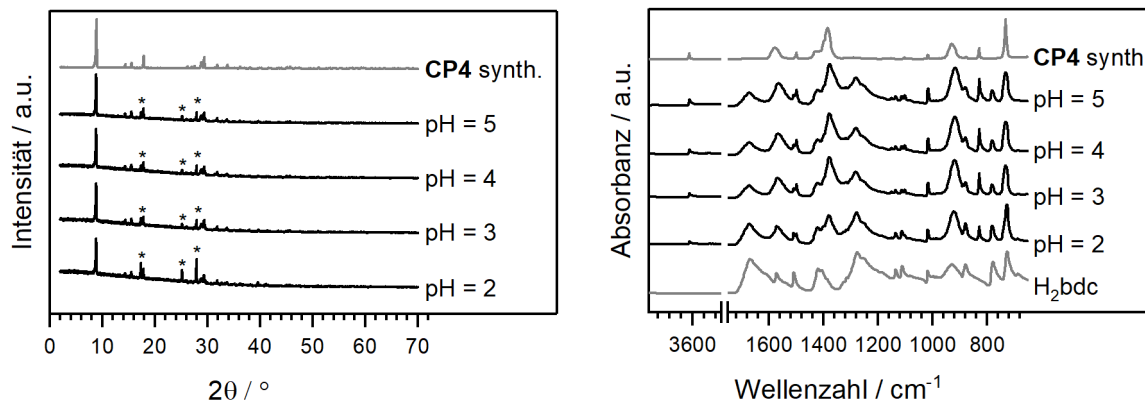
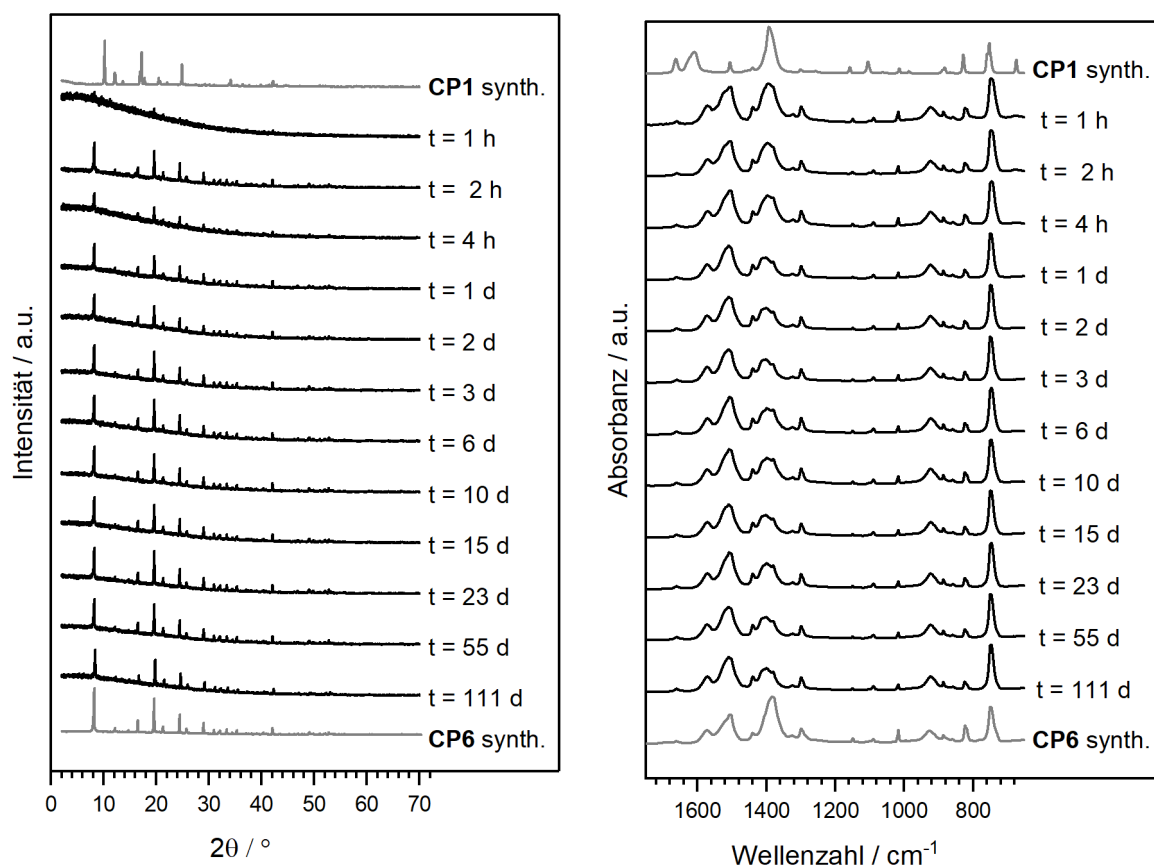


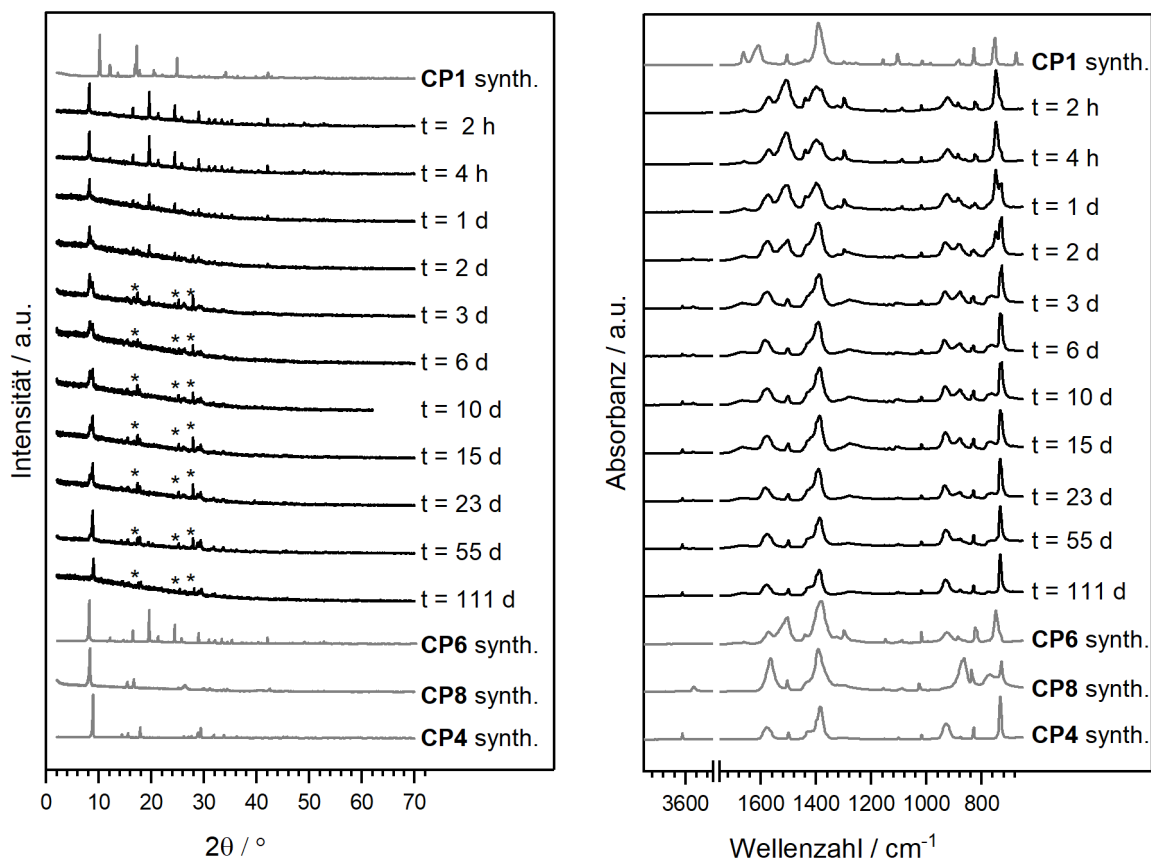
Abbildung A.1 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) vor und nach der Reaktion von $\alpha\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ CP4 mit wässriger HCl bei verschiedenen pH-Werten. Reflexe von H₂bdc sind mit * markiert.

A.3 Cu(bdc)(dmf) CP1 + H₂O



	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP1	10.2, 12.1, 17.2, 24.9	sofortige Zersetzung	1664, 1610, 1105, 675	sofortige Zersetzung
CP6	8.2, 16.5, 19.6, 24.4	2 h bis 111 d	1571, 1504, 1297, 920	1 h bis 111 d

Abbildung A.2 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasserinduzierten Phasenumwandlung von Cu(bdc)(dmf) CP1 bei RT zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten).



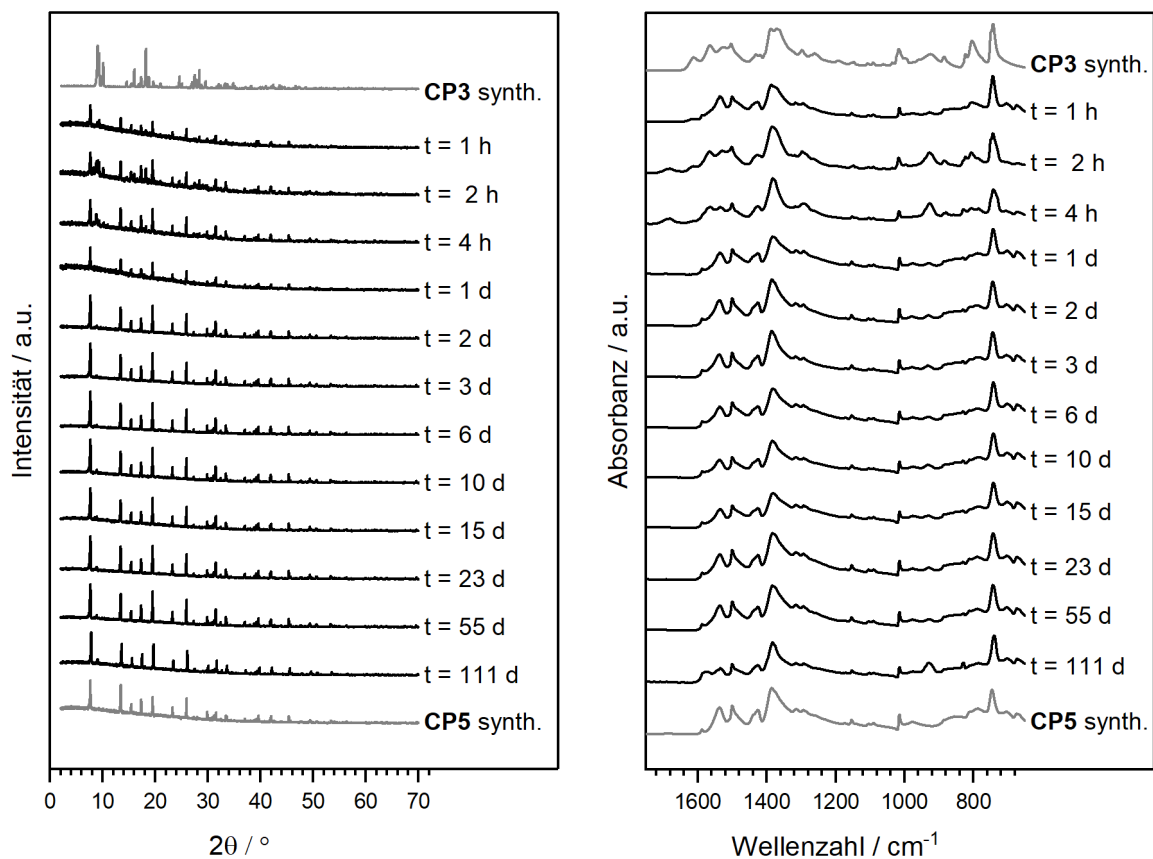
	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP1	10.2, 12.1, 17.2, 24.9	sofortige Zersetzung	1664, 1610, 1105, 675	sofortige Zersetzung
CP6	8.2 ^a , 16.5 ^a , 19.7, 24.5	0 min bis 3 d	1569, 1501, 1298, 823, 750	0 min bis 2 d
CP8	8.3 ^a , 15.5 ^b , 16.6 ^a , 26.3	0 min bis 55 d	3567, 1027, 835, 771, 728	4 h bis 55 d
CP4	8.8, 15.5 ^b , 17.8	3 d bis 111 d	3610, 1579, 1500, 830, 731	2 d bis 111 d

^a Überlappung der Reflexe von **CP6** und **CP8**.

^b Überlappung der Reflexe von **CP4** und **CP8**.

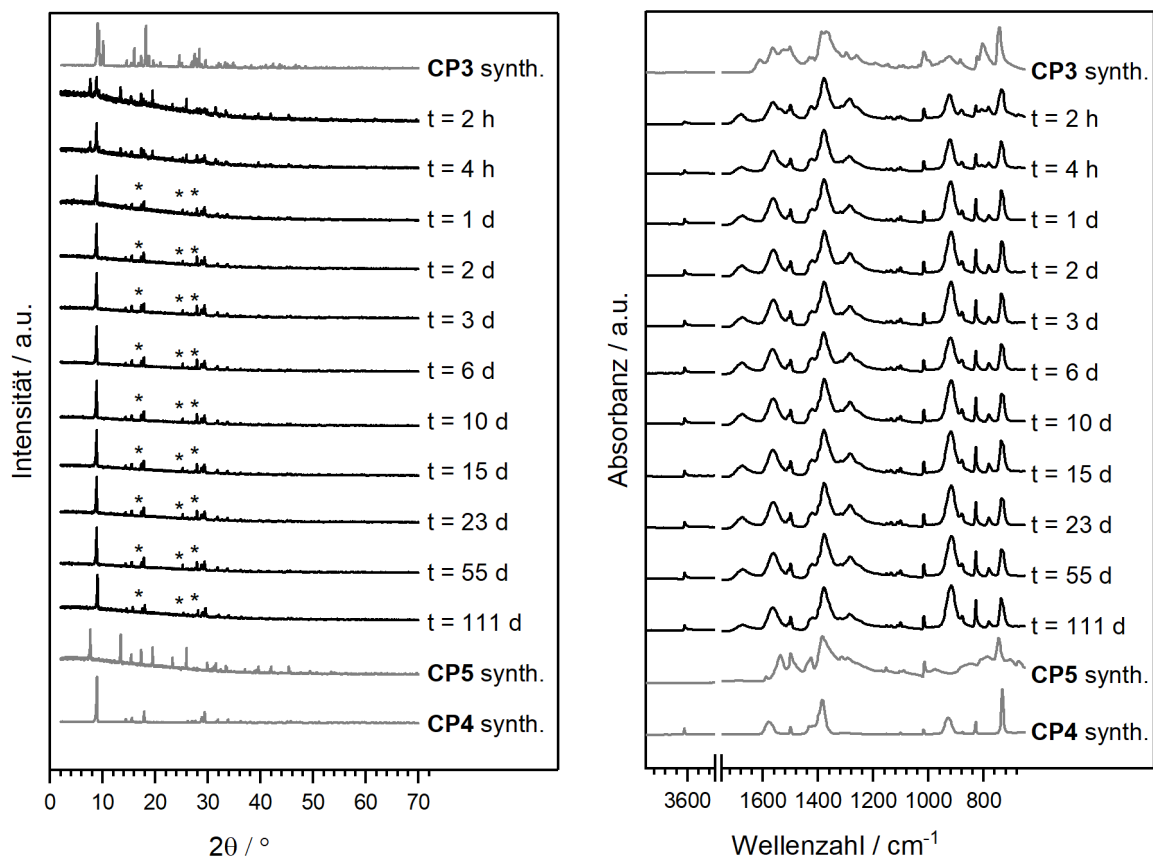
Abbildung A.3 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasser-induzierten Phasenumwandlung von $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dmf})$ **CP1** bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten). Reflexe von H_2bdc sind mit * markiert.

A.4 α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA CP3 + H₂O



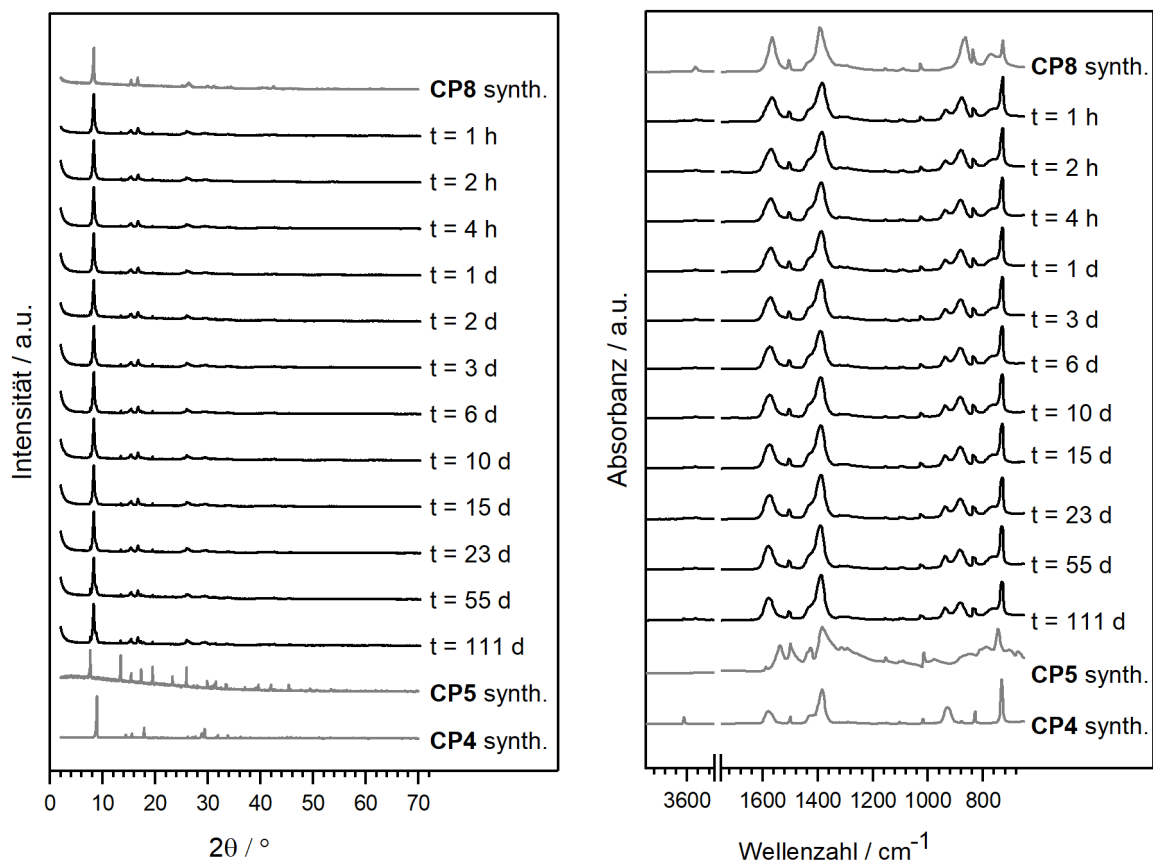
	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP3	9.0, 9.3, 10.1, 18.2, 28.4	0 min bis 4 h	1537	0 min bis 4 h
CP5	7.7, 13.4, 15.4, 17.3, 19.5, 25.9	1 h bis 111 d	1575	1 h bis 111 d

Abbildung A.4 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasserinduzierten Phasenumwandlung von α -Cu(bdc)(OH₂)·DMA CP3 bei RT zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten).



	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP3	9.0, 9.3, 10.1, 18.2, 28.4	sofortige Zersetzung	1575, 1365	sofortige Zersetzung
CP5	7.7, 13.4, 15.4, 17.3, 19.5, 25.9	2 h bis 4 h	1537	0 min bis 2 h
CP4	8.9, 14.4, 15.5, 17.9, 29.4	2 h bis 111 d	3610, 1572, 924, 829	2 h bis 111 d

Abbildung A.5 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasserinduzierten Phasenumwandlung von $\alpha\text{-Cu(bdc)(OH}_2\text{)} \cdot \text{DMA CP3}$ bei 60°C zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten). Reflexe von H_2bdc sind mit * markiert.

A.5 $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ CP8 + H₂O

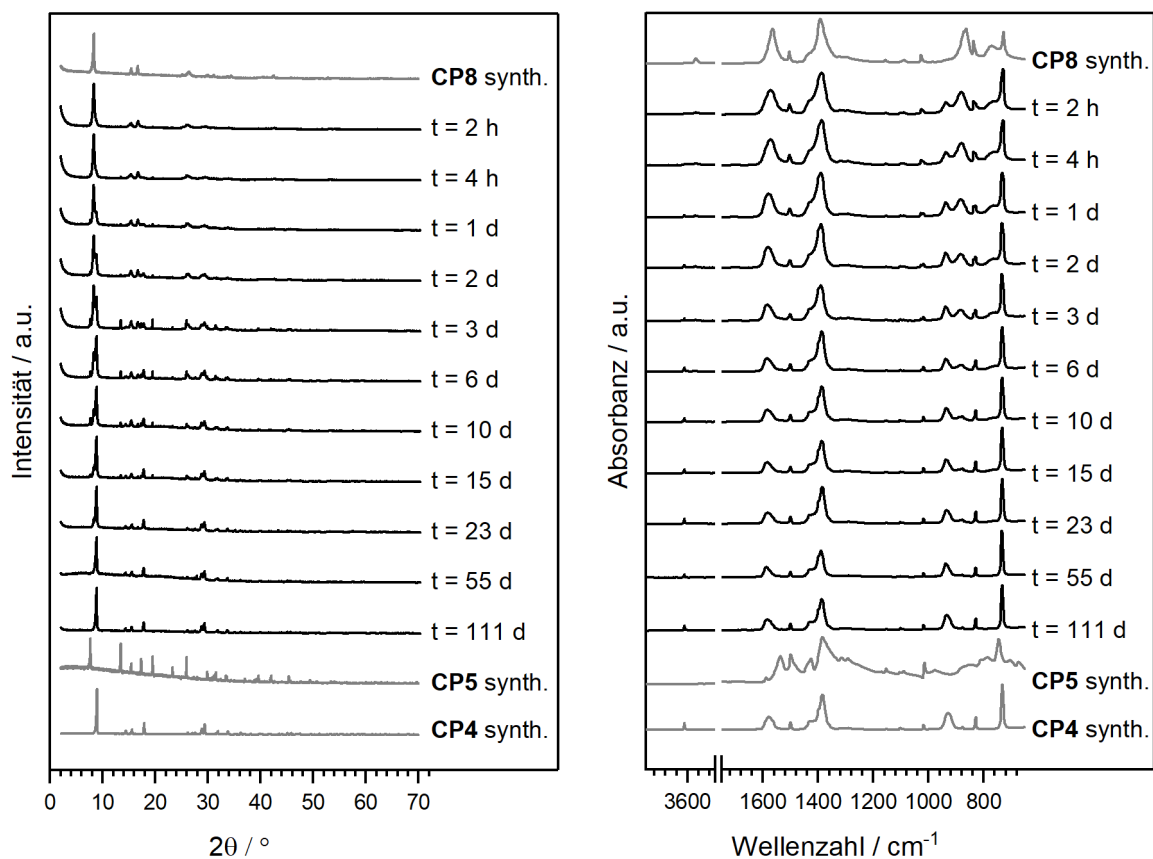
	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP8	8.3, 15.5 ^a , 16.6, 26.4	0 min bis 111 d	3567, 1563, 1028, 835, 725	0 min bis 111 d
CP5	7.7, 13.5, 15.5 ^a , 19.5, 25.9	3 d bis 111 d	1575 ^b , 1388 ^b , 1018 ^b	- ^c
CP4	8.9, 14.3, 15.5 ^a , 17.8, 29.3	23 d bis 111 d	3610, 1572 ^b , 1388 ^b , 1018 ^b , 931, 826	23 d bis 111 d

^a Überlappung der Reflexe von **CP8**, **CP5** und **CP4**.

^b Überlappung der Banden von **CP5** und **CP4**.

^c Keine Bestimmung möglich aufgrund der Überlappung der Banden von **CP5** und **CP4**.

Abbildung A.6 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasserinduzierten Phasenumwandlung von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP8** bei RT zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten).



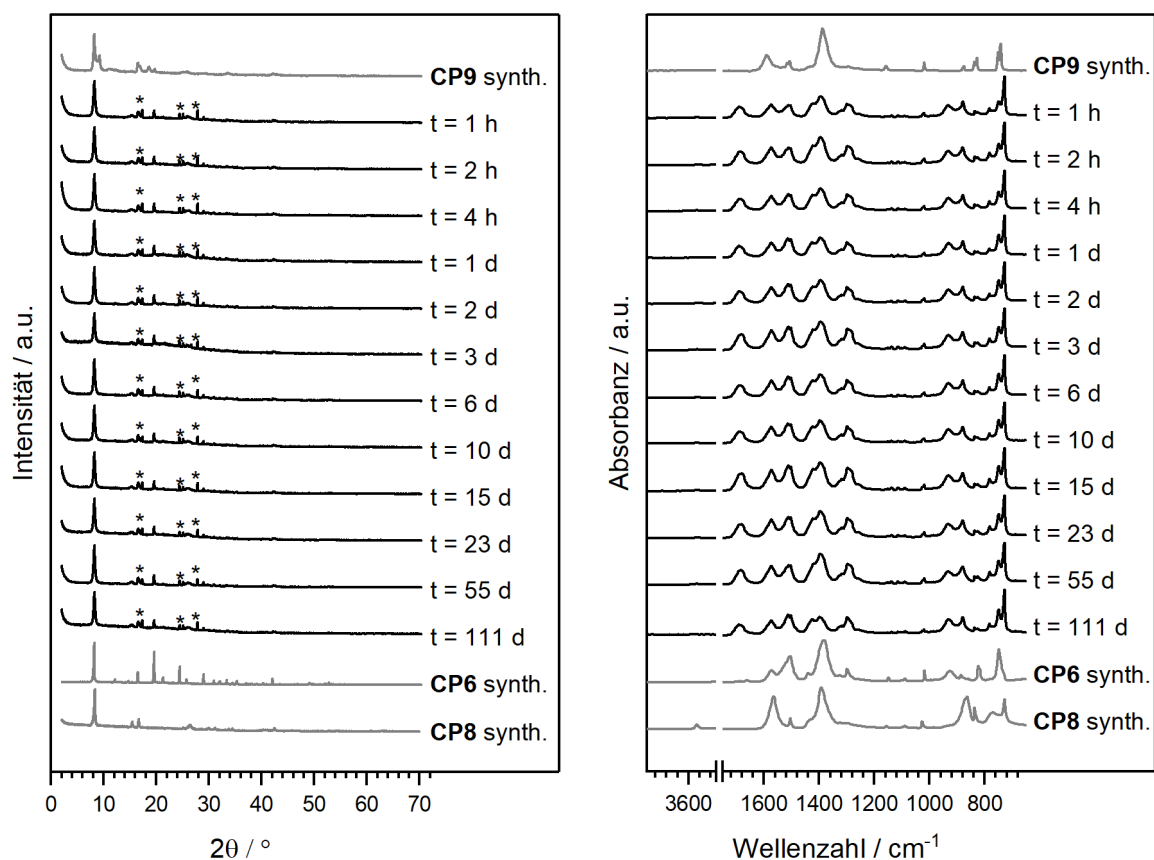
	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP8	8.3, 15.5 ^a , 16.6, 26.4	0 min bis 15 d	3567, 1563, 1028, 835, 725	0 min bis 10 d
CP5	7.7, 13.5, 15.5 ^a , 19.5, 25.9	4 h bis 15 d	1575 ^b , 1388 ^b , 1018 ^b	– ^c
CP4	8.9, 14.3, 15.5 ^a , 17.8, 29.3	1 d bis 111 d	3610, 1572 ^b , 1388 ^b , 1018 ^b , 931, 826	1 d bis 111 d

^a Überlappung der Reflexe von **CP8**, **CP5** und **CP4**.

^b Überlappung der Banden von **CP5** und **CP4**.

^c Keine Bestimmung möglich aufgrund der Überlappung der Banden von **CP5** und **CP4**.

Abbildung A.7 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasserinduzierten Phasenumwandlung von $\beta\text{-Cu}_2(\text{bdc})(\text{OH})_2$ **CP8** bei 60 °C zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten).

A.6 Cu(bdc) CP9 + H₂O

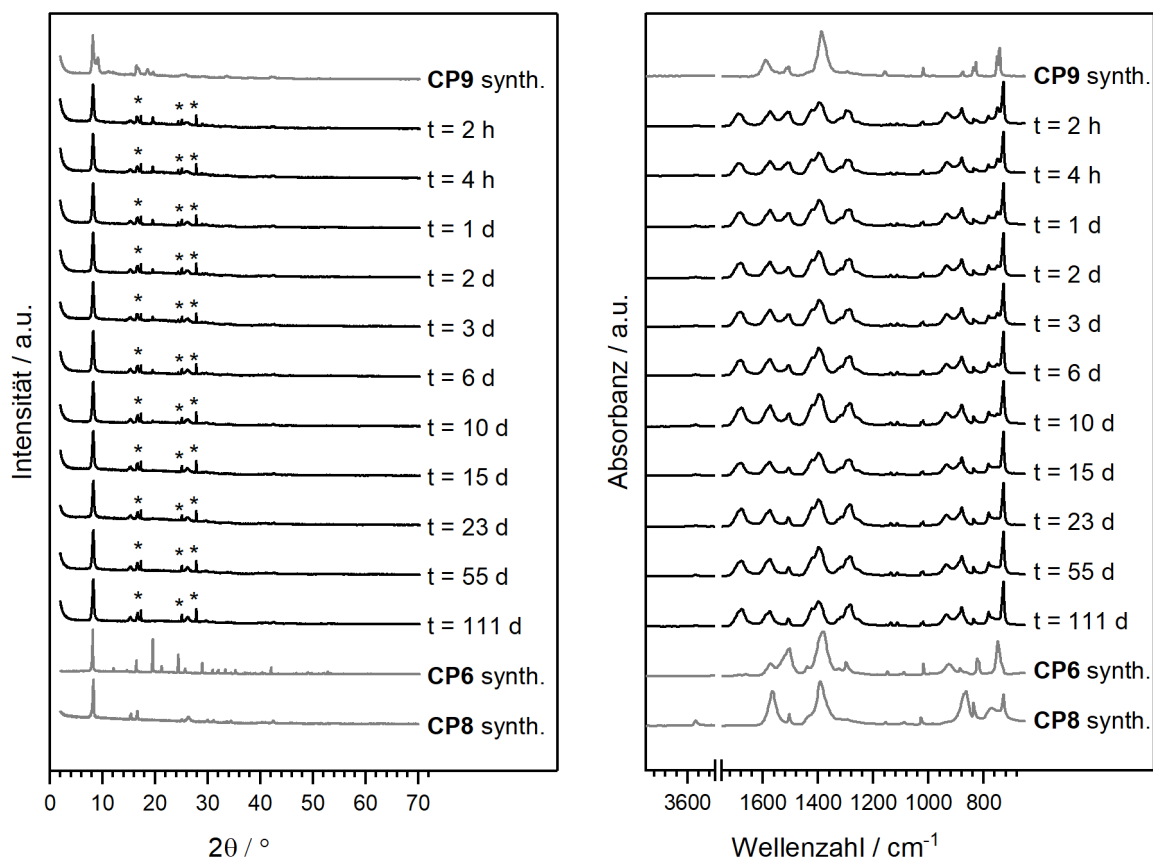
	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP9	8.2 ^a , 9.2, 16.5 ^a	sofortige Zersetzung	1588, 1019 ^b	sofortige Zersetzung
CP6	8.2 ^a , 16.5 ^a , 19.6, 24.4	1 h bis 111 d	1563 ^c , 1019 ^b , 927, 750	1 h bis 111 d
CP8	8.3 ^a , 15.4, 16.6 ^a	2 h bis 111 d	3567, 1563 ^c , 1028, 835, 725	4 h bis 111 d

^a Überlappung der Reflexe von **CP6**, **CP8** und **CP9**.

^b Überlappung der Banden von **CP9** und **CP6**.

^c Überlappung der Banden von **CP6** und **CP8**.

Abbildung A.8 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasserinduzierten Phasenumwandlung von Cu(bdc) **CP9** bei RT zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten). Reflexe von H₂bdc sind mit * markiert.



	Reflexposition $2\theta / ^\circ$	Zeitraum	Wellenzahl / cm^{-1}	Zeitraum
CP9	8.2 ^a , 9.2, 16.5 ^a	sofortige Zersetzung	1588, 1019 ^b	sofortige Zersetzung
CP6	8.2 ^a , 16.5 ^a , 19.6, 24.4	2 h bis 10 d	1563 ^c , 1019 ^b , 927, 750	2 h bis 10 d
CP8	8.3 ^a , 15.4, 16.6 ^a	2 h bis 111 d	3571, 1563 ^c , 1028, 835, 728	2 h bis 111 d

^a Überlappung der Reflexe von **CP6**, **CP8** und **CP9**.

^b Überlappung der Banden von **CP9** und **CP6**.

^c Überlappung der Banden von **CP6** und **CP8**.

Abbildung A.9 – Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) der wasserinduzierten Phasenumwandlung von Cu(bdc) **CP9** bei 60 °C zusammen mit der Zuordnung der für die Auswertung herangezogenen Reflexe und Banden (unten). Reflexe von H₂bdc sind mit * markiert.

Erklärung zu Beiträgen von Kooperationspartnern

Die vorliegende Arbeit wurde, sofern nicht durch Verweis oder Zitation anders angegeben, von mir selbst unter Betreuung durch Prof. Dr. Andreas Terfort während meiner Promotion erstellt. Alle Beiträge von Kollegen und Kooperationspartnern werden in der Arbeit ausdrücklich erwähnt und entsprechend zitiert.

Folgende Teile der vorliegenden Arbeit enthalten Daten, die im Rahmen von Kooperationen enthalten wurden. Neben meinen jeweils eigenen Anteilen sind im Folgenden auch die Anteile der entsprechenden Kooperationspartner aufgelistet.

Projekt 1: Untersuchung der strukturellen Vielfalt von Kupfer(II)terephthalat-Koordinationspolymeren

- Eigene Anteile: Synthesen, Phasenumwandlungsreaktionen und Wasserstabilitätstests der Kupfer-Terephthalat Koordinationspolymere, Untersuchung & Identifizierung der Proben mittels PXRD und ATR.
- Joshua Gies: Versuche zur Maßstabsvergrößerung, Lösung der Kristallstruktur von **CP3**, Erarbeitung des Strukturvorschlags für **CP10**, Strukturanalyse der CuTCPs und Identifikation strukturstabilisierender Wechselwirkungen.

Projekt 2: Aufklärung der Kristallstruktur von SURMOF-2

- Eigene Anteile: Optimierung der Synthese von β -Cu₂(bdc)(OH)₂, Untersuchung & Identifizierung der Proben mittels PXRD und ATR.
- Joshua Gies: Lösung der Kristallstruktur von β -Cu₂(bdc)(OH)₂, Abscheidung und Untersuchung der Wasserstabilität dünner Schichten aus β -Cu₂(bdc)(OH)₂ und Cu(bdc)(dmf).

Projekt 3: Dipolare *pillar*-Liganden für den Aufbau MOF-basierter Sensoren

- Eigene Anteile: Durchführung bzw. Beaufsichtigung der Synthese der *pillar*-Liganden dp-Ph, dp-Me, dp-Et, dp-ta, dp-pda, dp-phth, dp-CN, dp-btd, dp-NH₂ und dp-NO₂ sowie des *pillared-layer* MOFs **GUF-4**, Vorversuche zur Synthese mittels *pillar*-Insertion, Berechnung der Dipolmomente.

- Joshua Gies: Durchführung bzw. Beaufsichtigung der Synthese der *pillar*-Liganden dp-naph und dp-anth sowie der *pillared-layer* MOFs **GUF-1**, **GUF-2**, **GUF-3**, Abscheidung dünner SURMOF-Schichten, Vorversuche zu Sensorikanwendungen.

Projekt 4: Die 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe als *in situ* abspaltbare Schutzgruppe zur Abscheidung selbstanordnender Terphenylthiolat-Monolagen

- Eigene Anteile: Synthese der Präkursoren TPCH₃-DB, TPF-DB, TPCF₃-DB, TPCH₃, TPF und TPCF₃ und vollständige Charakterisierung aller unbekanntten Verbindungen inkl. Zwischenstufen, Vorexperimente zur *in situ* Entschützung.
- Adrian Wiesner: Durchführung bzw. Beaufsichtigung der Abscheidung der SAMs, Untersuchung der Monolagen mittels Ellipsometrie, IRRAS und STM, Berechnung der IR-Spektren.

Dieses Projekt wurde in folgender Publikation veröffentlicht:

Nano Res. **2023**, *16*, 1695–1702.

Projekt 5: Der Einfluss der Kopfgruppe auf die Ladungstransporteigenschaften von Oligophenylthiolat-SAMs

- Eigene Anteile: Synthese der Präkursoren TPSF₅ und BPSF₅ sowie vollständige Charakterisierung aller unbekanntten Verbindungen inkl. Zwischenstufen, Abscheidung von Monolagen aus PhSF₅, BPSF₅ und TPSF₅, Untersuchung der SAMs mittels Ellipsometrie und IRRAS.
- Marc Zeplichal: Synthese von PhSF₅.
- Adrian Wiesner: Untersuchung der Monolagen mittels STM, Berechnung der IR-Spektren.
- Yangbiao Liu, Dr. Andika Asyuda, Dr. Saunak Das, Prof. Dr. Michael Zharnikov: Untersuchung der Monolagen mittels XPS & NEXAFS, Bestimmung der Kontaktwinkel, Austrittsänderungen und Ladungstransporteigenschaften.

Dieses Projekt wurde in folgenden Publikationen veröffentlicht:

Phys. Chem. Chem. Phys. **2022**, *24*, 27693–27704.

Nano Res. **2023**, *16*, 7991–8002.

Sonja Iris Katzbach

Danksagung

Die Danksagung wurde aus der digitalen Version entfernt.

Lebenslauf

Der Lebenslauf wurde aus der digitalen Version entfernt.

