

# **Entwicklung neuer Verfahren der strukturdirigierenden Synthese.**

## **Das Prinzip der Symmetrieübertragung bei der Synthese von Zincophosphaten.**

Von dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

**genehmigte Dissertation**

**von:**

**Dipl.-Chem. Clemens Kühn,**

**geboren am 19.10.1972 in Berlin.**

**2004**

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Koreferent: Prof. Dr. Werner Umland

Datum der Disputation: 12.05.2004





## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich gemäß §6.b der Gemeinsamen Ordnung der naturwissenschaftlichen Fachbereiche der Universität Hannover für die Promotion zum „Doktor der Naturwissenschaften“, dass ich die Dissertation unter dem Titel „*Entwicklung neuer Verfahren der strukturdirigierenden Synthese. Das Prinzip der Symmetrieübertragung bei der Synthese von Zincophosphaten.*“ selbst verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen vollständig angegeben habe.

Gemäß §6.c erkläre ich weiterhin, dass diese Dissertation noch nicht veröffentlicht und in keiner Form als Prüfungsarbeit verwendet wurde.

Hannover, den 1.04.2004

Dipl.-Chem. Clemens Kühn



## Kurzzusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden vier neue Zincophosphate – UH-3, UH-4, UH-5 und UH-7 – in strukturdirigierender Synthese hergestellt und strukturell aufgeklärt. Dabei wurde der *Tris*-Ethylendiamin-Cobalt(III)-Komplex als strukturdirigierendes Agens (SDA) eingesetzt und in die Zincophosphatstrukturen aufgenommen. Die Produkte stellen Hybridmaterialien aus einer Zinkphosphatwirtstruktur und den eingesetzten Komplexen als Gast dar. Die komplizierten Strukturen werden eingehend beschrieben und miteinander sowie mit bereits bekannten Strukturen aus ähnlichen Systemen verglichen. Es zeigt sich, dass sich die Wirtstruktur in diesen Strukturen sehr gut an den Gast anpasst. Beim Einbau verschiedener Konformere des Ethylendiamin-Komplexes resultieren daher unterschiedliche Produkte.

Die Wirt-Gast-Wechselwirkungen in den dargestellten Strukturen werden beschrieben und genauer analysiert. Eine besondere Bedeutung haben dabei die sterisch fixierten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Protonen des Komplexes und den Sauerstoffatomen, zumeist denen der P–O–Zn-Brücken, der Wirtstruktur. Es wird deutlich, dass die Lage und die räumliche Ausrichtung der NH-Protonen wesentlichen Einfluss auf die Struktur des Produktes hat. Daraus resultiert die Möglichkeit, über die Wirt-Gast-Wechselwirkungen gezielt sterische Eigenschaften, insbesondere die Punktgruppensymmetrie der SDA-Spezies, auf die Hybridstruktur zu übertragen. Es wird deutlich, dass dies auch für die Abwesenheit von Symmetrieelementen gilt und mit chiralen Komplexen entsprechend chirale Produkte erhalten werden können. UH-5 wurde deshalb mit dem reinen  $\Lambda$ -Enantiomer des Komplexes hergestellt, der Nachweis der Chiralität steht jedoch noch aus.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine Synthese in einem offenen System für die Darstellung von Aluminiumphosphaten, insbesondere dem Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , weiterentwickelt, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen und eine routinemäßige Anwendbarkeit zu ermöglichen. Dies wurde durch eine Veränderung des Aufbaus und der Durchführung der Synthese erreicht. Die Synthese wurde sowohl mit Triethylamin als auch mit Tripropylamin als SDA getestet.

Der Einfluss einiger Reaktionsparameter auf den Erfolg der Synthese sowie auf die – für viele Anwendungen wichtige – Morphologie des Produktes wurde untersucht. Als wichtigster Syntheseparameter stellte sich die Reaktionstemperatur heraus. Es wird gezeigt, dass sich mit dieser Methode bei 160 °C in etwa zwanzig Minuten ein phasenreiner  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  aus bis zu 20  $\mu\text{m}$  langen Kristallen im Gramm-Maßstab erhalten lässt.



## Abstract

In the first part of this work, four new zincophosphates – UH-3, UH-4, UH-5 and UH-7 – were synthesized using structure-directed syntheses. Their crystal structure was determined. The *tris*-ethylenediamine-cobalt(III)-complex was used as structure-directing agent (SDA) and became incorporated into the zincophosphate structures. The products are hybrid materials of a zincophosphate host structure and the complexes as guests. Their complex structures are thoroughly described and compared to one another as well as to other known structures obtained in similar systems. It is shown that the host structures in these structures adapt very closely to the guests. The use of different conformers of the ethylenediamine complex therefore results in the formation of different products.

The host-guest interactions in the products prepared in this work are also described and thoroughly analysed. Hydrogen bonds between NH protons of the complexes and the oxygen atoms of the host structure – mainly of the P–O–Zn bridges – play a special role. It is shown that the position and spatial arrangement of the NH protons has substantial impact on the structure of the product. This leads to the possibility of transferring certain sterical properties of the SDA species, namely the point-group symmetry, via the host-guest interactions onto the hybrid structure. It is also shown that this transfer applies to the lack of symmetry elements as well. Thus the use of chiral complexes may result in the formation of chiral products. UH-5 has therefore been synthesized with the pure  $\Lambda$ -enantiomer of the complex. However, a proof of chirality still has to be delivered.

In the second part of this work, a synthesis procedure utilizing an open system for the preparation of aluminium phosphates, especially  $\text{AlPO}_4$ -5, has been improved with regard to reproducibility and to its application as a standard procedure. This has been achieved by modifications to the experimental set-up and the handling of the synthesis procedure. The new synthesis procedure has been tested with triethylamine and tripropylamine as SDAs.

The impact of certain synthesis parameters on the success of the synthesis as well as on the morphology of the product, which is of importance for many applications, was investigated. The reaction temperature was found to be the most important parameter in the synthesis. It is shown that using this procedure, gram amounts of a pure  $\text{AlPO}_4$ -5 with crystals of up to 20  $\mu\text{m}$  in length may be synthesized at 160 °C within twenty minutes.



***Schlagworte:***

Strukturdirigierende Synthese

Zeolithe

Wirt-Gast-Wechselwirkungen

***Keywords:***

strukturdirected syntheses

zeolites

host-guest-interactions



## Vorworte und Dank

Wie ERWIN SCHRÖDINGER 1944 erkannte,<sup>[1]</sup> stellt ein allgemeines Kennzeichen des Lebendigen die lokale Reduktion der Entropie dar. Der Organismus als komplexes System muss Energie umsetzen, um seine äußerst geringe Entropie und damit sich selbst zu erhalten. Seine ganze Existenz gründet sich darauf, dass dadurch die Entropie der Umgebung schneller zunimmt, als ohne sein Wirken. Ein Lebewesen gehorcht damit den selben physikalischen Gesetzen, die auch die Entstehung und Existenz anderer dissipativer Systeme wie Wirbel oder Konvektionsströmungen begründen. Dies gilt nicht nur für das Individuum als solches. Was das Individuum an Entropiereduktion leistet, zeigt sich darin, dass es Häuser baut, Bäume pflanzt (oder fällt), Musik macht oder *Wissen schafft*. Die Gesellschaft als Superorganismus wiederum entwickelt Industrien, Künste und Wissenschaften, das Internet und bemannte Flüge zum Mond. Für die Gesellschaft als Superorganismus wie für den Wissenschaftler, der für seine Arbeit von der Gesellschaft alimentiert wird und werden muss, ist die Wissenschaft als Akt der Entropiereduktion Ausdruck des Lebens und zugleich Sinnerfüllung.

STEPHEN JAY GOULD wies 1996 mittels statistischer Verfahren nach, dass der Entwicklung höherer, das heißt komplexerer, Lebewesen mit folglich geringerer innerer Entropie nur eine allgemeine Zunahme der Variationsbreite zugrunde liegt.<sup>[2]</sup> Es gibt danach keinen Hinweis auf einen allgemeinen Trend zur Entwicklung höherer Lebewesen. Der im Allgemeinen angenommene Trend ist vielmehr eine Folge des Wirkens jener Milliarden Individuen – der Energie, die sie aufnehmen und der Arbeit, die sie leisten. Jeder kleine Beitrag ist daher wichtig; für sich allein unbedeutend, in der Summe großartig.

Viel Arbeit (jene nutzbare und – hoffentlich – nützliche Form von Energie), war auch für die in der Erstellung dieser Dissertation aufzuwenden. Dabei haben mir eine Reihe Menschen geholfen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Zunächst meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. PETER BEHRENS, der die Alimentierung sicherstellte und meine Arbeit betreute. Auch für die häufigen Gelegenheiten, meine Ergebnisse auf Tagungen, Kolloquien und Seminaren zur Diskussion zu stellen; die dadurch erworbenen Fähigkeiten in Vortrag und Präsentation gehören ohne Zweifel mit zum Wichtigsten, was ich während meiner Dissertation erlernt habe.

Herrn Prof. Dr. WERNER URLAND danke ich für die Anfertigung des zweiten Gutachtens sowie die Ermöglichung der Squid-Messung von LMU-6.

Herrn Dr. RUDOLF WARTCHOW möchte ich für die Messung der Einkristalle danken, sowie die ersten Schritte auf dem Gebiet der Einkristallanalyse, die er mir beibrachte.

Frau Prof. Dr. CARLA VOGT danke ich für die Ermöglichung der ICP-AES-Messungen; Herrn PACO BENITEZ danke ich für deren Durchführung.

Herrn Prof. Dr. MATTHIAS SCHWARZ vom Mathematischen Institut der Universität Leibzig danke ich für die freundliche und hilfreiche Korrespondenz in Sachen Igel-Satz.

Für das geradezu freundschaftlich-familiäre Umfeld danke ich allen Mitgliedern meines Arbeitskreises; vor allem auch für die etlichen Gespräche über die Wissenschaft, die Welt und was sonst noch wichtig ist in ungezählten Teestunden mit Teeküchengeschichten... Besonderen Dank auch an BIRGIT BEIßE und SONGÜL ALTUNAY für ihre Hilfsbereitschaft bei sozialen Ereignissen (wie Promotionen) wie auch bei Messungen und bei der Praktikumsbetreuung.

Ein Teil dieser Dissertation – namentlich die  $\text{AlPO}_4$ -5-Synthese – wurde in enger Zusammenarbeit mit meinem langjährigen Freund und Weggefährten OLAF MUSOLF geb. OELLRICH hart erarbeitet. Er half mir nicht nur dabei, die STOE-Serviceaußenstelle Hannover aufzubauen. PETRA BÄRNREUTHER danke ich für Stunden am REM und Tage an Bord. JENS HALLFELDT danke ich für hilfreiche Tipps bei der Lösung von verkorksten Einkristallen, die Squid-Messung von LMU-6, das Basislager im Schaumburger Land und die Hilfe in Designfragen sowie die Hühner und deren Eier.

Was ich an Energie in meine Arbeit investierte, fehlte oft im Privatleben – und wenn es auch nur die investierte Zeit war. Die Alimentierung im Wortsinne stellte in letzter Zeit oft genug meine Liebe KATJA sicher.





*„Es ist überhaupt eine gute Übung für einen Wissenschaftler,  
jeden Morgen seine Lieblingstheorie einzustampfen – das hält jung.“*

Konrad Lorenz







# Inhalt

<b>1 Einleitung</b>	<b>27</b>
<b>2 Allgemeiner Teil</b>	<b>33</b>
2.1 Produkte der strukturdirigierenden Synthese	33
2.1.1 Zincophosphate	33
2.1.2 Aluminiumphosphate	38
2.2 Konformationsisomerie und Nomenklatur von Metallkomplexen	40
2.3 Möglichkeiten zur erweiterten Strukturaufklärung	42
2.3.1 Die Bindungsvaleanz	42
2.3.2 Betrachtung der Restelektronendichteverteilung	43
2.3.3 Kontakthistogramme	44
2.3.3.1 Distanzplots und Distanzhistogramme	45
2.3.3.2 Zahl der Kontakte mit der Umgebung	49
2.3.3.3 Verteilung der chemischen Elemente der Kontakte	50
2.3.3.4 Winkelabhängigkeit der Kontakte zum Netzwerk	52
2.3.3.5 Zusammenfassung	55
2.4 Die offene Synthese in Ethylenglycol	56
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>59</b>
3.1 Charakterisierungsmethoden	59
3.1.1 Röntgenbeugung	59
3.1.1.1 Pulverdiffraktometrie	59
3.1.1.2 Einkristalldiffraktometrie	60
3.1.2 UV-Vis-Spektroskopie	60
3.1.3 FT-IR-Spektroskopie	62
3.1.4 Polarisationsmikroskopie	62
3.1.5 Elektronenmikroskopie und EDX-Analyse	63
3.1.6 Thermogravimetrische Analyse	63
3.2 Synthesen der Zincophosphate	64
3.2.1 Allgemeines Vorgehen	64
3.2.2 Synthese von UH-3	64
3.2.3 Synthese von UH-4	67
3.2.4 Synthese von UH-7	68
3.2.5 Synthese von UH-5	69
3.3 Synthesen der Edukte	71
3.3.1 Synthese von $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	71
3.3.2 Synthese von $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	71

3.4 Synthese von Aluminiumphosphaten .....	73
3.4.1 Benutzter Aufbau .....	73
3.4.2 Ansatz des Synthesegeleges.....	74
<b>4 Zincophosphatcomposite mit Cobalt-Aminkomplexen .....</b>	<b>77</b>
<b>4.1 Charakterisierung und Strukturbestimmung .....</b>	<b>77</b>
4.1.1 UH-3: $\Delta_{\delta\lambda\lambda}/\Lambda_{\lambda\delta\delta}$ -[Co(en) <sub>3</sub> ][Zn <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)H <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O .....	77
4.1.1.1 Strukturbeschreibung von UH-3 .....	77
4.1.1.2 Wirt-Gast-Wechselwirkung im UH-3 .....	81
4.1.1.3 Kontakthistogramme für den Strukturdirigenten im UH-3 .....	86
4.1.1.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome im Netzwerk .....	89
4.1.1.5 Kristallwasser .....	96
4.1.1.6 Die Textur von UH-3: Warum man einen Igel nicht glatt kämmen kann. ....	99
4.1.1.7 Pulverdiffraktogramm von UH-3 .....	101
4.1.1.8 UV-Vis-Spektrum von UH-3 .....	104
4.1.1.9 IR-Spektrum von UH-3 .....	105
4.1.1.10 Thermogravimetrie .....	106
4.1.2 UH-4: $\Delta_{\delta\lambda\lambda}/\Lambda_{\lambda\delta\delta}$ -[Co(en) <sub>3</sub> ][Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] .....	109
4.1.2.1 Strukturbeschreibung von UH-4 .....	109
4.1.2.2 Wirt-Gast-Wechselwirkung im UH-4 .....	117
4.1.2.3 Kontakthistogramme für den Strukturdirigenten im UH-4 .....	122
4.1.2.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome im Netzwerk.....	125
4.1.2.5 Pulverdiffraktogramm von UH-4 .....	130
4.1.2.6 UV-Vis-Spektrum von UH-4 .....	131
4.1.2.7 IR-Spektrum von UH-4 .....	132
4.1.3 UH-7: $\Delta_{\lambda\delta\delta}/\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -[Co(en) <sub>3</sub> ][Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] .....	134
4.1.3.1 Strukturbeschreibung .....	134
4.1.3.2 Wirt-Gast Wechselwirkung im UH-7 .....	137
4.1.3.3 Kontakthistogramme für den Strukturdirigenten .....	142
4.1.3.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome im Netzwerk.....	145
4.1.3.5 Pulverdiffraktogramm von UH-7 .....	148
4.1.3.6 UV-Vis-Spektrum von UH-7 .....	150
4.1.3.7 IR-Spektrum von UH-7 .....	151
4.1.4 UH-5: Ein chirales Zincophosphat mit dem $\Lambda$ -[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> -Komplex? .....	152
4.1.4.1 Beschreibung .....	152
4.1.4.2 Pulverdiffraktogramm von UH-5 .....	157
4.1.4.3 UV-Vis-Spektrum von UH-5 .....	157
4.1.4.4 IR-Spektrum von UH-5 .....	158
<b>4.2 Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Synthesen .....</b>	<b>160</b>
<b>4.3 Vergleichende Diskussion der mikrostrukturierten Zincophosphate .....</b>	<b>166</b>

<b>5 Die Glycolsynthese zur Darstellung</b>	
<b>mikroporöser Aluminiumphosphate</b>	<b>179</b>
<b>5.1 Stabilisierung kritischer Reaktionsparameter</b>	<b>179</b>
5.1.1 Bestimmung und Untersuchung der kritischen Reaktionsparameter	179
5.1.2 Aufbau eines Systems mit stabilen Reaktionsparametern	182
<b>5.2 Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Produkte der Synthese</b>	<b>184</b>
<b>5.3 Zusammenfassende Diskussion</b>	<b>195</b>
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>201</b>
<b>Literatur</b>	<b>205</b>
<b>Anhang</b>	<b>213</b>
<b>A Verzeichnis der Tabellen, Abbildungen und Formeln im Text</b>	<b>215</b>
A.1 Tabellen	215
A.2 Abbildungen	215
A.3 Formeln	219
<b>B Verwendete Computerprogramme und Routinen</b>	<b>220</b>
B.1 Liste verwendeter Softwareprodukte	220
B.2 Algorithmus zur Erstellung der Distanzhistogramme	221
B.2.1 Fließschema des Programmes zur Erstellung	
der Datenreihen für die Histogramme	221
<b>C Datenanhang</b>	<b>223</b>
C.1 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	223
C.1.1 Einkristall-Strukturlösung	223
C.2 $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	226
C.2.1 Einkristall-Strukturlösung	226
C.3 UH-3	231
C.3.1 Einkristall-Strukturlösung	231
C.3.2 Pulverröntgenbeugung am UH-3	237
C.3.3 Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für UH-3	239
C.4 UH-4	240
C.4.1 Einkristall-Strukturlösung	240
C.4.2 Pulverröntgenbeugung am UH-4	244
C.4.3 Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für UH-4	245
C.4.4 Vergleich der Atompositionen mit der Symmetrie der Raumgruppe C2/c	246
C.5 UH-7	247
C.5.1 Einkristall-Strukturlösung	247
C.5.2 Pulverröntgenbeugung am UH-7	251
C.5.3 Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für UH-7	254

C.6 UH-5 .....	255
C.6.1 Pulverröntgenbeugung am UH-5 .....	255
C.7 sonstige Daten .....	256
C.7.1 zu Kapitel 2.2.3 : Abstandshistogramme .....	256
<b>Liste der Veröffentlichungen .....</b>	<b>257</b>
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>259</b>





# 1 Einleitung

Während die anorganische Festkörperchemie sich lange überwiegend mit der Herstellung thermodynamisch stabiler Phasen beschäftigte, setzen sich in jüngerer Zeit immer mildere Verfahren durch, die eine kinetische Kontrolle der Reaktionen möglich machen. Der Traum der Festkörperchemiker, dadurch die chemische Natur der Produkte, die sich bei den Festkörpern im Wesentlichen in ihrer Struktur manifestieren, ihrer Synthesen planbar zu machen, ist bislang nicht in Erfüllung gegangen. Dies mag sich in mittelbarer Zukunft ändern, denn die Fortschritte im Verständnis der Reaktionsschritte und vor allen Dingen in der Computertechnik und der theoretischen Chemie, welche die Simulation atomarer Vorgänge erlauben, sind beachtlich.

Ein auch wirtschaftlich sehr wichtiges Produkt kinetisch kontrollierter Festkörpersynthesen sind Zeolithe, anorganische Netzwerkstrukturen aus Aluminiumsilicaten, die große Hohlräume aufweisen. Aufgrund dieser Hohlräume sind Zeolithe nicht thermodynamisch stabil. Der thermodynamische Unterschied zum – unter Normalbedingungen – stabilsten Quarz ist jedoch sehr gering und bewegt sich im Rahmen weniger Kilojoule pro Mol.<sup>[3,4]</sup> Die Strukturen sind metastabil, die Umwandlung in die stabileren Phasen jedoch kinetisch derart gehemmt, dass sie nur sehr schwer erfolgen kann. Der Energiegewinn des Systems bei der Umwandlung ist darüber hinaus sehr gering. Zeolithe und in noch höherem Maße die analogen aus reinem SiO<sub>2</sub> bestehenden Strukturen („Zeosile“) sind daher thermisch wie chemisch sehr stabil. Das macht sie für viele industrielle Anwendungen interessant, wo es nicht nur auf die chemischen Eigenschaften einer Komponente ankommt, sondern auch auf ihre Lebensdauer.

Der Aluminiumgehalt der Zeolithe kann in der Regel zwischen 50 % (alternierende Besetzung der Tetraederzentren mit Al<sup>3+</sup> und Si<sup>4+</sup>) und 0 % variiert werden, ohne die Struktur zu verändern.<sup>[5]</sup> Das Netzwerk bekommt durch die formale Ersetzung vierwertigen Siliciums durch dreiwertiges Aluminium eine negative Ladung, die in der Regel zunächst durch Alkaliionen oder organische Kationen ausgeglichen wird. Durch Calcination entstehen saure Zentren mit hoher katalytischer Aktivität (ggf. nach vorherigem Austausch der Alkaliionen gegen H<sup>+</sup>-Ionen oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Diese katalytische Wirkung zusammen mit der thermischen und chemischen Beständigkeit der Netzwerke der Zeolite erlaubt Anwendungen bei stark erhöhten Temperaturen und unter Bedingungen, denen andere Materialien nicht standhalten.

Im Bereich der Katalyse werden die supersauren Eigenschaften und die sterische Begrenzung des Reaktionsraumes vor allen Dingen in der Petrochemie für die form- und gröÙenselektive Katalyse genutzt.<sup>[6-11]</sup> Ihre genau definierte Porenweite und -form wird für Sorptionsanwendungen mit hoher Spezifität angewendet. Das begründet auch die Anwendung dehydratisierter Zeolithe als Molekularsiebe.<sup>[12, 13]</sup> Nicht zuletzt wird die hohe Ionenaustauschfähigkeit der aluminiumreichen Zeolithe genutzt, beispielsweise zur Enthärtung von Leitungswasser in Waschmitteln und Spülmaschinen.

Die besonderen Eigenschaften der Zeolithe und verwandter Materialien beruhen also entscheidend auf der Hohlraumstruktur des Netzwerkes. Man unterscheidet je nach der Form der Hohlräume zwischen Zeolithen (mit kanalartigen Hohlräumen) und Clathralithen (käfigartige Hohlräume). Der Unterschied zwischen beiden Typen ist prinzipiell die Größe der Ringe im Netzwerk. Sind an einem Ring mindestens acht Tetraederzentren beteiligt (man spricht von einem Achter-Ringfenster oder eight-membered-ring [8mbr]), ist das Fenster im Allgemeinen groß genug, um kleine Moleküle wie Wasser oder Stickstoff ungehindert passieren zu lassen. Ein Kanal definiert sich entsprechend dadurch, dass er an keiner Stelle einen kleineren Durchmesser besitzt. Die IUPAC sieht für die Größe dieser Poren die Einteilung in Mikroporen (bis 2 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (> 50 nm) vor.<sup>[14]</sup> Entsprechend werden Materialien als mikrostrukturiert, mesostrukturiert oder makrostrukturiert bezeichnet, wenn sie anstelle einer Porosität (unbesetzte Kanäle) eine Strukturierung in entsprechender Größenordnung aufweisen (wenn sich beispielsweise die Moleküle des SDA oder funktionale Gäste in den Kanälen befinden).

Makro- bis mesoporöse Materialien stellen beispielsweise poröse Gläser<sup>[15]</sup> und Gele<sup>[16]</sup> dar. Sie besitzen eine breite Porenweitenverteilung im Bereich von 50-100 nm und wirken entsprechend der oben genannten Anwendungen deutlich weniger selektiv.

Als Materialien mit Poren im unteren mesoporösen bis mikroporösen Bereich mit 0.5 -20 nm Porenweite standen lange Zeit nur die sog. Pillared Clays zur Verfügung. Diese werden durch die Einlagerung von oligomeren Kationen in Schichtverbindungen gebildet. Dabei entstehen in den Schichtpaketen Mikroporen mit scharfer Weitenverteilung und zwischen den Schichtpaketen Mesoporen mit breiter Weitenverteilung.<sup>[17]</sup> Erst Anfang der neunziger Jahre wurden mit den M41S-Materialien, welche von Wissenschaftlern der Mobil Oil Corp. erstmals synthetisiert wurden, mesoporöse Phasen mit scharfer Porenweitenverteilung zugänglich.<sup>[18]</sup>

Während makro- und mesostrukturierte Materialien in der Regel keine kristallografisch definierten Atompositionen besitzen (wohl aber wie die M41S-Materialien

eine geordnete Anordnung der Poren aufweisen können), sind die meisten mikrostrukturierten Materialien kristallin und weisen insofern eine exakte Fernordnung auf. Damit geht verständlicherweise eine sehr scharfe Porenweitenverteilung einher.

Seit der Entdeckung der Sorptions- und Katalyseeigenschaften der Zeolithe und verwandter Materialien (*Zeotypen*) wurde in diesem Bereich der Anorganischen Chemie weltweit versucht, diese Eigenschaften zu verbessern, anzupassen und einer Anwendung zugänglich zu machen. Ein entscheidender Schritt dazu war die Entdeckung der strukturdirigierenden Eigenschaften bestimmter Moleküle.<sup>[19-25]</sup> Die Benutzung strukturdirigierender Agentien (im Folgenden SDAs oder Strukturdirektoren) ermöglicht die Darstellung von Phasen, welche ohne diesen Zusatz nicht zugänglich wären. Es ergibt sich oft für jedes Produkt ein Synthesefenster, also einen Bereich, über den die Reaktionsparameter variieren können, ohne einen Einfluss auf die Identität des Produktes zu haben, was jedoch nicht unbedingt für andere Eigenschaften, wie die Morphologie gilt.<sup>[26]</sup>

In dieser Arbeit wird ein weiterer potentieller Anwendungsbereich eine entscheidende Rolle spielen. Da die benutzten Netzwerke in der Regel eine hohe optische Transparenz bis in den UV-Bereich hinein aufweisen, wurde in den letzten Jahren intensiv die mögliche Anwendung zeotyper Materialien im Bereich der Optik und Optoelektronik diskutiert und erforscht.<sup>[27, 28]</sup> Hier sind insbesondere Anwendungen als stabile Pigmente,<sup>[29]</sup> als neue Lasermaterialien,<sup>[77]</sup> sowie für die Frequenzverdopplung von Laserlicht (*second-harmonic-generation, SHG*) zu nennen.<sup>[76]</sup> In diesem Bereich ist zum Einen das geordnete Hohlräumssystem der Zeotypen (*Wirt*) interessant, welches die eingebetteten, funktionalen Spezies (*Gäste*) streng entlang definierter kristallographischer Achsen ausrichtet.<sup>[30]</sup> Zum Anderen werden die Gäste durch die enge Einbettung in eine inerte Matrix zum Beispiel gegen photochemische Zersetzung geschützt.<sup>[71-74]</sup>

Für Anwendungen, die auf nichtlinearen optischen Eigenschaften beruhen, wie SHG-Aktivität, werden Materialien mit geringer Symmetrie, insbesondere ohne Symmetriezentrum, benötigt. Dies kann zwar auch erreicht werden durch eine Polarisierung von außen in einem elektrischen Feld (*electric field induced second harmonic generation: EFISH*).<sup>[31]</sup> Dies erfordert jedoch einen hohen experimentellen Aufwand. Eine in der Kristallstruktur vorhandene Anisotropie ist leichter auszunutzen und wird eine Anwendung deutlich einfacher machen. Neben den nichtlinearen optischen Eigenschaften hängen auch viele andere physikalische Eigenschaften (z. B. Ferroelektrizität) von dem Vorhandensein oder Fehlen einer bestimmten kristallographischen Symmetrie ab. Die Möglichkeit einer Kontrolle solcher Eigenschaften durch die Wahl der Strukturdirektoren wird in dieser Arbeit diskutiert.

Da Zeolithe thermodynamisch metastabile Phasen sind, müssen die Synthesen unter kinetischer Kontrolle verlaufen, also bei möglichst niedrigen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten. Die Synthesen folgen dann zumeist der Ostwald'schen Stufenregel, welche besagt, dass sich die thermodynamisch weniger stabilen Phasen in der Regel schneller bilden, und sich sukzessive in die thermodynamisch stabilste Phase umwandeln. Unter kinetischer Kontrolle ist somit die Darstellung und Isolierung metastabiler Produkte möglich. Thermodynamisch stabil ist in aller Regel nur eine dichte Phase wie Quarz im  $\text{SiO}_2$ -System, Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ ) im Falle der Zinophosphate oder die Tridymit- und Cristobalitanaloga im Aluminiumphosphatsystem. Dies gilt wohlgerne nicht unbedingt für die Verhältnisse in Reaktionsgemischen mit Strukturdirektoren.

Die Synthese von Zeotypen erfolgt meist in einem Sol-Gel-Prozess im Hydrothermalverfahren. Aus molekularen Vorstufen (z. B. Tetraethoxysilan und Wasser, Aluminiumisopropylat und verdünnter Phosphorsäure) wird ein – meist amorphes Synthesegel – hergestellt. Dieses enthält außerdem das strukturdirigierende Agens. Dabei kann es sich im einfachsten Falle um hydratisierte Alkali-Ionen handeln. Meist werden Amine oder Alkohole eingesetzt. Das Synthesegel wird dann im Autoklaven meist bei erhöhter Temperatur zur Kristallisation gebracht. Die angewendeten Temperaturen reichen dabei von Raumtemperatur bis zu mehr als 200 °C abhängig von der gewünschten Phase und der chemischen Natur des Netzwerkes.<sup>[32]</sup>

Um die zeotypen Materialien für optische Anwendungen zu nutzen, müssen Gäste mit optischer Funktionalität eingebracht werden. Dies kann nach der Synthese geschehen, indem durch Extraktion oder Calcination der Strukturdirektor aus dem Hohlraumsystem entfernt wird, und danach die Gäste eingelagert werden.<sup>[70]</sup> Einfacher ist es, wenn Spezies als SDAs benutzt werden können, welche bereits optische Funktionalität aufweisen.<sup>[30,33,34]</sup> Funktionalisierte Gäste können auch – ausreichende Stabilität unter Reaktionsbedingungen vorausgesetzt – während der Synthese gemeinsam mit dem SDA eingelagert werden.<sup>[33,35,69]</sup> Ein weiterer Ansatz ist die „Ship in the bottle“-Synthese, bei der organische Precursormoleküle in den leeren Zeotypen eindiffundieren und dort zur Reaktion gebracht werden. Auf diese Weise können in den Hohlräumen des Netzwerkes funktionalisierte Species mit Abmessungen erzeugt werden, die zu groß sind, um durch die Fenster des Netzwerkes zu passen.

Der Einbau funktionalisierter Spezies noch während der Synthese bietet eine Reihe von Vorteilen. Zunächst handelt es sich dann um eine Ein-Schritt-Synthese. Die Calcination des Materials, die ihrerseits wiederum die Gefahr der Einführung von Kristalldefekten<sup>[36,37]</sup> oder gar Phasenumwandlungen bergen kann, entfällt. Außerdem wird eine gleichmäßigere Verteilung des Gastes im Wirtgerüst erreicht, als bei

nachträglichen Diffusionsvorgängen, insbesondere in den für optische Anwendungen interessanten eindimensionalen Kanalsystemen, zu erreichen ist.

Da die meisten funktionalen Spezies die Bedingungen der – für die meisten Zeotypen notwendigen – klassischen Hydrothermalsynthesen nicht überstehen würden, gilt es zunächst, ein System zu finden, welches unter milderer Bedingungen zu synthetisieren ist. Hier bieten sich insbesondere Metallphosphate an. Diese können in kürzerer Zeit und bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden. Bei ihnen finden sich neben den von Zeolithen und Zeosilen bekannten Strukturen auch neuartige Verknüpfungen, die sich zudem nicht ausschließlich aus Tetraedern aufbauen müssen, was eine viel größere strukturelle Vielfalt möglich macht.<sup>[13]</sup> Andere Koordinationspolyeder findet man beispielsweise in mikrostrukturierten Alumophosphaten, Gallophosphaten und auch einigen Zinco-phosphaten, wobei natürlich jeweils nur die Metallionen eine andere als eine tetraedrische Koordination einnehmen.

In dieser Arbeit wurden Metallkomplexe, die bereits eine Funktionalität tragen, als SDAs in der Synthese von Zinco-phosphaten eingesetzt. Da die Kontrolle der Symmetrie, wie beschrieben, eine besondere Rolle für die möglichen Anwendungen solcher Hybridmaterialien spielt, wird ein spezielles Augenmerk auf die Fähigkeit zur Übertragung von Symmetrieeigenschaften gelegt werden. Die Wirt-Gast-Wechselwirkungen, welche dabei eine Rolle spielen, werden intensiv diskutiert, um Schlussfolgerungen zur Existenz und Natur einer ‚optimalen‘ SDA-Spezies zu ermöglichen. Im Zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine besondere Synthesemethode für Aluminiumphosphate weiterentwickelt, welche bereits 1999 von C. PANZ in seiner Dissertation vorgestellt wurde.<sup>[50]</sup> Diese Synthese arbeitet bei Umgebungsdruck und am Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittelgemisches. Sie eignet sich sehr gut für die Einlagerung funktionaler Gäste neben dem eigentlichen SDA während der Synthese.<sup>[35]</sup>



## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Produkte der strukturdirigierenden Synthese

Zeolithartige Netzwerkstrukturen sind inzwischen von einer ganzen Reihe von Materialien mit verschiedenen Zusammensetzungen bekannt. Deren wichtigste Klasse sind die Metallphosphate. Obwohl inzwischen auch Übergangsmetallphosphate (z. B. von  $\text{Co}^{[38]}$  oder  $\text{Fe}^{[39,40]}$ ) bekannt sind, die interessante optische, vor allen Dingen aber magnetische, Anwendungen versprechen, sind die am Besten erforschten und am weitesten verbreiteten Strukturen die Zinkphosphate und die Aluminiumphosphate, sowie in etwas geringerem Maße die Galliumphosphate.

In dieser Arbeit wurden sowohl Zinkphosphate als auch Aluminiumphosphate hergestellt. Diese beiden Gruppen von Zeotypen sind aufgrund ganz unterschiedlicher Eigenschaften für die Materialchemiker sehr interessant. Im Folgenden sollen beide Systeme kurz vorgestellt werden.

#### 2.1.1 Zinkphosphate

Zinkphosphate lassen sich bei sehr milden Bedingungen herstellen und zeigen eine enorme Strukturvielfalt, sind aber häufig nicht calcinationsstabil. Sie eignen sich daher hervorragend für Anwendungen, in denen funktionale Gäste im Gerüst geschützt und ausgerichtet werden sollen. Ihre Hohlraumstruktur kann jedoch nicht für andere Zwecke genutzt werden.

Die Stabilität der Zeolithe erklärt sich vor allen Dingen aus der hohen Si–O-Bindungsenthalpie. Sie macht diese Netzwerke zum einen chemisch sehr widerstandsfähig und zum anderen schützt sie als sehr hohe Aktivierungsbarriere vor der Umwandlung in die dichten Phasen. Die chemische Inertheit hängt auch mit der geringen Basizität der Si–O–Al bzw. Si–O–Si-Brücken zusammen. Dies führt auch dazu, dass eine Wirt-Gast-Wechselwirkung nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen und in einzelnen Fällen über schwache C–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen mit diesen Brücken stattfinden kann; Zeolithe sind dementsprechend hydrophob.<sup>[36]</sup>

Die Zn–O–P-Brücken der Zinkphosphate dagegen weisen eine recht hohe Basizität auf. Für die Darstellung dieser Netzwerke ist daher auch kein Mineralisator wie  $\text{OH}^-$  oder  $\text{F}^-$  notwendig, es genügt, die Synthese im Sauren durchzuführen, was meist bei

einem pH-Wert um 2.5 geschieht. Die Synthesetemperatur kann bei Raumtemperatur oder sogar darunter liegen.<sup>[41,42]</sup> Die Basizität der Zn–O–P-Brücken und die im Vergleich zum SiO<sub>2</sub>-System leichtere Bildung unterbrochener Netzwerke, bieten die Möglichkeit zur Wirt-Gast-Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen. Die ZnO<sub>4/2</sub>-Tetraeder akzeptieren viel eher als SiO<sub>4/2</sub>-Tetraeder Verzerrungen ihrer Geometrie, das Zink kann sogar andere Koordinationszahlen annehmen. Schließlich können sich auch Zn–O–Zn-Verknüpfungen bilden, womit das Netzwerk die Möglichkeit hat, Ringe mit ungerader Anzahl an Tetraedern zu bilden. Zincophosphate sind entsprechend anpassungsfähiger als SiO<sub>2</sub> und weisen ganz allgemein stärkere Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf.

Nicht nur sind Zincophosphate daher als Modellsysteme interessant, an denen neue, milde Synthesetechniken getestet werden können.<sup>[43,47]</sup> Sie bieten sich auch an, empfindliche, funktionale Gäste einzuschließen, da sie bei so milden Bedingungen herzustellen sind. Zincophosphate eignen sich auch als Modellsysteme für das Verständnis der Wirt-Gast-Wechselwirkungen, da das Wirtssystem schon auf geringste Änderungen des Gastes reagieren kann. Darüber hinaus können diese Wechselwirkungen dazu benutzt werden, bestimmte strukturelle Eigenschaften des Netzwerkes durch die Wahl des Strukturdirektors einzustellen.

Wie auch im Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Zincophosphate deutlich werden wird (Kapitel 4.1 und 4.3), entstehen die besonderen Topologien der Zincophosphate aus einem Zusammenspiel zwischen den starken Wechselwirkungen der NH-Protonen der SDAs mit dem Netzwerk sowie der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Netzwerk und den aliphatischen Bereichen der Strukturdirigenten. Es ist daher von besonderem Interesse zu vergleichen, in welcher Weise sich der Einbau verschiedener SDAs in Zincophosphate oder andere Zeotypen unterscheidet.

Einige qualitative Überlegungen von LIEBAU für das SiO<sub>2</sub>- bzw. Aluminiumsilicat-System<sup>[48]</sup> besagen, dass ein guter Strukturdirektor folgende Eigenschaften besitzen sollte:

- eine möglichst große Steifheit bzw. konformative Stabilität
- eine hohe Polarisierbarkeit bzw. Basizität
- eine ausreichende Stabilität unter Reaktionsbedingungen (zumindest für die Reaktionsdauer)
- eine hinreichende Löslichkeit im Reaktionsmedium (zumindest bei Reaktionstemperatur)

Nach den Arbeiten von LIEBAU,<sup>[48]</sup> GIES und MARLER<sup>[32]</sup> formulierte DAVIS 1994 einen Zusammenhang zwischen der Form der Poren und der Form des benutzten Strukturdirektors.<sup>[49]</sup> Demnach sollten Strukturdirektoren mit linearer Form (z. B. kettenförmige Amine) eindimensionale Kanalstrukturen, verzweigte Amine dreidimensionale (verzweigte) Kanalstrukturen und sphärische Strukturdirektoren Käfigstrukturen (Clathralithe bzw. Clathrasile) dirigieren. Für die SiO<sub>2</sub>- und Alumosilicatstrukturen ist dies sicherlich eine gute Näherung, da hier die Wechselwirkungen mit dem kondensierten Gerüst hauptsächlich auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhen. Aus diesem Grunde ist der Strukturdirektor häufig in den Hohlräumen fehlgeordnet und es ergeben sich Kanäle und Käfige mit deutlich höherer Symmetrie als sie der Strukturdirektor besitzt.

Im Zincophosphatsystem wird eher der umgekehrte Fall beobachtet, in dem das Zincophosphat als Hybridmaterial aus Zinkphosphat und Strukturdirektor eine geringere Symmetrie aufweist als der freie Strukturdirektor. Dies wurde auch bei den in dieser Arbeit hergestellten Strukturen festgestellt. Es ist eine Folge der gegenseitigen Anpassung zwischen Wirt und Gast. Dabei verringert der Gast durch konformative Fixierung oder Verzerrung seine Symmetrie und wird in diesem Zustand vom Netzwerk eingeschlossen. Sollen nun durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen Symmetrieeigenschaften des Strukturdirektors auf das Hybridmaterial übertragen werden, wird insbesondere die konformative Stabilität des Strukturdirektors entscheidend.

In diesem Sinne haben sich Metallaminkomplexe als ausgesprochen vielversprechende Strukturdirektoren erwiesen.<sup>[33, 50-60]</sup> Diese besitzen mit den NH-Protonen eine sterisch festgelegte Wasserstoffdonorfunktion und sind konformativ meistens stark eingeschränkt. Aminkomplexe des Cobalt (III), wie auch des Iridium(III)<sup>[59]</sup> sind ausgesprochen stabil gegen Hydrolyse und manche überstehen sogar die drastischen Bedingungen einer Zeosilsynthese.<sup>[60]</sup>

Darüber hinaus können Metallkomplexe über die Wahl geeigneter Liganden in ihrer Geometrie gezielt eingestellt werden. Dazu gehört auch, dass über die Punktgruppensymmetrie, welche der Komplex besitzt, entschieden werden kann. Die gute Wirt-Gast-Anpassung in den Zincophosphaten führt dazu, dass diese Eigenschaften mit recht hoher Wahrscheinlichkeit auf die Punktgruppensymmetrie des Hybridmaterials übertragen werden. Die Raumgruppensymmetrie wird damit mittelbar durch die Wahl des Strukturdirektors entschieden.

Diese faszinierende Möglichkeit könnte für Anwendungen hochinteressant sein. Interessante Eigenschaften wie SHG, Piezoelektrizität, Ferroelektrizität hängen von der Punktgruppensymmetrie einer Substanz ab. Die gezielte Einstellung dieser Eigen-

schaften bei gleichzeitigem Einbringen einer bestimmten – beispielsweise optischen oder magnetischen – Funktionalität könnte ganz neue Anwendungen in Optoelektronik, Sensorik oder Datenspeicherung erlauben.<sup>[61-63]</sup>

Dass das Konzept der Symmetrieübertragung funktioniert, lässt sich gut an der Reihe von Strukturen nachvollziehen, die von C. PANZ<sup>[50]</sup> hergestellt wurden. Diese Strukturen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die farblich hervorgehobenen Symmetrieelemente werden jeweils vom Komplex auf das Zincophosphat übertragen. Die Komplexe liegen in den Zincophosphatstrukturen jeweils auf diesen Symmetrieelementen, die Symmetrie ist also jeweils auch direkt mit dem Komplex in Verbindung zu bringen und würde ohne diesen sicherlich nicht zustande kommen.

Besonders interessant ist der Fall des LMU-5. Der eingesetzte Komplex besitzt die Punktgruppe  $C_2$ , weist also nur eine zweizählige Drehachse auf, ist damit chiral und führt zu einem Zincophosphat der Raumgruppe  $Fdd2$ , welches zwar nicht chiral ist (da das Racemat des Komplexes eingesetzt wird), jedoch ebenfalls kein Symmetriezentrum besitzt. Tatsächlich konnte an LMU-5 ein starker SHG-Effekt gemessen werden. Ein anderes Beispiel ist das LMU-6, für das ebenfalls das Racemat eines chiralen Komplexes eingesetzt wird. Die zweizählige Drehachse wird auch hier auf das Zincophosphat übertragen. In der Struktur wird der Komplex in enantiomerenreinen Schichten eingebaut. Der Einsatz chiraler Komplexe sollte also zu einem chiralen Produkt führen, wie dies auch an einem Galliumphosphat<sup>[55]</sup> sowie einem Aluminiumphosphat<sup>[57]</sup> bereits gezeigt werden konnte.

Die Benennung der Produkte folgt einer in der Zeolithchemie verbreiteten Konvention, nach der die Phasen mit den Anfangsbuchstaben der Labore, in denen sie entdeckt wurden, versehen und durchnummeriert werden. So steht UTD-1 für die erste Zeolithstruktur aus der *University of Texas in Dallas*. Entsprechend werden die in dieser Arbeit hergestellten Produkte mit UH für Universität Hannover bezeichnet. UH-1 wurde im Rahmen einer Diplomarbeit<sup>[88]</sup> hergestellt und wird im Allgemeinen Teil kurz beschrieben. UH-2 ist ein Zincophosphat mit dem  $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ -Komplex (*tacn*: Triazacyclononan), konnte bislang jedoch nicht strukturell aufgeklärt werden.<sup>[88]</sup> UH-6 wurde von Stefan Klingelhöfer im Rahmen seiner Dissertation hergestellt und ist ein Zincophosphat mit dem  $[\text{Co}(\text{diAmHsar})]^{5+}$ -Komplex (*diAmHsar*: Diammonium-Sarcophagin).<sup>[89]</sup>

Die Synthese der in dieser Arbeit hergestellten Zincophosphate UH-3, UH-4, UH-5 und UH-7 wird in Kapitel 3.2 beschrieben. In Kapitel 4.1 werden ihre Strukturen eingehend beschrieben und analysiert. Der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Produktidentität wird in Kapitel 4.2 beschrieben.

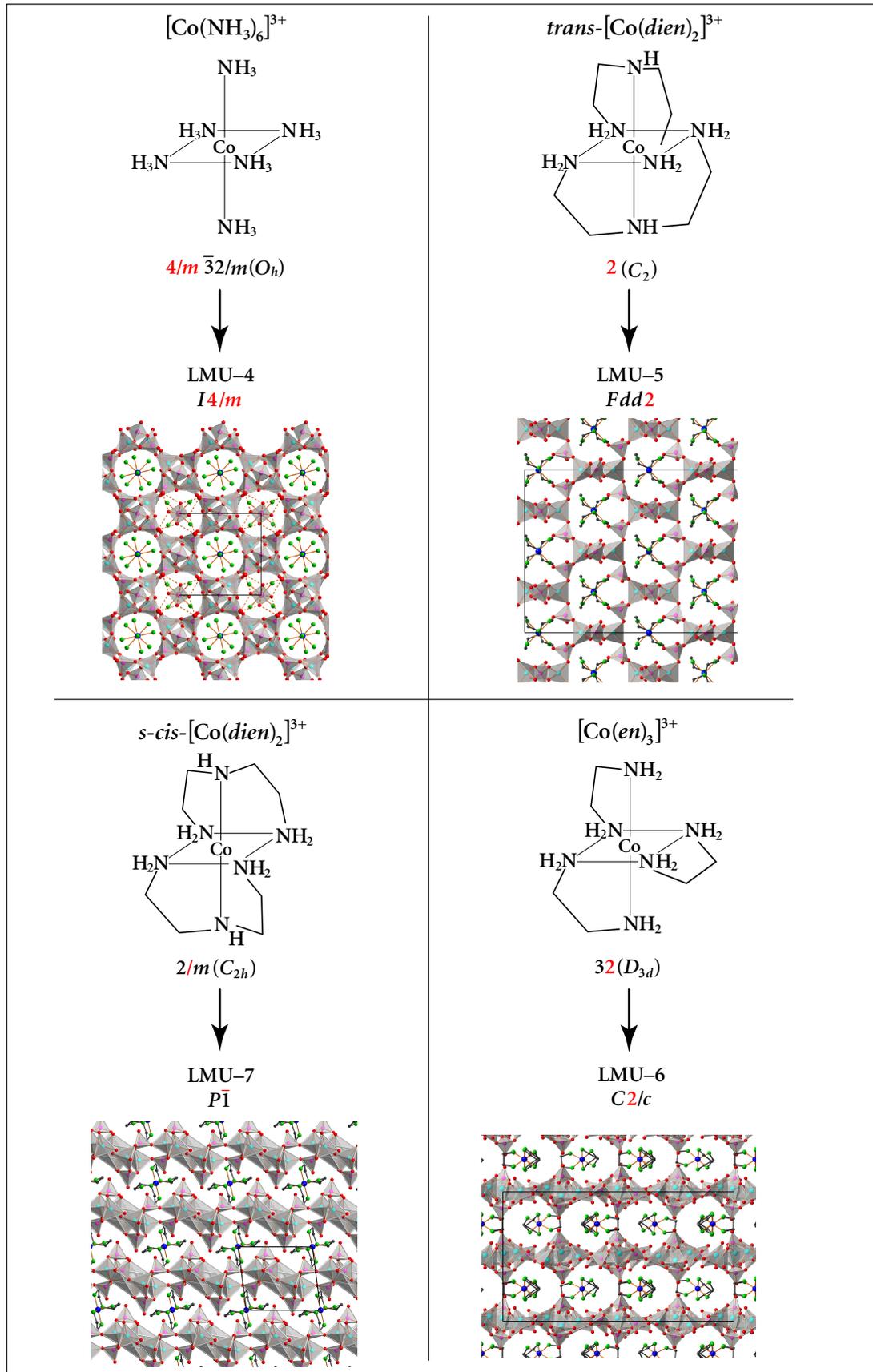


Abbildung 1: Die strukturdirigierende Wirkung von Cobaltaminkomplexen in der Synthese von Zincophosphaten.

Oben ist der jeweils eingesetzte Komplex skizziert, unten die damit dirigierte Struktur. Es sind jeweils die Symmetrien der Komplexe und der Zincophosphate angegeben; übertragene Symmetrieelemente sind in rot hervorgehoben (die Punktgruppe  $2/m$  besitzt implizit ein Symmetriezentrum).

## 2.1.2 Aluminiumphosphate

Die Tatsache, dass zeolithartige Strukturen auf der Basis von Aluminiumphosphaten aufgebaut werden können, wurde 1982 zuerst von FLANIGEN und Mitarbeitern von der Union Carbide Company entdeckt.<sup>[64]</sup> Die Phase  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  wurde bald zur wohl am häufigsten hergestellten Aluminiumphosphatphase, da sie viele Eigenschaften aufweist, die sie als eine Modellsubstanz für Synthesen und Anwendungen von Zeotypen prädestiniert. In der Struktur des  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  liegen hexagonal angeordnete, eindimensionale Zwölferring-Kanäle in der kristallografischen  $c$ -Richtung (vergl. Abbildung 2).

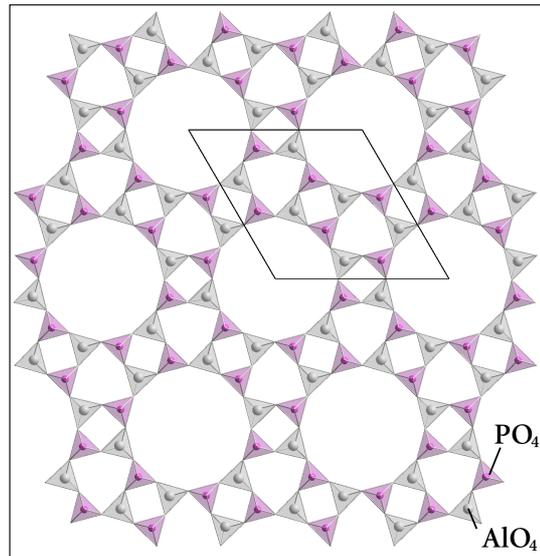


Abbildung 2: Das Porensystem des  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  entlang  $c$  betrachtet.

Manche Aluminiumphosphate zeigen eine ähnlich gute thermische Stabilität wie die Zeolithe und sind damit calcinationsstabil. Im Gegensatz zu Zeolithen sind Aluminiumphosphate jedoch in deutlich kürzerer Zeit bei mildereren Bedingungen zu synthetisieren, was sie besonders interessant macht, um an ihnen exemplarisch das Kristallisationsverhalten zu untersuchen.<sup>[65]</sup> Die ausgesprochen rasche Kristallisation führt in der Regel zu sehr kleinen, aber regelmäßigen hexagonalen Kristallen, die sich hervorragend als Grundlage für neuartige Materialien eignen.<sup>[66]</sup> Da die Aluminiumphosphate zudem bis in den UV-Bereich hinein optisch transparent sind, sind sie besonders für optische Anwendungen interessant.<sup>[33, 67-70]</sup>

Von besonderem Interesse ist dabei das eindimensionale Porensystem, welches nicht nur dazu dient, die Gäste aufzunehmen, vor physikalischen und chemischen Einflüssen zu schützen,<sup>[67, 71-74]</sup> und zu fixieren, sondern diese auch streng entlang der Kanäle anzuordnen.<sup>[75]</sup> Dadurch können Materialien mit interessanten optischen Eigenschaften resultieren, wie zum Beispiel SHG-Aktivität,<sup>[76]</sup> Laseraktivität<sup>[65, 77]</sup> oder sogar die Schaltbarkeit optischer Eigenschaften.<sup>[78]</sup> Eine ganze Reihe von Arbeitsgruppen beschäftigen sich daher mit dem Einbau funktionaler Gäste in  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

Schon bald nach ihrer Entdeckung erschienen mehrere Arbeiten, in denen die Autoren alternative Darstellungsweisen für Aluminiumphosphate und andere Zeotypen vorstellten, die von den klassischen hydrothermalen Synthesen im Auto-

klaven abwichen; darunter auch solche, bei denen nicht Wasser als Solvens benutzt wurde, sondern teils hochsiedende organische Lösungsmittel wie Propanol, Ethylenglycol, Triethylenglycol oder gar das strukturdirigierende Amin selbst.<sup>[79, 80]</sup> Huo und Xu<sup>[81]</sup> synthetisierten den  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (wie auch die Phasen  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-21}$ ) erstmals in Ethylenglycol als Solvens in einer klassischen Solvothermal-synthese.

Als problematisch kann sich bei den Aluminiumphosphaten ihre im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  deutlich höhere Reaktivität erweisen. Die Al–O–P-Brücken sind bei weitem nicht so stabil wie Si–O–Si-Brücken und werden unter hydrothermalen Bedingungen schnell hydrolysiert. Dies führt zu einer sehr schnellen Produktbildung, kann aber bei zu langen Reaktionszeiten oder zu hohen Temperaturen (auch lokal) ebenso schnell zur Bildung thermodynamisch stabilerer, dichter Phasen führen.<sup>[65]</sup> Dem kann durch kürzere Reaktionszeiten vorgebeugt werden. Um die dazu notwendigen Aufheizraten zu erreichen, sind insbesondere in der Aluminiumphosphatsynthese Mikrowellen-Techniken weit verbreitet.<sup>[65, 82-84]</sup>

Mikrowellenöfen bergen jedoch durch ein inhomogenes Feld oft das Risiko der Bildung von „Hot-Spots“, in denen folglich die Synthesetemperatur lokal deutlich überschritten werden kann, was zu einer erhöhten Gefahr der Bildung unerwünschter Nebenphasen führt. Außerdem ist es bei größeren Ansätzen technisch sehr schwierig die Mikrowellenenergie gleichmäßig im Reaktionsmedium zu dissipieren, da das Reaktionsmedium für Mikrowellen nicht transparent ist und der größte Teil der Energie somit in den exponierten Bereichen absorbiert wird. Entsprechend schwierig ist es, reproduzierbar die Synthesetemperatur einzustellen und die korrekte Temperatur zu messen.

In einer etwas unkonventionellen Synthese treiben Huo und Xu das Prinzip kurzer Synthesenzeiten und schneller Aufheizraten auf die Spitze, indem sie ein Synthesegel für wenige Minuten in einer offenen Synthese auf 600 °C erhitzen (der Temperatur, bei der das Produkt für gewöhnlich calciniert wird).<sup>[85]</sup>

C. PANZ entwickelte eine ähnlich schnelle, mildere Synthese in einem offenen System, die ebenfalls Ethylenglycol als hochsiedendes organisches Lösungsmittel verwendet.<sup>[50]</sup> Diese Synthese wird in Kapitel 2.4 genauer beschrieben und diskutiert. In dieser Arbeit wurde die von PANZ vorgestellte Syntheseprozedur aufgegriffen und im Hinblick auf eine bessere Reproduzierbarkeit weiterentwickelt. Die hier eingeführten Änderungen werden in Kapitel 5.1 erläutert.

## 2.2 Konformationsisomerie und Nomenklatur von Metallkomplexen

In dieser Arbeit wird die Konformation der als SDAs eingesetzten Komplexe eine wichtige Rolle spielen. Für die Bezeichnung der einzelnen Konformere wird die Nomenklatur benutzt, welche von der IUPAC vorgeschlagen wurde<sup>[107]</sup> und auf Vorschläge von PIPER<sup>[108]</sup> und LIEHR<sup>[109]</sup> zurückgeht. Für die Bestimmung des optischen Enantiomers eines oktaedrischen Komplexes mit drei zweizähligen Liganden wird zunächst die Anordnung der „Zähne“ derselben betrachtet. In Abbildung 3 oben ist dies schematisch gezeigt. Die drei zweizähligen Liganden definieren eine Helix. Die Drehrichtung dieser Helix wird mit den griechischen Buchstaben  $\Delta$  (rechts, entsprechend dem Gang einer normalen Schraube) bzw.  $\Lambda$  (links) bezeichnet.

Neben dieser optischen Enantiomerie weisen einige der in dieser Arbeit verwendeten Komplexe noch eine interessante Konformationsisomerie auf. Diese resultiert aus der unterschiedlichen Stellung der Ethylenbrücken im Komplex (Abbildung 3 unten). Hier definieren die Verbindungsachse zwischen den beiden „Zähnen“ des Liganden an den Ecken des Oktaeders sowie deren chemische Verbindung, häufig eine Ethylenbrücke, ebenfalls eine Helix. Diese Verdrehung des Liganden gegen die Oktaederkante, die er besetzt, wird mit kleinen griechischen Indizes  $\delta$  bzw.  $\lambda$  gekennzeichnet.

Ein Komplex mit der Konformation  $\Delta\lambda\lambda$  ist daher ein Komplex, dessen Liganden eine rechtsgängige Helix definieren, wobei die Liganden in sich linksgängig verdreht sind.

Jedes optische Isomer des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (*en*: ethylendiamin bzw. 1,2-Ethandiamin) kann somit in vier Konformeren auftreten. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch die räumliche Lage der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen, da mit den Ethylenbrücken auch die Stickstoffatome mit ihren Wasserstoffatomen gedreht werden. Da diese Wasserstoffatome starke Wechselwirkungen mit der Matrix eingehen, sind diese konformativen Feinheiten sehr wichtig für die Wirt-Gast-Beziehungen.

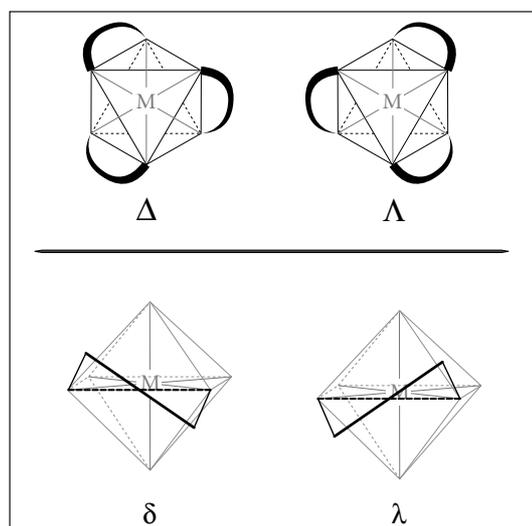


Abbildung 3: Zur Nomenklatur der Konformere eines Komplexes mit drei zweizähligen Liganden.

Die Konformere  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$  und  $\Delta_{\delta\delta\delta}$  sowie deren optische Enantiomere besitzen mit  $D_{3d}$  (32) die höchste Symmetrie. Die beiden Konformere  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$  und  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$  sowie deren Enantiomere verlieren selbstverständlich die dreizählige Drehachse sowie zwei der zweizähligen Achsen. Es bleibt die Symmetrie  $C_2$  (2), wobei die zweizählige Drehachse vom Zentralatom kommend, zwischen den Kohlenstoffatomen durch den gegen die anderen verdrehten Liganden stößt. Das  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformer wurde bislang nicht in Zinophosphaten gefunden.

Die verschiedenen Konformere sind aufgrund der nicht bindenden Wechselwirkungen der Liganden untereinander nicht energetisch äquivalent. COREY und BAILAR<sup>[110]</sup> kamen durch eine Potentialrechnung zu dem Schluss, dass die  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation (bzw. das optische Isomer  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ ) als die stabilste Konformation anzusehen ist. Eine Verdrehung der Liganden gegeneinander entsprechend:  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$ ,  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$  oder  $\Delta_{\delta\delta\delta}$  ist energetisch ungünstig, da sich dann die Wasserstoffatome der Liganden teilweise zu nah kommen, wobei die potentielle Energie in dieser Reihe zunimmt. Die gemischten Konformere des Komplexes sind allerdings statistisch bevorzugt, da es jeweils drei Möglichkeiten gibt, eine entsprechend Konformation zu erreichen.<sup>[111]</sup>

In einer jüngst veröffentlichten Rechnung nach der Dichte-Funktional-Theorie kommen FREEDMAN et al. interessanterweise für die Gasphase auf die umgekehrte Reihenfolge.<sup>[112]</sup> Die Autoren bestimmten außerdem den Einfluss von Gegenanionen wie Chlorid und Sulfat. Demnach nimmt an einem  $\Lambda$ -Komplex – durch die Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Anion (wie auch dem Solvens) – die Stabilität der  $\delta$ -Konformation in Lösung zu und steigt mit dem Chlorid-Gehalt. Demnach würde man bei hoher Chloridkonzentration eher das  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Konformer finden, in verdünnter Lösung jedoch das (nach der DFT-Rechnung stabilere)  $\Lambda_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformer. Entsprechendes gilt selbstverständlich für das jeweilige  $\Delta$ -Enantiomer. Die gemischten Konformere liegen energetisch entsprechend dazwischen.

Die Energiebarrieren sind relativ gering und der Wechsel der Konformation erfolgt entsprechend schnell, es handelt sich also um ein sehr dynamisches Gleichgewicht.<sup>[112]</sup> Die Anwendung auf die hier betrachteten Systeme muss entsprechend mit Vorsicht geschehen.

## 2.3 Möglichkeiten zur erweiterten Strukturaufklärung

### 2.3.1 Die Bindungsvaleanz

Die in dieser Arbeit betrachteten Systeme zeichnen sich durch geringe Symmetrie und teilweise recht große Elementarzellen aus. Daraus resultiert bei der Einkristallstrukturlösung eine sehr große Zahl von Parametern. Ein Wasserstoffatom besitzt mit seinem einzelnen, über die Länge der Bindung verteilten Elektron nur einen schwachen Streuquerschnitt für Röntgenstrahlung. In der Einkristallanalyse lassen sie sich daher nur schwer und mit großem Fehler nachweisen. Die dabei erhaltenen Bindungslängen sind dabei in der Regel zu kurz, da das Maximum der Elektronendichte nicht mit dem Aufenthaltsort des Kernes übereinstimmt. Bei einer größeren Zahl an Parametern und zunehmender Größe der Elementarzelle, wird die verlässliche Lokalisierung zunehmend schwieriger bis unmöglich. Wasserstoffbrückenbindungen spielen jedoch in den hier betrachteten Zincophosphatstrukturen eine besonders große Rolle. Es ist daher für ihre Diskussion unerlässlich, eine fundierte Aussage über Aufenthaltsorte und insbesondere auch die Besetzungsfaktoren der Wasserstoffatome in der Struktur machen zu können.

Um die Verteilung dieser Wasserstoffatome möglichst korrekt zu beschreiben, bietet sich zunächst eine Bindungsvaleanzrechnung nach BROWN und ALTERMATT an.<sup>[90-93]</sup> Die Valenzen von Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen wurden dabei nach einer neueren Formel nach MOHRI<sup>[94]</sup> gerechnet. Die benutzten Formel nach BROWN und ALTERMATT ist:

$$S = e^{\left[\frac{(r_0 - r)}{B}\right]} \quad [1]$$

Die Konstante  $r_0$  bezeichnet in dieser Formel die Referenzbindungslänge, ein Wert, der aus vielen Einkristallstrukturen gemittelt wurde. Der Wert des Skalierungsfaktors  $B$  ist auf  $0.37 \text{ \AA}$  festgelegt. Somit geht als einzige Variable die Bindungslänge bzw. der Atomabstand  $r$  in die Berechnung ein. Die benutzten Werte für  $r_0$  sind: für  $P^{5+} - O^{2-}$ :  $r_0 = 1.617 \text{ \AA}$  und für  $Zn^{2+} - O^{2-}$ :  $r_0 = 1.704 \text{ \AA}$ .<sup>[92]</sup> Für Wasserstoffbrückenbindungen ist die Ermittlung einer korrekten Bindungsvaleanz schwieriger, da es sich dabei um sehr langreichweitige Wechselwirkungen handelt. In diesem Fall ist  $r$  deutlich größer als  $r_0$ , was zu kleine Werte für  $S$  liefert. FUMIHIITO MOHRI stellte im Jahre 2000 eine erweiterte Formel vor:

$$S = s_0 \cdot \frac{(r_0 - \lambda)^3}{(r - \lambda)^3} \quad [2]$$

In dieser Formel ist  $s_0$  die Referenzbindungsvalenz für das entsprechende System. Für die O–H-Bindung ist  $s_0 = 1$ , kann also vernachlässigt werden;  $r_0$  ist wiederum die Referenzbindungslänge (für die O–H Bindung ist  $r_0 = 0.97 \text{ \AA}$ ) und  $r$  der Atomabstand. Der Parameter  $\lambda$  beträgt für das O–H-System  $0.09 \text{ \AA}$ .

Prinzipiell zeigt die Bindungsvaleanz  $S$  auf, inwiefern die Bindungslänge von der Referenzbindung abweicht. Als Referenzwerte wurden dazu Element-Element Abstände aus einer großen Anzahl anorganischer Verbindungen gemittelt. Das Ergebnis sollte, wenn alle Bindungen berücksichtigt wurden, der Valenz des Atoms entsprechen, also für für Phosphat-Phosphoratom fünf, für die  $Zn^{2+}$  sowie die  $O^{2-}$  Ionen zwei und für Wasserstoffatome eins. Die Tatsache, dass die chemische Natur der Bindung, sterische Spannungen und Bindungswinkel nicht berücksichtigt werden, sowie die Mittelung über die verschiedensten anorganischen Strukturen – darunter auch salzartige Ionenverbindungen – lässt die Anwendung bei kovalent gebundenen Festkörpern zunächst fraglich erscheinen. Die Ergebnisse, welche für die hier betrachteten Systeme erhalten werden, sind jedoch in sich konsistent und entsprechen den Erwartungswerten. Erfahrungsgemäß streuen die Werte für  $S$  allerdings um etwa 10 % um den Erwartungswert.

Da in den meisten Strukturanalysen der Abstand O–H festgehalten wird, kann eine Bindungsvaleanzanalyse selbstverständlich nicht für die Wasserstoffatome selbst erfolgen (wohl aber für die Wasserstoffbrückenbindungen). Es lassen sich aber mit großer Sicherheit jene Sauerstoffatome ermitteln, welche ohne die Wasserstoffatome noch keine vollständige Valenz aufweisen und insofern noch solche tragen müssen. Strukturelle Überlegungen allgemeiner Art ergänzen diese Methode. Beispielsweise ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Sauerstoffatomen häufig mit je einer halb besetzten Wasserstoffposition an beiden Sauerstoffatomen zu beschreiben.

### 2.3.2 Betrachtung der Restelektronendichteverteilung

In einigen Zincophosphatstrukturen treten sehr kurze Abstände zwischen Sauerstoffatomen von verschiedenen Phosphatgruppen auf. Es liegt dann zunächst nahe, dort Wasserstoffbrückenbindungen zu vermuten. Allerdings wären die O–O–Abstände solcher Wasserstoffbrückenbindungen teilweise sehr kurz. Sie entsprächen damit sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen. In solche Fällen muss geprüft werden, ob ein solcher kurzer Abstand zwischen den Sauerstoffatomen tatsächlich eine bindende Wechselwirkung darstellt, oder ob es sich nur um einen sterischen Effekt handelt.

Bei der Einkristallstrukturanalyse wird die Restelektronendichte  $F_o - F_c$  berechnet, das heißt, die aus den bekannten Atompositionen berechnete Elektronendichte  $F_c$  wird von der durch Fouriersynthese erhaltenen Elektronendichte  $F_o$  abgezogen. Diese Restelektronendichte weist unter anderem dort Maxima auf, wo sich noch nicht erkannte Atompositionen befinden. Wenn alle relevanten Positionen erkannt

wurden, sollten die restlichen Maxima nicht mehr signifikant sein und im Betrag den Minima entsprechen.

Im Falle von Wasserstoffatomen, insbesondere bei nur teilweiser Besetzung, ist die Restelektronendichte meistens in der Größenordnung des Grundrauschens; eventuell vorhandene Maxima sind dann nicht signifikant. Auch die Verfeinerung von Bindungslängen und Besetzungsfaktoren verbietet sich dann naturgemäß. Bei normalen Strukturösungen werden in aller Regel nur die Maxima der Elektronendichteverteilung in Form einer Peakliste ausgegeben. Diese Methode ist zwar für Strukturen mit schwereren Elementen sehr zeitsparend und sinnvoll, vernachlässigt aber, durch die Reduktion eines Elektronendichtemaximums auf die Koordinaten seines Zentrums, einen Teil der Daten. Bei schweren Elementen gehen nur sekundäre Informationen wie die Lage freier Elektronenpaare oder Bindungselektronen verloren, welche für die Strukturösung selbst wenig Bedeutung haben.

Für das hier skizzierte Problem reicht es nicht, Wasserstoffatome den gefundenen Maxima zuzuordnen und in der Verfeinerung standardisierten, geometrischen Beschränkungen zu unterwerfen. Um über die Signifikanz einer mutmaßlichen Wasserstoffposition urteilen zu können, sollte die Restelektronendichte als Ganzes betrachtet werden. Die relative Lage, Form und Ausdehnung von Bereichen höherer Elektronendichte lassen dann eine viel sicherere Aussage zu. Auch kann bei starken Wasserstoffbrückenbindungen unter Berücksichtigung der bekannten Atompositionen die Elektronendichte der Brückenbindung im Grundrauschen erkannt werden. Im Umkehrschluss muss eine mutmaßliche Wasserstoffbrückenbindung selbstverständlich auch einen Beitrag zur Restelektronendichte leisten.

Die in dieser Arbeit erstellten Elektronendichtekarten wurden mit dem Programm ShelXL von G. M. SHELDRIK<sup>[95,96]</sup> und dem Programmpaket WinGX32 von L. J. FARRUGIA<sup>[97]</sup> berechnet und mit dem Programm Igor Pro<sup>™</sup> der Firma Wavemetrics aufbereitet und präsentiert.

### 2.3.3 Kontakthistogramme

In den in dieser Arbeit betrachteten System gibt es sehr starke Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast. Hier wird auch gezeigt, dass diese Wechselwirkungen sehr spezifisch sind. Es soll gezeigt werden, dass das Zusammenspiel der sehr anpassungsfähigen und -willigen Zinophosphatmatrix mit den SDA-Komplexen viel eindeutiger ist als es die Wechselwirkungen in normalen Zeotypen sind, wie beispielsweise zwischen Amininen als SDAs in silicatischen Wirtnetzwerken. Darüber hinaus soll gezeigt werden, dass die spezifischen Wechselwirkungen maßgeblich von Wasser-

stoffbrückenbindungen bestimmt werden und diese zur Übertragung struktureller Eigenschaften vom Gast wie der Symmetrie auf das Composit führen. Diese Aussagen müssen belegt werden. Es muss daher auch eine Möglichkeit gefunden werden, die Wechselwirkungen in diesen unterschiedlichen Systemen miteinander zu vergleichen und zu beurteilen. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen und der sehr unterschiedlichen Eigenschaften der betrachteten Systeme, kann dies nur mit statistischen Verfahren erfolgen. Die Datenbasis dafür liefert die Einkristallanalyse oder das Ergebnis eines energieminimierenden Molecular-Modelling-Experiments.

### 2.3.3.1 Distanzplots und Distanzhistogramme

Um die Wechselwirkung des SDA mit dem Netzwerk sichtbar zu machen, wurde eine Darstellung der van-der-Waals-Oberfläche des SDAs gewählt, auf der farbcodiert der Abstand des jeweiligen Punktes von der van-der-Waals-Oberfläche des Netzwerkes wiedergegeben ist. Um Verwechslungen zu vermeiden wird im Folgenden der seltener benutzte Begriff Distanz verwendet, wenn die Abstände der van-der-Waals-Oberflächen gemeint ist. Eine solche Darstellung ist in Abbildung 4

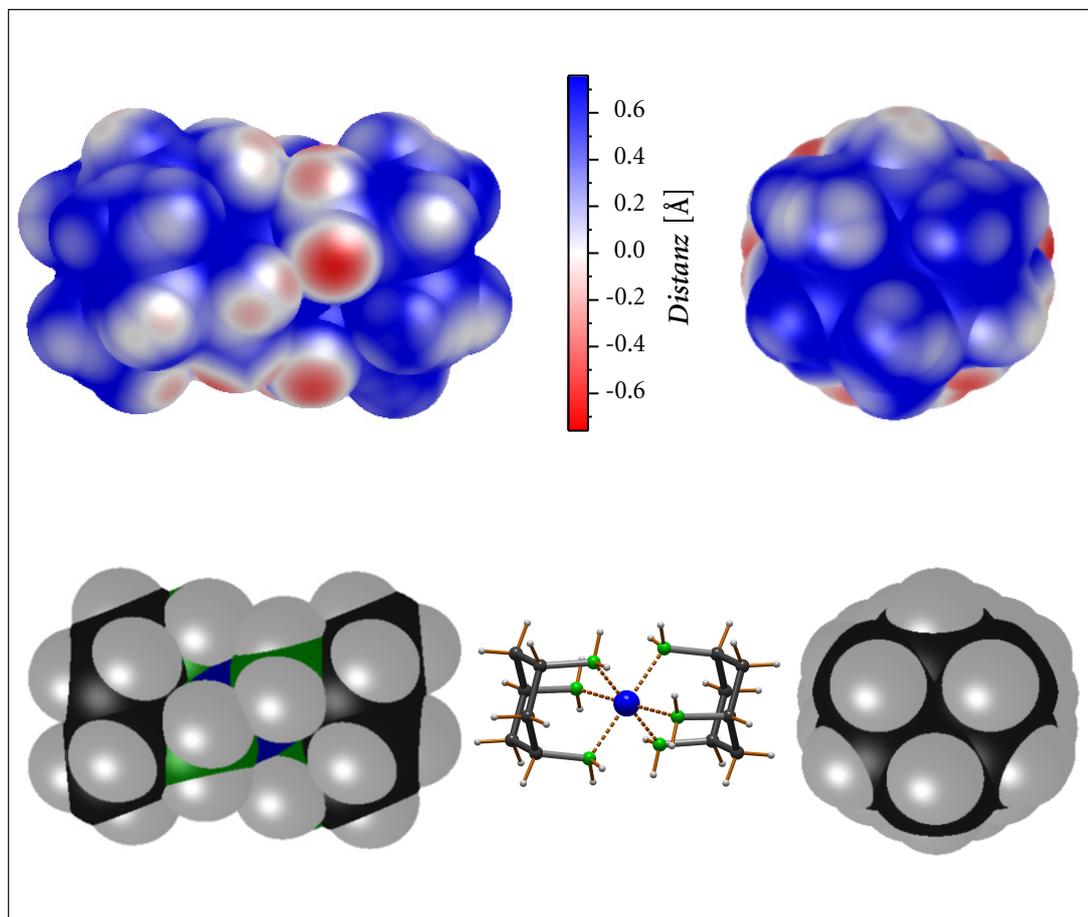


Abbildung 4: Distanzplot des  $[\text{Co}(\text{tach})_2]^{3+}$ -Komplexes im UH-1.  
 Oben: Distanzplot, unten: van-der-Waals-Oberfläche des Komplexes,  
 unten Mitte: Kugel-Stab-Modell des Komplexes

für das UH-1,  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{15})_2][\text{Zn}_5\text{H}_5(\text{PO}_4)_6] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wiedergegeben. Dieses Zinco-phosphat wurde im Rahmen einer Diplomarbeit<sup>[88]</sup> mit dem Bis-triaminocyclohexan-Cobalt(III)-Komplex ( $[\text{Co}(\text{tach})_2]^{3+}$ ) als SDA hergestellt.

Ein Vergleich des Distanzplots mit dem Kalottenmodell zeigt deutlich kürzere Distanzen der Protonen an den Stickstoffatomen (im Weiteren NH-Atome) vom Netzwerk als der Wasserstoffatome des aliphatischen  $\text{C}_6$ -Ringes (CH-Atome). Dieser Umstand ist in Anbetracht der Wasserstoffbrückenbindungen, die von den NH-Atomen zum Netzwerk ausgebildet werden, auch zu erwarten. Eine genauere Analyse der obigen Abbildung zeigt aber darüber hinaus, dass es der anorganischen Matrix gelingt, eine relativ große Distanz zu den aliphatischen Bereichen zu halten und dennoch eine starke Wechselwirkung mit den NH-Protonen der Liganden einzugehen. In der Struktur wird dies durch ein Fenster im Netzwerk realisiert, in welches der aliphatische Ring hineinragt.

Um stärker quantitative Aussagen zu erhalten ist es angebracht, Histogramme zu erstellen und diese miteinander zu vergleichen. Es sollte sich dann für die NH-Protonen eine Bevorzugung kürzerer Distanzen zum Netzwerk erkennen lassen. Da die van-der-Waals-Oberfläche im Wesentlichen durch die Wasserstoffatome bestimmt wird (siehe Abb. 5), ist hingegen zunächst nicht zu erwarten, dass die Distanzhistogramme für die Stickstoff- sowie die Kohlenstoffatome sich deutlich unterscheiden, da sie zumeist „in zweiter Reihe stehen“.

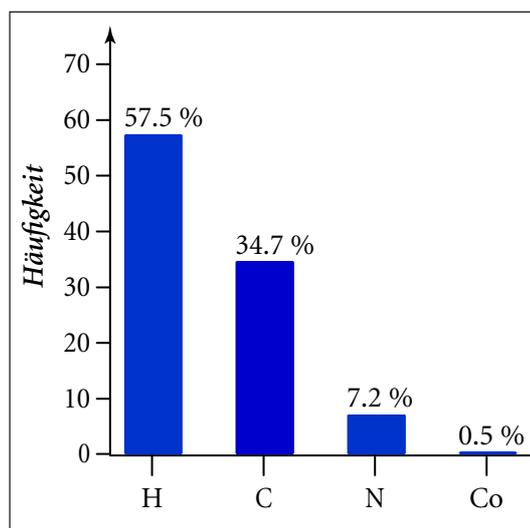


Abbildung 5: Anteil der verschiedenen Elemente an der van-der-Waals-Oberfläche des  $[\text{Co}(\text{tach})_2]^{3+}$ -Komplexes im UH-1.

Das Erstellen dieser Histogramme ist nicht trivial, da nicht nur die jeweils kürzesten Abstände berücksichtigt werden sollen, sondern auch die Nachbarn die etwas weiter entfernt stehen. Nur so werden auch alle Hohlräume zwischen Wirt und Gast erfasst, was eine Einordnung der strukturellen Anpassung der Wirtstruktur an die Form des Gastes ermöglicht. Im Falle von reinen van-der-Waals-Wechselwirkungen ist damit zu rechnen, dass mehrere Kontakte in etwa im gleichen Abstand gefunden werden. Dies gilt ebenso für gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen, die von NH-Protonen ausgehen.

Diese Problemstellung wurde letztlich mit einem pragmatischen Ansatz gelöst, bei dem für jedes Atom eine Punkteschar erstellt wird, welche die van-der-Waals-Oberfläche des Atoms beschreibt. Um die Einführung systematischer Fehler zu vermeiden, wurde der Algorithmus so gewählt, dass die Punkte gleichmäßig über die Oberfläche des (kugelförmigen) Atoms verteilt sind. Von dieser Punkteschar wurden diejenigen Punkte entfernt, welche im Inneren der SDA-Spezies liegen. Übrig bleibt eine Punkteschar, welche den Anteil des jeweiligen Atomes an der van-der-Waals-Oberfläche der gesamten SDA-Spezies darstellt. In dieser Punkteschar wird dann für jeden Punkt das Atom des Netzwerkes gesucht, das die geringste Distanz aufweist. Die Kombination über alle Oberflächenpunkte des Atoms des Komplexes liefert die Menge der nächsten Nachbarn desselben.

Ausgehend von diesen Datenreihen lassen sich Distanzen und Winkel bestimmen, sowie die jeweiligen beteiligten Atome identifizieren. Damit wird eine recht mächtige Datenbasis für eine ausgiebige statistische Analyse der Bindungsverhältnisse geschaffen. Ein Flussdiagramm des verwendeten Algorithmus ist im Anhang wiedergegeben (Anhang B.2, Seite 212). Neben dem Element, für welches die Datenreihe berechnet werden soll, gehen die Atompositionen in diesen Algorithmus ein. Außerdem werden die van-der-Waals-Radien der Elemente benötigt. Die Daten dafür stammen von BOND<sub>I</sub>, SHANNON und COOK<sup>[99-101]</sup> und sind im Anhang C.7.1 (Seite 246) aufgeführt. Diese Werte stellen die einzigen nicht experimentell ermittelten Daten dar, welche in den Algorithmus eingehen.

Die van-der-Waals-Radien sind naturgemäß ungenau und von vielen Faktoren und Annahmen abhängig. Insbesondere ist hier zu berücksichtigen, dass eine hoch polarierte bis ionische Verbindung betrachtet wird, die van-der-Waals-Radien jedoch nur neutrale Teilchen beschreiben. Gerade die Wasserstoffatome sind hiervon besonders betroffen, da ihre Elektronenhülle durch die Bindung stark von der idealisierten Kugelform abweicht. Nach NYBURG et al.<sup>[102, 103]</sup> verringert sich dadurch der van-der-Waals-Radius beispielsweise für ein CH-Atom von 1.20 Å nach BOND<sub>I</sub><sup>[99]</sup> auf 1.01 Å. Da aber die Van-der-Waals-Oberflächen der SDA Spezies im Wesentlichen von Wasserstoff- und diejenige der Umgebung im Wesentlichen von Sauerstoffatomen gestellt werden, spielt diese Ungenauigkeit keine wesentliche Rolle. Das gilt insbesondere deshalb, weil nur relative Unterschiede diskutiert werden. Zu beachten ist dieser Punkt lediglich bei Kontakten zwischen Wasserstoffatomen, da hier ansonsten ggf. fälschlich eine über einen reinen van-der-Waals-Kontakt hinausgehende bindende Wechselwirkung angenommen werden könnte.

Die Differenz zwischen den van-der-Waals-Radien und den Atomabständen zu betrachten, erscheint aus mehreren Gründen angebracht. Zum einen sind nur relativ geringe Unterschiede zu erwarten. Bei einer Summe der van-der-Waals-Radien von

Sauerstoff und Wasserstoff von  $2.72 \text{ \AA}$  käme man daher letztlich ohnehin nicht umhin, den Bereich um diesen Wert genauer zu betrachten. Der gewählte Ansatz entspricht eher den chemischen Gegebenheiten, da er die unterschiedlichen Radien verschiedener Elemente automatisch einbezieht. Allgemein gilt als starkes Indiz für eine bindende Wechselwirkung das Kriterium eines Abstandes, der kleiner ist als die Summe der van-der-Waals-Radien. Gerade auch für die schwachen Dispersionskräfte ist die Differenz von dieser Summe der van-der-Waals-Radien wichtig, da sie nur über sehr kurze Entfernungen von Bedeutung sind (sie sind bekanntlich proportional zu  $d^{-6}$ ).

Auf diese Weise erstellte Histogramme sind in Abb. 6 für den hier betrachteten Fall des UH-1 wiedergegeben. Ein Blick auf die Grafik zeigt, dass die Distanzen für NH-Atome deutlich kleiner sind, als diejenigen für die CH-Atome, wie es nach Abbildung 4 zu erwarten war. Interessant ist allerdings die Tatsache, dass sich die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome auch auf die Atome auswirken, welche diese tragen. Die Maxima für CH und C Atome liegen bei ca.  $+0.5 \text{ \AA}$  und damit deutlich im positiven Bereich. Das Maximum für die Distanzen der NH-

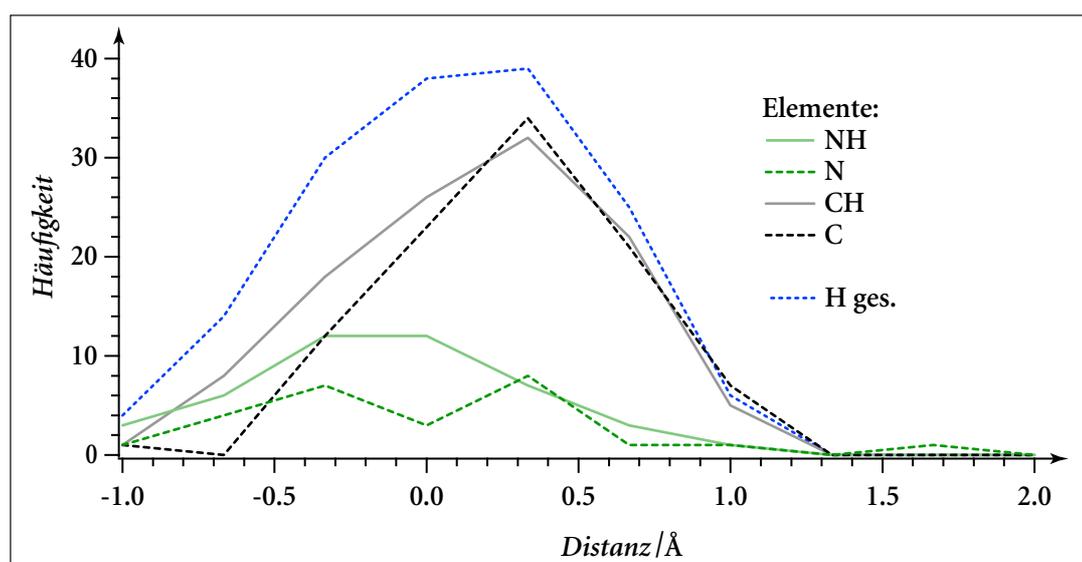


Abbildung 6: Distanzhistogramme für die Atome des Komplexes im UH-1.  
Die Wasserstoffatome wurden nach ihrem Bindungspartner aufgeschlüsselt.

Atome liegt dagegen um etwa  $0.75 \text{ \AA}$  zu kleineren Werten verschoben zwischen  $-0.5$  bis  $0 \text{ \AA}$  Distanz.

Das Histogramm für die Stickstoffatome ist deutlich in zwei Maxima geteilt, wobei eines im gleichen Bereich wie das Maximum für die Kohlenstoffatome liegt, das zweite jedoch im Bereich der Distanzen der NH-Wasserstoffatome. Hier zeigt sich deutlich der Unterschied zwischen der reinen van-der-Waals-Wechselwirkung der CH- und C-Atome sowie der Wechselwirkungen der NH-Atome. Die Histogramme

für die Kohlenstoff- und Stickstoffatome liegen wie diejenigen der Wasserstoffatome nahe Null. Der benutzte Algorithmus berücksichtigt nur die Punkte der äußeren Oberfläche des SDA-Komplexes. Von den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bleiben daher nur die Bereiche in der Berechnung, die im Kalottenmodell sichtbar sind. Die Tatsache, dass das Netzwerk diesen Bereichen ebenso nah kommt, wie den Wasserstoffatomen, zeigt die sehr gute Anpassung der Wirtstruktur an die Form des Gastkomplexes.

Die Distanzen werden insgesamt kaum größer als 1.0 Å. Dabei liegt das Maximum für die CH wie auch für die Kohlenstoffatome, für die keine bindenden Wechselwirkungen angenommen werden kann, oberhalb von 0.0 Å. Neben den beschriebenen Unwägbarkeiten bei der Verwendung von van-der-Waals-Radien geht hier auch die bei der Berechnung unberücksichtigte thermische Bewegung ein. Die in der Einkristallanalyse gefundenen Werte für die Auslenkungsparameter entsprechen bei 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer Auslenkung von bis zu einem halben Ångström. Damit ist der häufigste Abstand der van-der-Waals-Oberfläche des Komplexes von der Umgebung im Rahmen der Mess- Ungenauigkeiten null. Das entspricht einer größtmöglichen Annäherung des Wirtnetzwerkes an den Gast ohne bindende Wechselwirkungen einzugehen.

### 2.3.3.2 Zahl der Kontakte mit der Umgebung

In Abbildung 6 ist außerdem zu sehen, dass die Histogramme für NH- und N-Atome bei deutlich geringeren Häufigkeiten liegen als diejenigen für CH- und C-Atome. CH- und NH-Atome kommen im Komplex im Verhältnis 3:2 vor (18:12). Die Anzahlen nächster Kontakte (das Integral des jeweiligen Histogrammes) verhalten sich jedoch wie  $n_{\text{CH}}/n_{\text{NH}} = 2.4:1$ . Das bedeutet, dass die CH-Wasserstoffatome überproportional viele Kontakte zum Netzwerk haben. In Abbildung 7 sind Histogramme über die Anzahlen nächster Kontakte für die CH- und die NH-Atome dargestellt, welche dies noch einmal deutlich machen. Darin ist auch zu sehen, wie signifikant dieser Unterschied ist. So besitzt kein NH-Wasserstoffatom mehr als sechs Nachbarn in der Netzwerkung, während das Maximum für die

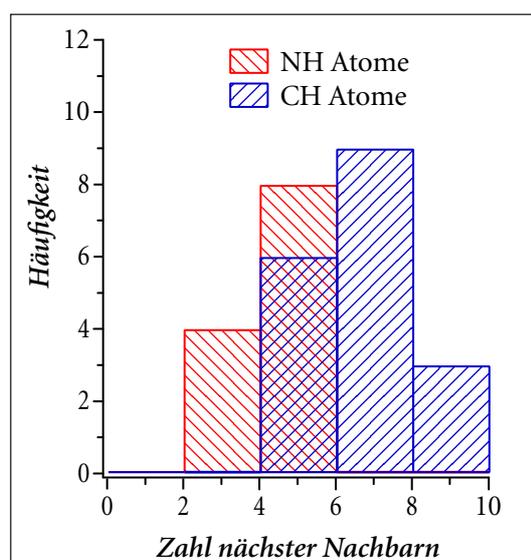


Abbildung 7: Histogramme über die Zahl kürzester Kontakte im UH-1.

CH-Wasserstoffatome bei sechs bis acht Nachbarn liegt; zwei Drittel der CH-Atome haben mehr als sechs Nachbarn im Netzwerk (und den umgebenden Komplexen), alle NH-Atome haben weniger als sechs Nachbarn im Netzwerk. Die NH-Atome gehen also wenige, dafür aber stärker bindende Wechselwirkungen ein.

### 2.3.3.3 Verteilung der chemischen Elemente der Kontakte

Bis hierher wurde lediglich allgemein über den Abstand zum Netzwerk diskutiert. Dabei wurde die Art der Umgebung sowie der Wechselwirkungen ausgeklammert. Es ist anzunehmen, dass die kurzen bzw. negativen Distanzen der NH-Atome Kontakten zu den Sauerstoffatomen des Netzwerkes entsprechen. Durch eine Analyse der Einkristalldaten lassen sich diese Sauerstoffatome leicht als Akzeptoren für N–H···O Wasserstoffbrückenbindungen identifizieren. Dies gilt allerdings nur für die ersten zwei bis drei Kontakte mit dem Netzwerk. Darüber hinaus gibt es van-der-Waals-Wechselwirkungen mit anderen Teilen des Netzwerkes. Außerdem lassen sich Wechselwirkungen auf Dipolbasis vorstellen. Das Netzwerk ist polar und es ist anzunehmen, dass die Polarität der PO<sub>4</sub>-Gruppen sich deutlich von derjenigen der ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder unterscheidet. Außerdem ist die negative Ladung des Netzwerkes an den Phosphatgruppen lokalisiert (in Form von PO<sup>-</sup>-Gruppen).

Die Atome, welche sich in direkter Umgebung eines bestimmten Komplexatoms befinden, wurden bereits mit dem beschriebenen Algorithmus ermittelt. Wenn diese Informationen mit der Art der Umgebungsatome verbunden werden, können Element-Histogramme erstellt werden. Diese gestatten eine Aussage darüber, mit welchen Bereichen der Umgebung bestimmte Teile der SDA Spezies bevorzugt in Kontakt treten. In Abbildung 8 sind solche Histogramme für die Atome des

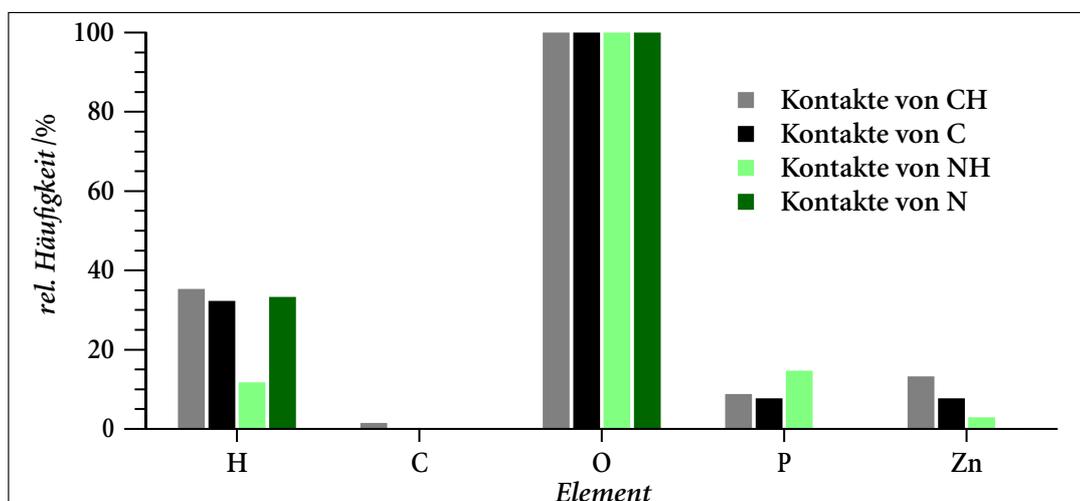


Abbildung 8: Histogramme über die Elemente in direkter Nachbarschaft des Komplexes im UH-1.

Die Histogramme wurden auf ein Maximum von 100 normiert. Die Kategorie „H“ beinhaltet Wasserstoffatome des Netzwerkes wie auch (der aliphatischen Bereiche) der benachbarten Komplexe.

Komplexes im UH-1 wiedergegeben. In dieser Abbildung wurden die Intensitäten auf ein Maximum von 100 % normiert. Dieses Maximum liegt, da die Van-der-Waals-Oberfläche des Netzwerkes im Wesentlichen den Sauerstoffatomen entspricht, bei Sauerstoff. Es werden im Folgenden diese relativen Verhältnisse diskutiert. Wenn Stickstoffatome in Abb. 8 häufiger H-Kontakte haben, als NH-Atome, heißt dies nicht, dass diese Kontakte auch absolut gesehen häufiger sind, als die  $\text{NH}\cdots\text{H}$  Kontakte. Es kann ebenso bedeuten, dass die Stickstoffatome relativ zu den NH-Protonen seltener Sauerstoff als nächste Nachbarn finden. Ohne Zweifel liegt dies daran, dass zwischen den Stickstoffatomen und ihren nächsten Sauerstoffnachbarn die NH-Protonen stehen.

Wie zu erwarten, sind die meisten Atome in der direkten Umgebung des Komplexes Sauerstoffatome des Netzwerkes. Daneben haben die CH- und C-Atome des Komplexes Kontakt zu den aliphatischen Bereichen weiterer Komplexe (die Komplexe im UH-1 berühren sich leicht an den  $\text{C}_6$ -Ringen), was das zweite Maximum ihrer Histogramme in der Kategorie Wasserstoffatome erklärt. In dieser Darstellung wurde nicht zwischen Wasserstoffatomen des Netzwerkes sowie Wasserstoffatomen umgebender Komplexe unterschieden, diese werden in Abbildung 9 aufgeschlüsselt. Es ist klar zu erkennen, dass nur die CH- und C-Atome des Komplexes Kontakte zur van-der-Waals-Oberfläche anderer Komplexe haben.

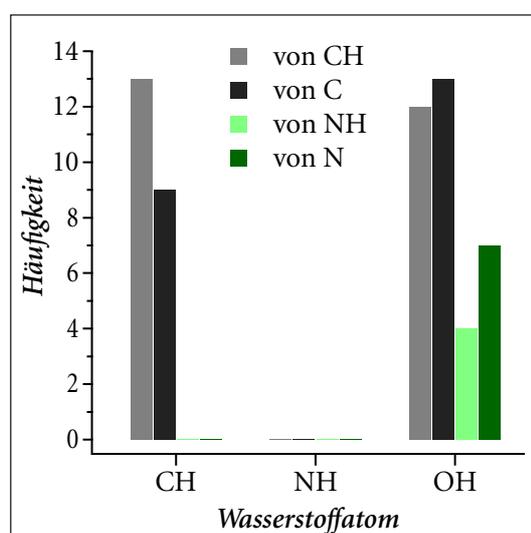


Abbildung 9: Aufschlüsselung der Kontakte der Komplexatome zu Wasserstoffatomen in der Umgebung.

Kontakte zu Zink und Phosphoratomen entsprechen sicherlich nicht der Wirklichkeit und wurden nur der Vollständigkeit halber hier aufgeführt.

Die Distanzen zwischen Komplex und Netzwerk und die daran beteiligten Elemente geben bereits einen guten Eindruck von der engen Wirt-Gast-Beziehung. Es wird deutlich, dass es sich bei diesen Wechselwirkungen zum einen um Wasserstoffbrückenbindungen handelt, welche eine möglichst kurze Distanz zum Netzwerk begünstigen sowie um reine van-der-Waals-Wechselwirkungen durch die aliphatischen Bereiche, welche größere Abstände einnehmen, jedoch sehr eng vom Netzwerk umschlossen werden. Dieses Ergebniss lässt sich für alle in dieser Arbeit analysierten Strukturen erhalten; es wird daher im Folgenden nicht weiter diskutiert.

### 2.3.3.4 Winkelabhängigkeit der Kontakte zum Netzwerk

Bei der Betrachtung der Distanzen zwischen den Komplexen und dem Netzwerk wurde die Bedeutung der N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen hervorgehoben. Unberücksichtigt blieb dabei die starke Winkelabhängigkeit dieser Wechselwirkungen. Um hierüber Aussagen zu ermöglichen, wurde für die CH- und die NH-Atome jeweils der Winkel D–H···X bestimmt, also der Winkel am Wasserstoffatom. Entsprechende Histogramme sind in Abbildung 10 wiedergegeben.

Für einfache Wasserstoffbrückenbindungen sollte dieser Winkel idealerweise um  $180^\circ$  sein<sup>[104]</sup> (im Rahmen der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Wasserstoffpositionen aus Röntgenbeugungsdaten). Für van-der-Waals-Wechselwirkungen kommt jeder beliebige Winkel in Frage. In erster Näherung sollte sich also eine Bevorzugung großer Winkel an den NH-Protonen abzeichnen. Die Einstellung optimaler Bindungswinkel wird allerdings in den hier betrachteten Systemen durch zwei Faktoren erschwert: Zum einen sind viele Wasserstoffbrückenbindungen gegabelt; dann sind Winkel von  $180^\circ$  selbstverständlich nicht zu erwarten. Zum anderen sind das Netzwerk und die SDA-Spezies bestrebt, eine möglichst dichte Packung einzunehmen, was entsprechend zu geometrischen Beschränkungen führt. In der Folge können auch bei reinen van-der-Waals-Wechselwirkungen bevorzugte Winkel auftreten, etwa wenn ein Wasserstoffatom sich genau über der Dreiecksfläche eines  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeders befindet. In diesem Fall resultiert eine annähernd tetraedrische Anordnung von den drei Sauerstoffatomen und dem Wasserstoffatom. Da die Sauerstoffatome deutlich größer sind, ist hier ein D–H···O-Winkel von ca.  $140^\circ$  zu erwarten, ein Wert, wie er auch für gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen plausibel ist. Eine zweifach gegabelte Brückenbindung weist einen Winkel um  $120^\circ$  auf.

In Abbildung 10 liegen die NH-Protonen aufgrund der geringeren Zahl an Kontakten zu Netzwerk-Atomen in ihren absoluten Häufigkeiten unter denen der CH-Atome. Die Häufigkeiten müssten nach KROON<sup>[105]</sup> noch einer Kegelkorrektur unterzogen werden, welche die Werte nach  $1/\sin(\theta)$  wichtet ( $\theta$  ist der Winkel am Wasserstoffatom). Für die hier vorgestellten Systeme mit einer kleinen Grundmenge ergeben sich hieraus jedoch keine Vorteile. Die Maxima der Verteilungen verschieben sich durch die Korrektur etwas zu gestreckteren Winkeln. Der Effekt ist jedoch in allen betrachteten Verteilungen vernachlässigbar.

Es ist für beide Arten von Wasserstoffatomen eine deutliche Bevorzugung bestimmter Winkel zu erkennen. Bei den CH-Atomen liegen 70 % der Winkel zwischen  $110^\circ$  und  $150^\circ$ ; was auf die beschriebene dichte Packung mit den Netzwerk-Atomen zurückzuführen ist, nur etwa 7 % der Werte liegen höher als  $160^\circ$ . Bei den NH-Protonen liegen die Winkel zu 50 % zwischen  $120^\circ$  und  $150^\circ$ , was in diesem Fall

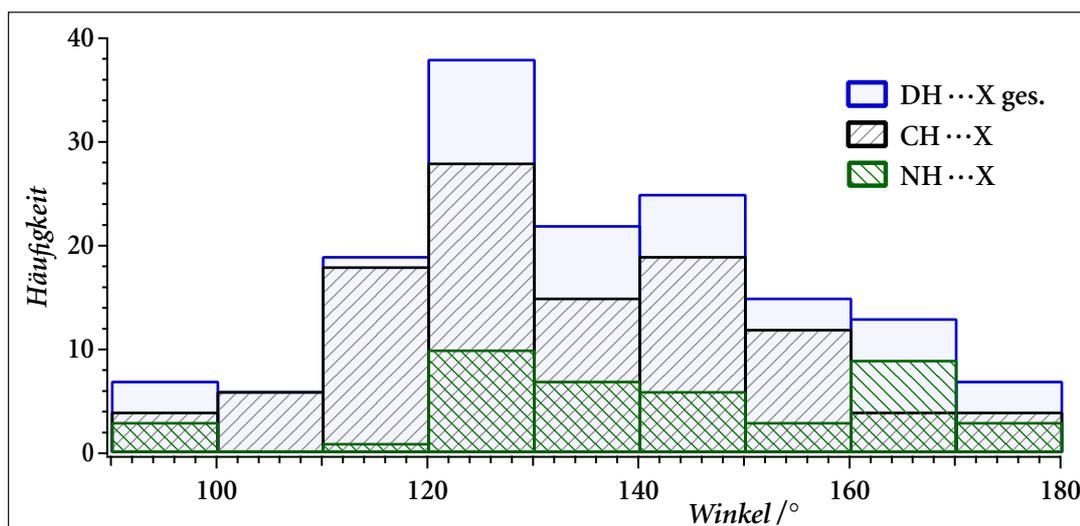


Abbildung 10: Histogramme über die Winkel  $DH \cdots X$  für die verschiedenen Wasserstoffatome im UH-1.

Ungeachtet etwaiger Bindungsverhältnisse berechnet.

neben der dichten Packung auch mit gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden kann ( $120^\circ$ - $140^\circ$ ). Weitere 25 % der Werte liegen oberhalb von  $160^\circ$  und nehmen damit Werte an, wie sie für mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen typisch sind.

Wenn die Daten aus Abbildung 10 einen Hinweis auf die starke Neigung der NH-Protonen zur Ausbildung mittelstarker, sterisch fixierter Wasserstoffbrückenbindungen darstellen, müsste sich auch eine Abhängigkeit zwischen den Winkeln und Distanzen bei den entsprechenden Atomen nachweisen lassen. Anstelle der einfachen Histogramme, soll daher im Folgenden diese Korrelation betrachtet und diskutiert werden.

Für die CH-Atome dürfte eine solche Abhängigkeit nicht existieren, da bei allen Winkeln der van-der-Waals-Abstand eingenommen werden sollte. Für die NH-Atome müssten zu den Atomtripeln mit gestreckten Winkeln besonders kurze Distanzen gehören. Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Die Werte streuen in beiden Fällen sehr stark, eine Winkelabhängigkeit der Distanzen ist also – wenn sie überhaupt vorhanden ist – nur sehr schwach. Für beide Arten von Wasserstoffatomen des Komplexes wurde eine lineare Regression durchgeführt, um eine quantitative Aussage über Trends und Signifikanz machen zu können. Für beide Fälle werden in Abb. 11 auch sogenannte *prediction bands* dargestellt. Diese umschließen den Bereich, in den entsprechend den Ergebnissen der Regression ein bestimmter Prozentsatz (in Abb. 11 und den in dieser Arbeit folgenden Abbildungen für 90 %) der gemessenen Punkte fallen wird. Darin berücksichtigt sind die Fehler der Steigung und des Achsenabschnitts sowie die mittlere Abweichung der gemessenen Werte von der Regression.

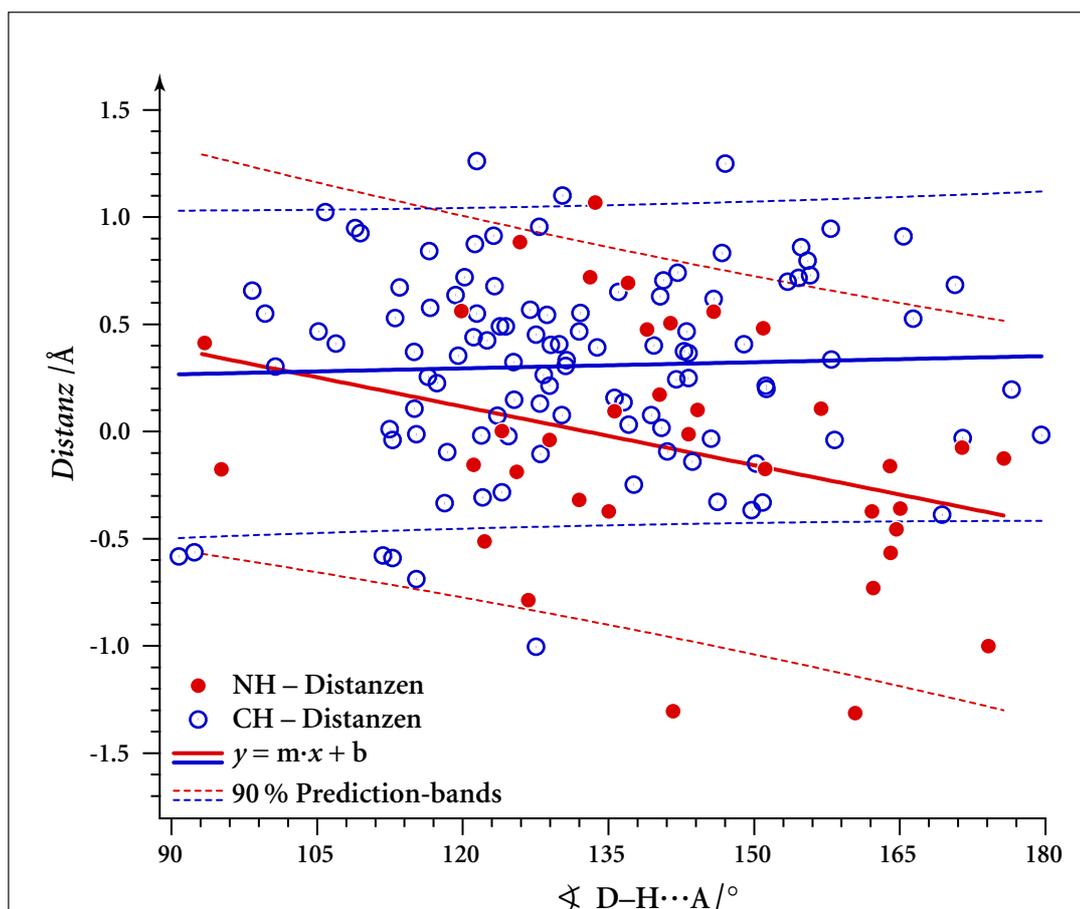


Abbildung 11: Auftragung der Distanzen H···A gegen die Winkel D–H···A des Komplexes im UH-1.

Parameter der linearen Regression für die NH-Atome:  $m = (-9.1 \pm 3.8) \cdot 10^{-3} \text{ Å/°}$ ;  $b = 1.2 \pm 0.5 \text{ Å}$   
 für die CH-Atome:  $m = (0.9 \pm 2.3) \cdot 10^{-3} \text{ Å/°}$ ;  $b = 0.2 \pm 0.3 \text{ Å}$ .

Die Breite dieser Streuintervalle ist erheblich. Dennoch lässt sich ein signifikanter Unterschied bei den Steigungen der Regressionsgeraden für die Werte von NH- und CH-Atomen feststellen. So ist die Steigung im Falle der CH-Atome  $m = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ Å/°}$  im Rahmen der Fehlerbreite  $\sigma_m = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ Å/°}$  null. Für die NH-Atome ergibt sich eine Steigung von  $m = -9.1 \cdot 10^{-3} \text{ Å/°}$  mit  $\sigma_m = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ Å/°}$ . Damit genügt die negative Steigung auch dem üblichen Kriterium für Signifikanz:  $|m| > 2 \cdot \sigma_m$ . Auf dieser Basis soll hier kein linearer Zusammenhang zwischen Distanz und Winkel postuliert werden, sondern lediglich der Trend zu kürzeren Distanzen bei größeren Winkeln an N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen festgestellt werden. Aus den gerade wiedergegebenen Werten geht hervor, dass eine entsprechende Abhängigkeit bei den CH-Atomen verneint werden kann, während sie für NH-Atome signifikant ist.

### 2.3.3.5 Zusammenfassung

Abschließend kann aus der hiermit vorliegenden Auswertung der verschiedenen Histogramme für den Fall des UH-1 festgehalten werden:

- NH-Atome weisen eine im Mittel deutlich geringere Distanz zu den Atomen der Umgebung auf als CH-Atome.
- Diese Tendenz ist so stark, dass sie sich auch auf die Atome überträgt, welche die entsprechenden Wasserstoffatome tragen.
- Die van-der-Waals-Oberfläche der Umgebung des SDAs besteht überwiegend aus Sauerstoffatomen.
- Die Anzahl der Kontakte mit der Umgebung ist für CH-Atome deutlich größer als für NH-Atome.
- NH-Atome bevorzugen N-H...O-Winkel zwischen 120° und 150° sowie 160° bis 180°, während Winkel über 150° von CH-Atomen gemieden werden.
- NH-Atome zeigen eine signifikante Bevorzugung kurzer Distanzen bei großen Winkeln, CH-Atome zeigen keine entsprechende Tendenz.

NH-Atome gehen also weniger, dafür aber bindende und sterisch bevorzugt auf die Richtung der N-H-Bindung fixierte Wechselwirkungen mit dem Netzwerk ein. CH-Atome werden vom Netzwerk im van-der-Waals-Abstand umschlossen, passen sich jeweils in Lücken an Tetraederflächen ein und bevorzugen unpolare Bereiche der Umgebung (hier den umgebenden SDA Komplexen).

Auf diesen beiden Wechselwirkungen beruht die gute Anpassung zwischen Wirt und Gast in den in dieser Arbeit betrachteten Systemen. Die starken sterischen Präferenzen ermöglichen erst die Übertragung von Symmetrieelementen der SDA-Spezies auf das Composit. Ein Vergleich der auf diese Weise für verschiedene Systeme ermittelten Daten sollte eine Aussage über Stärke und Spezifität der jeweiligen Wirt-Gast-Wechselwirkungen erlauben. Insbesondere wird es möglich, einfache Lückenfüller ohne spezifische Wechselwirkungen von normalen strukturdirigierenden Agentien und echten Templaten zu unterscheiden. Dies ist mit dem gewählten Verfahren sogar bedingt quantitativ möglich.

## 2.4 Die offene Synthese in Ethylenglycol

CHRISTIAN PANZ entwickelte im Rahmen seiner Dissertation<sup>[50]</sup> eine Methode zur schnellen Synthese von Alumophosphaten, welche sowohl das Problem zu geringer Aufheizraten als auch die Notwendigkeit kostspieliger Labormikrowellenöfen vermeidet. Diese Synthese wurde zur Darstellung von Alumophosphaten entwickelt, welche neben dem Strukturdirigenten eine weitere funktionale Spezies enthalten sollten, beispielsweise die von ANDREAS GLAUE<sup>[106]</sup> hergestellten „Azo-Tenside“.

Viele Spezies mit hoher Funktionalität sind unter den Bedingungen klassischer Hydrothermalsynthesen nicht stabil. Gerade organische Moleküle erleiden bei erhöhter Temperatur und bei pH-Werten, welche weit von der Neutralität abweichen, leicht Hydrolyse- oder Thermolysereaktionen. Empfindliche, funktionalisierte organische Moleküle werden daher häufig erst nach der Synthese des anorganischen Netzwerkes in den Zeotypen eingebracht. Dies kann beispielsweise geschehen, indem der Strukturdirigent durch Extraktion oder Calcination entfernt wird, und das im Vakuum ausgeheizte leere Gerüst in eine Lösung der interessierenden Spezies gegeben wird oder die Gastspezies über die Gasphase einkondensiert wird. Diese Methode wurde beispielsweise von HOFFMANN und MARLOW<sup>[70]</sup> für Azobenzole in  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vorgestellt und angewendet.

Für die offene Synthese in Ethylenglycol (im Weiteren „Glycolsynthese“) wird ein klassisches Synthesegemisch für die Synthese von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  dazu mit einer ethanolschen Lösung des Tensides versetzt. Dieses Gemisch wird dann in ein siedendes Gemisch aus Wasser und Ethylenglycol getropft. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches – Wasser, Isopropanol (aus der Hydrolyse von Aluminiumisopropylat) und Ethanol – verflüchtigen sich dabei sehr schnell. Hydrolysereaktionen der organischen Moleküle werden dadurch zurückgedrängt, einer der Hauptvorteile dieser Synthese. Zwar kann an die Stelle der Hydrolyse eine Solvolyse mit dem Ethylenglycol (als ebenfalls protischem Lösungsmittel) treten, die Reaktivität des Ethylenglycols ist jedoch deutlich geringer als die von Wasser. Interessanterweise wird die Kondensationsreaktion zum Aluminiumphosphat offenbar nicht durch den Lösungsmittelwechsel beeinträchtigt. Die Bildung der Produktphase erfolgt praktisch spontan, sobald die Konzentration der Edukte im Reaktionsgemisch einen kritischen Wert erreicht hat. Da in der offenen Synthese jederzeit Proben zur Charakterisierung entnommen werden können, ist es möglich, den Reaktionsverlauf zu verfolgen.

Abbildung 12 zeigt einen Schnappschuss einer solchen Synthese kurz nach der Zugabe eines Tropfens Eduktgemisch (in der Pipette) zum siedenden Ethylenglycol (im Erlenmeyerkolben). Das Bild zeigt deutlich das sofortige Verdampfen der flüch-

tigen Bestandteile des Reaktionsgemisches. In der Tat kommt es zu einem Siedeverzug, der aufgrund der geringen Zugabemenge allerdings ungefährlich ist. Die solchermaßen durchgeführte Synthese ist nur schwer zu reproduzieren, da die hohe Dynamik des Systems sehr viele Reaktionsparameter in weiten Bereichen schwanken lässt. An erster Stelle ist hier die Temperatur zu nennen. Die Zugabe eines Tropfens Synthesegemisch zu etwa 20 mL Ethylenglycol (wie in Abb. 12 dargestellt) lässt die Temperatur im Reaktionsgemisch um mehrere Kelvin absinken. Die Synthese wurde in dieser Arbeit verfeinert und ihre Dynamik gemildert. Das genaue Vorgehen ist in Kapitel 5 beschrieben, der benutzte Aufbau wird im experimentellen Teil (3.4) wiedergegeben.

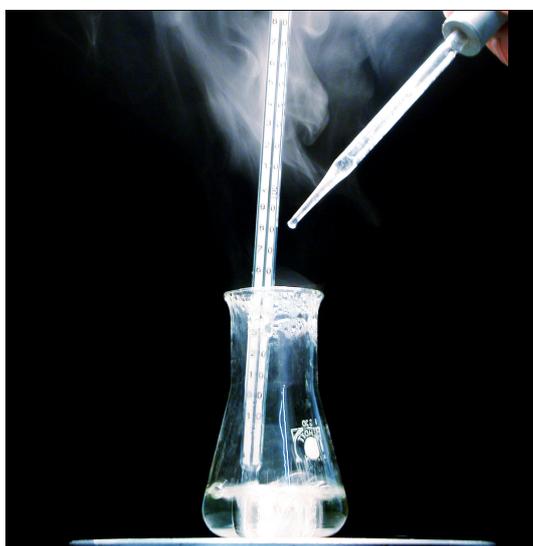


Abbildung 12: Durchführung der Glycolsynthese nach C. PANZ.<sup>[50]</sup>



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Charakterisierungsmethoden

#### 3.1.1 Röntgenbeugung

##### 3.1.1.1 Pulverdiffraktometrie

Für die Charakterisierung mittels Pulverröntgenbeugung standen Geräte der Firma Stoe & Cie mit zwei unterschiedlichen Beugungsgeometrien zur Verfügung.

Für normale Messungen wurde ein StadiP-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie, *Position Sensitive Detector* (PSD) und Germanium-[111]-Primärstrahlmonochromator benutzt. Die Proben werden in Transmission gemessen, verwendet wurde Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung. In der Regel werden die Proben dazu zwischen Polyacetatfolien präpariert, was auch die Messung sehr kleiner Probenmengen erlaubt.

Diffraktogramme cobalthaltiger Proben wurden auf einem Theta-Theta-Diffraktometer mit Graphit-[002]-Sekundärmonochromator, Scintillationszählrohr und energiedispersiver Zähl Elektronik aufgenommen. Gemessen wird in Reflexion mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Diese Anordnung macht es möglich, die Fluoreszenzstrahlung auszuschließen, was das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert; außerdem sind die gemessenen Intensitäten vergleichsweise hoch. Allerdings wird eine Linienverbreiterung beobachtet, da die zwei Cu-K $\alpha$ -Linien nicht vom Monochromator getrennt werden. Der fehlende Primärstrahlmonochromator hat auch sehr hohe Intensitäten auf der Probe zur Folge, was für empfindliche Präparate problematisch sein kann.

Das Gerät verfügt über motorisierte Blenden, was es ermöglicht mit variabler Divergenzblende zu messen. Dadurch können auch sehr geringe Probenmengen in Form einer dünnen Schicht gemessen werden. Der Divergenzschlitz wird dabei automatisch in der Weise mitgeföhren, dass immer eine konstante Probenfläche ausgeleuchtet wird (bei normalen Messungen mit fester Divergenzblende wird ein konstantes Probenvolumen gemessen). Dieses Verfahren führt zu höheren Intensitäten bei großen Winkeln, da dann der Divergenzschlitz weit geöffnet ist, während bei niedrigen Winkeln die Blende geschlossen wird. Bei Messungen mit fester Divergenzblende kommt es bei Winkeln unter  $5^\circ 2\theta$  zum Überstrahlen der Probe, was ebenfalls zu einem Intensitätsverlust bei niedrigen Winkeln führt.

Das Diffraktometer verfügt außerdem über eine Heiz- und Kühlvorrichtung für Messungen von  $-170\text{ °C}$  bis  $450\text{ °C}$ .

Beide Geräte werden mit dem zum Gerät gehörenden Programmpaket WinXPow<sup>[II]</sup> gesteuert. Mit Programmen aus diesem Softwarepaket können die Daten auch aufgenommen und verarbeitet (Peaksuche, Anfiten) werden. Außerdem beinhaltet das Paket eine Suchfunktion über die PDF-2-Datenbank (Sets 1-47) des International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA von 1997. In dieser Arbeit präsentierte Diffraktogramme sind ohne weitere Veränderung, insbesondere ohne Untergrundkorrektur oder Glättung wiedergegeben. Für die Präsentation wurde das Programm Igor Pro<sup>[I]</sup> der Firma Wavemetrics verwendet.

### 3.1.1.2 Einkristalldiffraktometrie

Für die Einkristallröntgenbeugung stand ein Stoe IPDS-Diffraktometer mit Bildplatte (Imaging Plate Detector) zur Verfügung. Verwendet wurde  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung. Die Kristalle wurden auf Glaskapillaren (sog. „Markröhrchen“) präpariert. Zuvor wurden die Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop auf Einkristallinität überprüft. Zellbestimmung und Datenreduktion wurden mit der Gerätesoftware durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerungsrechnungen wurden mit den Programmen ShelXS97<sup>[IV]</sup> und ShelXL97<sup>[V]</sup> als Bestandteile der Programmpakete WinGX32<sup>[VI]</sup> und Oscale<sup>[VII]</sup> gerechnet. Die Ergebnisse wurden mit dem Programm PLATON<sup>[VIII]</sup> überprüft und mit dem Programm Diamond<sup>[III]</sup> visualisiert. Weitere Auswertungen wie Bindungswalenzrechnungen usw. wurden, wie alle numerischen Auswertungen in dieser Arbeit, mit dem Programm Igor Pro<sup>[I]</sup> durchgeführt.

### 3.1.2 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren wurden auf einem Cary 5E-Gerät der Firma Varian aufgenommen. Die Spektren von Feststoffen wurden in diffuser Reflexion gemessen. Dazu wird ein spezieller Aufsatz am Spektrometer benutzt, der aufgrund der Form des resultierenden Strahlenganges den Namen „*praying mantis*“ (Gottesanbeterin) trägt. Der Aufsatz dient dazu, nicht-diffuse Reflexion auszuschließen, und die diffus reflektierte Strahlung möglichst effektiv zu sammeln, so dass auch von geringen Probenmengen Spektren erhalten werden können.

Für die normale Reflexion gilt, dass der Ausfallswinkel gleich dem Einfallswinkel ist und keine Intensität außerhalb dieser Winkel auftritt. Letzteres wird praktisch ausgenutzt, indem das Licht schräg auf die Probenoberfläche trifft und nur das diffus *zurück* gestreute Licht aufgefangen und in den Detektor umgeleitet wird.

Dabei wird durch einen Parabolspiegel im *Praying-Mantis*-Aufsatz das ursprünglich parallele Strahlenbündel in einem Punkt auf der Probenoberfläche fokussiert. Während die normal reflektierte Intensität verloren geht, wird ein Teil der diffus gestreuten Strahlung durch einen zweiten Parabolspiegel parallelisiert und zum Detektor umgelenkt (der Fokus auf der Probenoberfläche dient als punktförmige Quelle der diffus gestreuten Strahlung).

Das für Lösungen geltende Lambert-Beer'sche Gesetz kann für streuende Proben nicht verwendet werden, da sie voraussetzt, dass ein Intensitätsverlust *stets* mit einer Absorption der Probe zu erklären ist. Streuprozesse werden dann selbstverständlich vernachlässigt. Bei klaren Proben (Lösungen oder Kristallen) ist dieser Fehler sehr gering. Bei streuenden Proben (z. B. Suspensionen, Pulver) kann der Fehler jedoch beliebig groß werden. Eine Messung gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz würde ergeben, dass Milch je nach Schichtdicke rot oder gar schwarz ist. Da Streuprozesse zudem von der Probenbeschaffenheit (Teilchengröße, Reflektivität), Wellenlänge und ggf. dem Einfallswinkel abhängen, muss für streuende Proben eine andere Abhängigkeit zwischen der Absorption in der Probe und der gemessenen Intensität benutzt werden.

Die Intensität des diffus gestreuten Lichtes gehorcht dem Lambert'schen Cosinusetz, das heißt, sie ist proportional zum Cosinus des Einfalls- und Ausfallswinkels. Für die Spektroskopie streuender Proben haben KUBELKA und MUNK<sup>[114]</sup> die nach ihnen benannte Funktion hergeleitet. Danach ist die Absorption proportional zum Quotienten aus dem Absorptionskoeffizienten und dem Streukoeffizienten der Probe. Dieser wiederum lässt sich jeweils für eine bestimmte Wellenlänge aus den gemessenen Reflektivitäten bestimmen:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\lambda)}{2R_\lambda} \quad [3]$$

Dabei ist  $K$  der Absorptionskoeffizient,  $S$  der Streukoeffizient der Probe.  $R_\lambda$  ist die (dimensionslose) Reflektivität bei der Wellenlänge  $\lambda$ . Die Ordinate des Spektrums wird für gewöhnlich mit  $F(R)$  bezeichnet. Wird der Streukoeffizient im betrachteten Wellenlängenbereich als konstant angesehen (er ist unter anderem auch von der Wellenlänge abhängig, dieser Faktor wird jedoch durch die Referenzmessung einer Weißprobe weitgehend ausgeschaltet), dann ist  $F(R) \approx K$ .

Für die Messung wird die fein gemörserte Probe mit Bariumsulfat (FLUKA) verdünnt und mit glatter, jedoch nicht spiegelnder Oberfläche präpariert.  $\text{BaSO}_4$  der selben Firma und Charge (Korngröße!) wird auch als Weißstandard benutzt. Die gemessenen relativen Reflektivitäten werden noch von der Gerätesoftware mit der KUBELKA-MUNK-Funktion gefaltet und als  $F(R)$  weiter ausgewertet.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Zincophosphate wurde als Referenz jeweils das Spektrum des  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  benutzt. Die Struktur dieses Chloridhydrates wurde per Einkristallanalyse gelöst. Die Daten der Strukturlösung sind im Anhang C.1 wiedergegeben. Das Chloridhydrat kristallisiert leicht aus wässrigen Lösungen in Form langer, orangefarbener Nadeln in der Raumgruppe  $P\bar{3}c1$ . Es enthält die Konformere  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$  und  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$  des Komplexes.

### 3.1.3 FT-IR-Spektroskopie

Infrarotschwingungsspektren wurden mit einem Bruker IFS 25 FT-IR-Gerät in Form von KBr-Presslingen der Proben aufgenommen. Die fein gemörserte Probe wird dazu mit trockenem KBr vermischt und in einer Presse unter hohem Druck zu einem homogenen, durchscheinenden Plättchen gepresst. Die Spektren wurden gegen einen reinen KBr-Pressling aufgenommen. Der Messraum wurde mit Stickstoff gespült, um die intensiven Banden von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  in der Gasphase möglichst gering zu halten.

### 3.1.4 Polarisationsmikroskopie

Für die Mikroskopie wurde ein Axiolab-Polmikroskop der Firma Zeiss mit Zeiss-MC80-Kamera mit Belichtungsmessung benutzt. Die Optik des Gerätes ist mit einer Messskala zur Größenbestimmung ausgestattet. Das Mikroskop wurde im Wesentlichen zur Auswahl der Einkristalle für die Röntgenbeugung benutzt.

Kristalle, die in der Beobachtungsrichtung nicht optisch isotrop sind, drehen das linear polarisierte Licht, so dass es gekreuzte Polarisationsfilter passieren kann, wenn sie im passenden Winkel stehen. Die Kristalle erscheinen dann hell vor dunklem Hintergrund. Fehler, Verzwilligungen und Aufwachsungen zeigen sich bei der Drehung des Kristalls, da sie bei anderen Winkeln das Licht passieren lassen.

Mikroskopische Fotos von Kristallen wurden in der Regel mit einer digitalen Kamera aufgenommen und ggf. nachbearbeitet, um Kontrast und Farbwiedergabe zu verbessern.

### 3.1.5 Elektronenmikroskopie und EDX-Analyse

Die Textur einiger Proben wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Dazu wurde ein Rasterelektronenmikroskop XL30 der Firma FEI/Philips aus dem Jahre 2001 verwendet. Als Elektronenquelle diente eine Wolfram-Kathode; es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 0,5-30 kV gearbeitet. Bei den Bildern handelt es sich um Sekundärelektronenbilder. Der Kontrast entsteht hierbei durch die unterschiedliche räumliche Lage der Oberfläche zum Elektronenstrahl. Die Sekundärelektronenausbeute steigt mit dem Winkel zwischen der Normalen der Oberfläche und dem Elektronenstrahl. Entsprechend erscheinen die gegen den Strahl gekippten Flächen der betrachteten Kristalle heller. Die Proben wurden mit Gold bedampft, um elektrische Leitfähigkeit sicherzustellen.

An das Gerät ist ein Detektor zur Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) der Firma EDAX mit SUTW Detektor angebracht, der zur Überprüfung der elementaren Zusammensetzung benutzt wurde. Es wird hierbei die charakteristische Röntgenstrahlung detektiert, welche entsteht, wenn durch den Abtaststrahl Elektronen aus den *K*- und *L*-Schalen der Atome in der Probe herausgeschlagen werden und Elektronen aus höheren Schalen die entstandenen „Lücken“ auffüllen. Das Prinzip liegt auch den in der Röntgendiffraktometrie benutzten Röhren zugrunde.

### 3.1.6 Thermogravimetrische Analyse

In einer thermogravimetrischen Analyse wird eine Probe neben einer Referenzsubstanz (z. B. Korund) erhitzt und der Masseverlust während des Aufheizens bestimmt. Dies gestattet Aussagen über Zersetzungserscheinungen, sofern sie mit einer Masseänderung verbunden sind, z. B. in Folge eines Wassergehalts. Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma NETZSCH (Simultan-Thermo-Analysen-Gerät STA 429) an Luft durchgeführt. Der analoge Ausdruck des Gerätes wurde anschließend digitalisiert und in dieser Form ausgewertet.

## 3.2 Synthesen der Zincophosphate

### 3.2.1 Allgemeines Vorgehen

Die Synthesen der in dieser Arbeit hergestellten Zincophosphate sind auf möglichst milde Synthesebedingungen hin optimiert worden, um eine Hydrolyse der eingesetzten Komplexe zu vermeiden. In vielen Versuchen hat sich dabei die Temperatur als einerseits sehr kritisches, andererseits leicht zu korrigierendes Kriterium herausgestellt. Die späteren Versuche wurden daher in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für die Darstellung der für diese Arbeit hergestellten Zincophosphate wurde zunächst der Komplex, meistens als Chloridsalz, in Wasser gelöst und mit wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Mit den meisten Komplexen fällt nach einigen Sekunden Verzögerung das Tetrachlorozincat aus. Zu der Suspension wird dann eine Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat gegeben. Das Tetrachlorozincat des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes löst sich durch die Verdünnung auf (die Tetrachlorozincate anderer Komplexe tun dies in der Regel nicht). Die nun klare Lösung trübt sich im Laufe mehrerer Minuten ein, es bildet sich ein sehr feinkristalliner Niederschlag von Hopeit aus. Die Suspension wird nun nicht mehr gerührt und verschlossen für die Reaktionsdauer entweder bei Raumtemperatur oder im Umluftofen bei bis zu 100°C belassen.

Die Kristalle des Produktes werden von Zincatkristallen durch Waschen mit heißem Wasser getrennt, danach mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

### 3.2.2 Synthese von UH-3

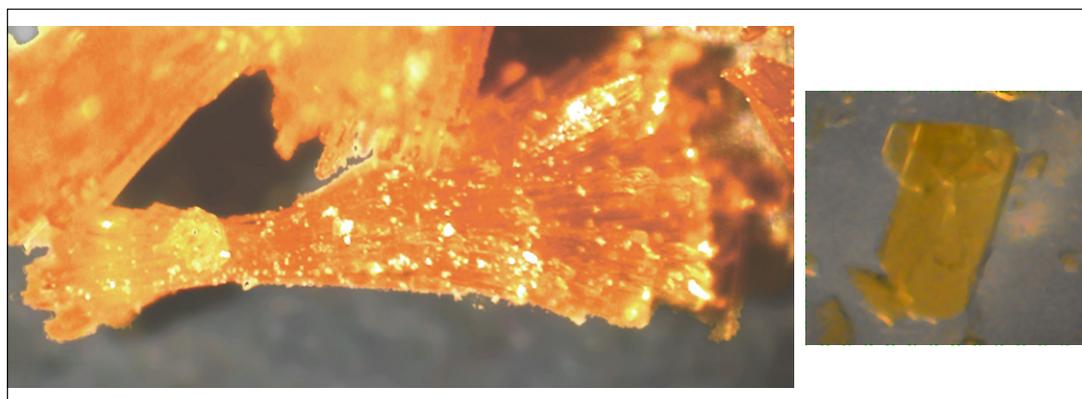
UH-3 wurde aus einem Ansatz erhalten, der ursprünglich der Darstellung größerer Mengen LMU-6,  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Zn}_{12}\text{H}_{13}(\text{PO}_4)_{16}] \cdot 0.5 (\text{H}_2\text{O})$ , diente. Nach Abtrennung der gut ausgebildeten Kristalle von LMU-6 kristallisierte UH-3 im Zeitraum mehrerer Tage bei Raumtemperatur in Form stark büschelartig verwachsener, flacher Kristalle von gelb-orangener Farbe (Abb. 13).

Die Synthese konnte bislang nur unter Befolgung der gleichen Prozedur reproduziert werden: Ein Syntheseansatz wird auf 80 °C erhitzt und über Nacht auf dieser Temperatur gehalten. Die entstandenen Kristalle des LMU-6 werden abfiltriert. Das Filtrat wird mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Ethanol oder Isopropanol versetzt, um die Löslichkeiten der anorganischen Komponenten zu verringern. Etwa entstandener Niederschlag (dabei handelt es sich um das Komplex-

chlorid bzw. dessen Tetrachlorozinkatsalz) löst sich beim Umrühren wieder auf. Dieses Gemisch wird drei Wochen bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Nach frühestens zwei Wochen lassen sich erste Kristallbüschel erkennen, welche noch etwa eine Woche in der Mutterlauge belassen werden, um die Kristallisation abzuschließen und ggf. größere Kristalle zu erhalten. Die Büschel bestehen aus flachen, eisstielförmigen, klaren Einzelkristallen, welche sich unter einer Lupe erkennen lassen (Abb. 13). Auch LMU-6 kristallisiert manchmal in Form von verwachsenen Kristallbüscheln, die Einzelkristalle sind dann jedoch deutlich voluminöser und die Büschel regelmäßiger.

Für den Erfolg der Synthese sind offensichtlich das kurzfristige Erhitzen auf 80 °C, sowie die Löslichkeitsverminderung durch ein organisches Lösungsmittel bei insgesamt niedrigen Konzentrationen der Edukte entscheidend. Die Tatsache, dass nicht nur die Konzentrationen der Edukte (aus einer entsprechenden, direkt hergestellten verdünnten Lösung kristallisiert zunächst Hopeit, später UH-7), sondern auch eine Löslichkeitsveränderung für die Identität des Produktes entscheidend sein kann, ist zunächst nicht verblüffend. Es eröffnet aber möglicherweise ganz neue Synthesefelder.

Es wurde versucht, die Reaktionsbedingungen möglichst genau zu bestimmen. Zunächst wurden hierfür die Konzentrationen der verbliebenen Mutterlösung (etwa 250 mL) bestimmt. Die Konzentration des Komplexes wurde UV-vis-spektrometrisch über eine Kalibrationskurve ermittelt, die Konzentrationen von  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  wurden per ICP-AES ermittelt. Die entsprechenden Werte gibt Tabelle 1 wieder.



**Abbildung 13: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von UH-3.**  
Die verwachsenen Kristallbüschel von UH-3 bestehen aus flachen, lattenförmigen Kristallen. Da die einzelnen Kristalle dieser Verwachsungen relativ groß sind, lassen sich leicht ausreichend gute Einkristalle isolieren (Bild rechts). Das Büschel links ist etwa 2 mm lang, die einzelnen Kristalle etwa 0.1 mm breit.

Tabelle 1: Konzentrationen in der UH-3 Mutterlösung nach der Kristallisation.

Spezies:	Konzentration		
	mg/mL	mmol/L	Äquivalente
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$36.6 \pm 1.6$	$106 \pm 5$	1.4
$\text{Zn}^{2+}$	$4.84 \pm 0.02$	$74.0 \pm 0.3$	1.0
$\text{PO}_4^{3-}$	$15.30 \pm 0.06$	$161.1 \pm 0.6$	2.2
$\text{H}_2\text{O}$	$990 \pm 46$	$55.0 \pm 2.5 \text{ mol/L}$	743
$\rho$	$1.045 \pm 0.001 \text{ g/ml}$		

Aus der Tabelle geht hervor, dass noch signifikante Konzentrationen von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  in der Mutterlösung vorhanden sind. Aus der Masse der ausgefallenen Kristalle lässt sich die Konzentrationsänderung in der Mutterlauge während der Kristallisation bestimmen. Dies ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Werte für LMU-6 in dieser Tabelle gehören zu einem anderen Ansatz, diese Synthese ist jedoch sehr gut reproduzierbar. Obwohl die Konzentrationen zu Beginn der UH-3-Synthese nicht explizit gemessen wurden und diese Werte daher eine deutlich größere Fehlerbreite haben, als die Analysen nach der Kristallisation, lässt sich deutlich ersehen, dass die Änderungen der Konzentration während der Kristallisationen sehr klein sind.

Tabelle 2: Konzentrationsänderungen in den Mutterlösungen während der Kristallisation von LMU-6 und UH-3.

Spezies:	Konzentration / mol/L			
	vor dem Erhitzen	nach LMU-6-Kristallisation bei 80 °C	vor UH-3-Kristallisation	nach UH-3-Kristallisation bei RT
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	0.39	0.37	0.107	0.106
$\text{Zn}^{2+}$	0.28	0.22	0.077	0.074
$\text{PO}_4^{3-}$	0.61	0.54	0.165	0.161

Die Kristalle fallen also nur in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich aus. Änderungen am pH-Wert der Lösung sowie den Quellen für die einzelnen Spezies – beispielsweise Zinkacetat an Stelle von Zinkchlorid – könnte dies zwar beeinflussen, aber es ist noch zu klären, ob dann noch die gleichen Phasen erhalten werden. Da sich die Verhältnisse der Eduktkonzentrationen ebenfalls nur leicht verschieben, könnte eine Ausbeutesteigerung eventuell auch durch eine sukzessive Entfernung des Wassers oder Zugabe weiteren Lösungsmittels erfolgen.

### 3.2.3 Synthese von UH–4

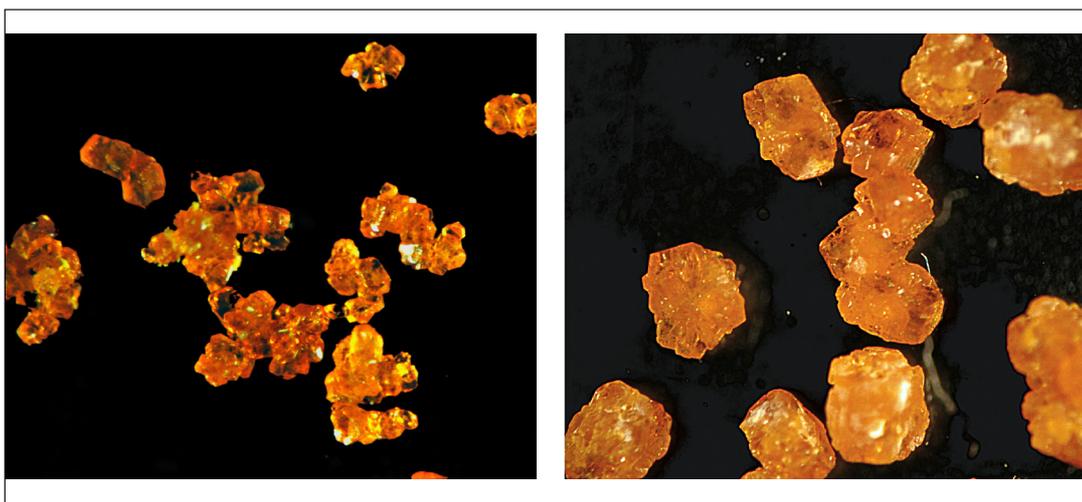
Der Ansatz wird entsprechend Tabelle 3 aufgestellt. Es fällt zunächst das Tetrachlorozincat des Komplexes aus, welches sich aber bei Zugabe der Kaliumhydrogenphosphatlösung wieder löst. Nach einigen Sekunden fällt daraufhin ein sehr feinkristalliner Niederschlag von Hopeit. Gelegentlich fällt UH–4 auch spontan in Form regelmäßig geformter, bis zu 1 mm großer Kristalle aus, welche allerdings von meist schlechter Qualität sind. Das Reaktionsgemisch wird nun für etwa zwölf Stunden bei Raumtemperatur ungerührt stehen gelassen.

UH–4 kristallisiert im Zeitraum weniger Stunden aus dem Gemisch von einer  $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ -Lösung, wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  und einer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung. UH–4 entsteht dabei in einem breiten Konzentrationsfenster, Voraussetzung ist eine niedrige Temperatur (unter  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ), sowie eine ausreichende Chloridkonzentration (vergl. Synthesefeld in Kapitel 4.2, Tabelle 17).

Tabelle 3: Typischer Ansatz zur Darstellung von UH–4.

	M / $\frac{\%}{\text{mol}}$	m / mg	n / mmol	Äquivalente
$[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	399.59	2 000	5.0	1.2
$\text{ZnCl}_2$	136.28	559	4.1	1.0
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	136.09	1 228	9.0	2.2
$\text{H}_2\text{O ges.}$	18.01	14 768	820.0	200.0
	c / $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\rho$ / $\frac{\%}{\text{cm}^3}$	V / mL	
$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{Lsg.}$	1.5	1.130	6.0	
	$V_{\text{ges.}}$ / mL	$V_{\text{PO}_4\text{-Lsg.}}$ / mL		$V_{\text{zusätzl.}}$ / mL
$\text{H}_2\text{O dest.}$	14.8	5.6		9.2

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die wasserunlöslichen Kristalle von UH–4 bleiben zurück. Abbildung 14 zeigt Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen von UH–4. Auf der linken Seite dieser Abbildung sind spontan ausgefallene Kristalle gezeigt, die Millimetergröße erreichen können. Diese wachsen im Lauf der Zeit zu Aggregaten zusammen, welche dann Größen von mehreren Millimetern erreichen (Abb. 14, rechts). Die Größenverteilung ist in einem Ansatz jeweils recht homogen. Die Ausbeute beträgt bei einem Ansatz nach Tabelle 3 typischerweise etwa 6 % bezogen auf die eingesetzte Menge Zinkchlorid. Sie ließe sich sicherlich steigern, wenn der Mutterlauge während der Kristallisation entsprechend Wasser entzogen werden würde.



nach 12 Stunden

nach 7 Tagen

Abbildung 14: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von UH-4.  
Gezeigt ist die häufigste Morphologie (Vergrößerung ca. 20x).

### 3.2.4 Synthese von UH-7

UH-7 kristallisiert aus einer verdünnten Lösung von  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Lösung unter Zugabe von Ethanol. Nach dem Ansetzen entsprechend Tabelle 4 fällt zunächst Hopeit aus. Nach einigen Wochen bei Raumtemperatur kristallisiert zu Lasten des Hopeits UH-7 in relativ großen (bis ca. 1 mm) etwas verwachsenen Kristallen aus. Die Kristallisation wurde nach vier Wochen abgebrochen. Die Verdünnung sowie die Ethanolzugabe sind vermutlich dafür verantwortlich, dass UH-7 anstelle von UH-4 kristallisiert. Die Kristallisation von UH-7 zu Lasten des bereits ausgefallenen Hopeits erfolgt nur bei ausreichender Ethanolzugabe.

Tabelle 4: Ansatz zur Darstellung von UH-7.

	M / %mol	m / mg	n / mmol	Äquivalente
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	399.59	2 000	5.0	1.2
$\text{ZnCl}_2$	136.28	559	4.1	1.0
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	136.09	1 228	9.0	2.2
$\text{H}_2\text{O ges.}$	18.01	14 768	820.0	200.0
	c / mol/L	$\rho$ / %cm <sup>3</sup>		V / mL
$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{Lsg.}$	1.5	1.130		6.1
	$V_{\text{ges.}}$ / mL		$V_{\text{PO}_4\text{-Lsg.}}$ / mL	$V_{\text{zusätzl.}}$ / mL
$\text{H}_2\text{O dest.}$	15.0		5.6	9.4

Dieser Ansatz entspricht der Darstellung von UH-4 und UH-3. Das fertige Synthesegemisch wird sofort nach dem Ansetzen (noch vor dem Ausfallen von Hopeit) mit

30 mL Wasser verdünnt und nach kurzem Rühren mit 5 mL Ethanol versetzt. Nach kurzem Rühren wird das Gemisch bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Hopeit fällt in den ersten Stunden nach dem Ansetzen feinkristallin aus und bleibt über drei Wochen die vorherrschende Phase. In der vierten Woche nach dem Ansetzen zeigen sich größere Kristalle von UH-7. Nach der vierten Woche ist kein Hopeit mehr nachweisbar. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Im konkreten Fall wurden 311 mg orange-gelber Kristalle erhalten, was einer Ausbeute von 426  $\mu\text{mol}$  bzw. etwa 10 % bezogen auf eingesetztes Zinkchlorid entspricht. Damit ist die Ausbeute interessanterweise etwas höher als bei UH-4, was sich sicherlich mit der zugesetzten Menge Ethanol beeinflussen lässt. Bei Zugabe von nur 1.0 mL Ethanol unterblieb die Kristallisation von UH-7.

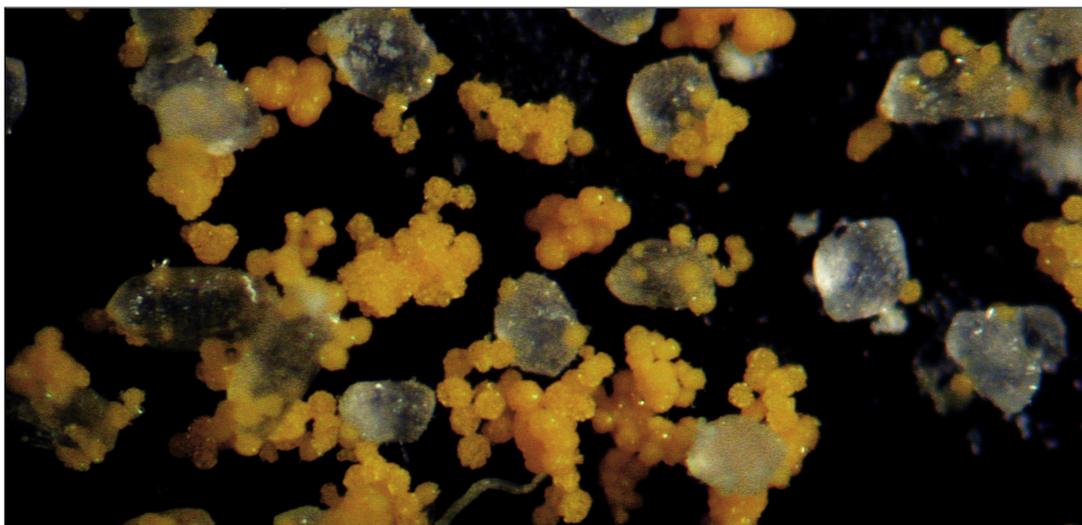
### 3.2.5 Synthese von UH-5

UH-5 kristallisiert aus einer Lösung von enantiomerenreinem  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]-Tartrat, wasserfreiem Zinkchlorid und KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in Form gelber, kugelförmiger Aggregate. Das  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]-Tartrat wurde zunächst wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben hergestellt. Der Ansatz wird mit den in Tabelle 5 angegebenen Mengen bereitet.

Tabelle 5: Ansatz zur Darstellung von UH-5.

	M / % <sub>mol</sub>	m / mg	n / mmol	Äquivalente
[Co(en) <sub>3</sub> ]( <i>tart</i> ) Cl·5H <sub>2</sub> O	512.83	1 076	2.1	1.4
ZnCl <sub>2</sub>	136.28	204	1.5	1.0
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136.09	449	3.3	2.2
H <sub>2</sub> O ges.	18.01	5 403	300.0	200.0
	c / <sup>mol</sup> /L	$\rho$ / % <sub>cm<sup>3</sup></sub>		V / mL
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Lsg.	1.5	1.130		2.2
	V <sub>ges.</sub> / mL		V <sub>PO<sub>4</sub>-Lsg.</sub> / mL	V <sub>zusätzl.</sub> / mL
H <sub>2</sub> O dest.	5.4		2.0	3.4

Dabei löst sich das Tartrat nur unter leichtem Erwärmen (ca. 40 °C). Da das Tartrat nur langsam kristallisiert, kann nach dem Lösen im kalten Wasserbad abgekühlt werden, um der Gefahr einer Racemisierung vorzubeugen. Bei der Zugabe von ZnCl<sub>2</sub> fällt nach deutlicher Verzögerung ein Feststoff, bei dem es sich vermutlich um ein Tartrat-Chlorozincat handelt. Der Feststoff löst sich bei Zugabe der Phosphatlösung nicht vollständig auf, setzt sich jedoch bald ab.



**Abbildung 15: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von UH-5.**  
Bei den großen, klaren Kristallen handelt es sich um Kaliumhydrogentartrat,  
die UH-5-Kügelchen sind ca. 25  $\mu\text{m}$  groß.

Der Ansatz wird über Nacht ruhen gelassen. Dies kann bei einer Temperatur bis 60 °C geschehen. Am nächsten Tag wird das Produktgemisch abfiltriert, gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produktgemisch besteht aus Weinsteinkristallen, welche mehrere Millimeter groß sein können (abhängig von der Temperatur) und gelben, Mikrometer großen, wasserunlöslichen, kugeligen Kristallaggregaten von UH-5. Abbildung 15 zeigt ein typisches Bild aus einem UH-5-Ansatz. Die Kügelchen sind etwa 25  $\mu\text{m}$  groß. UH-5 wird in Kapitel 4.1.4 genauer charakterisiert.

### 3.3 Synthesen der Edukte

#### 3.3.1 Synthese von $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Synthese des Komplexchlorides lehnt sich an Vorschriften von V. L. VARAND et al.<sup>[115]</sup> sowie von BROOMHEAD et al.<sup>[116]</sup> an. In 150 mL Wasser werden 60.1 g Ethylendiamin ( $\rho = 0.897 \text{ g/mL}$ , 1 mol) gelöst und unter Eiskühlung mit 30 mL einer 10 molaren Salzsäure versetzt. Dazu wird eine Lösung von 71.38 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 237.93 \text{ g/mol}$ , 0.3 mol) in 150 mL Wasser gegeben. Schließlich werden 12 g im Vakuum ausgeheizte Aktivkohle zur Lösung gegeben und unter Rühren für vier Stunden Luft durch die Suspension geleitet. Die anfangs tief violette Lösung verfärbt sich dabei zu einem tiefen braunrot. Mit Salzsäure wird die Lösung anschließend neutralisiert, für etwa 10 min auf 80-100 °C erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, wobei die Aktivkohle mit heißem Wasser gewaschen wird, um anhaftendes Produkt zu gewinnen. Beim Einengen der Lösung fallen bis zu Zentimeter große dunkel orange-rote Nadeln des Produktes aus.

Als grünes Nebenprodukt entsteht in geringer Menge *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , dieses deutlich schwerer lösliche Salz fällt in der Regel vor der ersten Produktfraktion.

#### 3.3.2 Synthese von $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]\text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Für die Auftrennung des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes in die optischen Enantiomeren wird mit enantiomerenreiner Weinsäure das Tartratsalz hergestellt. Die Auftrennung der diastereomeren Salze kann dann durch fraktionierte Kristallisation geschehen. Das hier hergestellte Tartrat-Chlorid fällt in großen Kristallen aus, die den Qualitätsansprüchen einer Einkristallanalyse entsprechen. Die Auftrennung wird dadurch deutlich vereinfacht, da die Enantiomerenreinheit bereits an der Textur des Salzes erkennbar ist. Außerdem macht es auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Komplexes möglich.

Um das Tartrat zu erhalten, wird der Komplex zunächst wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben hergestellt. Das Tartrat wird durch Anionenaustausch an einem stark basischen Anionentauscher gewonnen. Dazu wird eine chromatografische Säule mit 50 mm Durchmesser und etwa 40 cm Höhe eines stark basischen Anionentauschers benutzt. Der Anionentauscher (Lewatit M511 von BAYER) wird zunächst mit 2 N NaOH in die OH-Form überführt und nach neutral waschen mit einer Lösung von 1 mol/L L-(+)-Weinsäure in die Tartrat-Form gebracht. Über die so vorbereitete Säule wird eine Lösung von 24 g (60 mmol)  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 150 mL Wasser laufen gelassen.

Sobald das Eluat fast farblos ist, wird es für eine fraktionierte Kristallisation eingengt und noch in der Hitze (50-60 °C) mit Ethanol versetzt. Die zunächst ausgefallenen stark verwachsenen Aggregate altern abgedeckt über Nacht zu gut ausgebildeten, lattenförmigen Kristallen (ohne Ethanolzugabe fallen stark verwachsene und verzwilligte Nadeln aus, welche möglicherweise ebenfalls enantiomerenrein sind, deren Struktur jedoch nicht gelöst werden konnte). Ein zu starkes Einengen hat selbstverständlich das Ausfallen beider Enantiomere in zueinander diastereomeren Salzen zur Folge. Der Unterschied in den Löslichkeiten ist jedoch offensichtlich beträchtlich. Das schwerer lösliche Diastereomer fällt in Form feiner gelber Nadeln aus, die stark büschelartig verwachsen sind.

Die absolute Struktur konnte per Einkristallanalyse aufgeklärt werden. Die Daten der Strukturlösung sind im Anhang C.2 wiedergegeben. Das aus den Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm kann zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit verwendet werden.

Ein Versuch zur Abtrennung des Tartrats vom  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  schlug fehl, da Racemisierung eintrat. Racemisierung in der Lösung fand im Neutralen bereits bei 50 °C im Zeitraum weniger Stunden statt.

## 3.4 Synthese von Aluminiumphosphaten

### 3.4.1 Benutzter Aufbau

In Kapitel 2.4 wurde die Glycolsynthese kurz vorgestellt. Wie beschrieben wird in dieser Methode ein fertiges Synthesegel für  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  in heißes Ethylenglycol getropft. Für die Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit OLAF MUSOLF ein Aufbau entwickelt, der eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet, dabei aber die Vorteile der offenen Synthese beibehält. Die offene Synthese lässt sich prinzipiell auf sehr einfache Weise in einem inerten Gefäß auf einer Heizplatte durchführen. Die Wahl der einzelnen Komponenten des Aufbaus wird in Kapitel 5.1.2 ausführlich begründet.

Für die im Folgenden beschriebene Synthese wird ein 100-mL-Erlenmeyerkolben (Reaktionsgefäß) mit schmalen Hals gewählt (die Größe des Kolbens muss gegebenenfalls an die Ansatzgröße angepasst werden). Das Reaktionsgefäß wird mit einer Schicht Aluminiumfolie etwas gegen die Lufttemperatur isoliert. Die beheizten Flächen werden selbstverständlich davon ausgenommen. Als Heizmedium wird ein Metallbad verwendet, welches sich auf der Heizplatte eines Magnetrührers befindet. In das Reaktionsgefäß werden 20 mL Ethylenglycol (Reaktionsmedium) gegeben und das Gefäß in das Metallbad abgesenkt. Das Reaktionsmedium wird dabei ständig mit mittlerer Geschwindigkeit gerührt. In dem für diese Arbeit verwendeten Aufbau konnte dies noch magnetisch geschehen, mit dem positiven Nebeneffekt, dass das Metallbad selbst auch gerührt wurde. Aufgrund der hohen Wärmekapazität des Metallbades erhitzt sich das Glycol sehr schnell und beginnt je nach Wassergehalt und Temperatur des Metallbades zu sieden.

Für systematische Untersuchungen zum Einfluss bestimmter Parameter, muss die Heizleistung auf die Zugabegeschwindigkeit des Eduktgemisches und die Reaktionstemperatur eingeregelt werden. Dazu wird eine Testlösung aus Wasser und Ethylenglycol angesetzt. Das Verhältnis der beiden Substanzen sollte dabei derjenigen im zugetropften Eduktgemisch entsprechen. Durch die Zugabe einer kleinen Menge Wasser (ca. 1 mL) wird dazu zunächst der Siedepunkt des Reaktionsmediums abgesenkt. Durch die Rektifikation an der Gefäßwand entweicht deutlich mehr Wasser als Glycol, der Siedepunkt des Reaktionsmediums steigt daher langsam und kontinuierlich an. Ist die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht, wird die Zugabe der Testlösung mit der gewünschten Zugabegeschwindigkeit gestartet. Das Metallbad reagiert durch den schnellen Wärmeübergang (Konvektion) relativ prompt auf Änderungen der Heizleistung des Rührers, was die Einstellung der notwendigen Leistung entsprechend vereinfacht (die Konstanz der Heizleistung des Rührers vorausgesetzt). Wenn die korrekte Einstellung der Heizleistung gefunden wurde, wird der Siedepunkt der

Glycols mit etwas Wasser wieder etwas unter die Reaktionstemperatur abgesenkt und die Zugabe des Eduktgemisches vorbereitet. Diese kann mit der eingestellten Geschwindigkeit bei gleichbleibender Heizleistung erfolgen, sobald die Reaktionstemperatur wieder erreicht wurde.

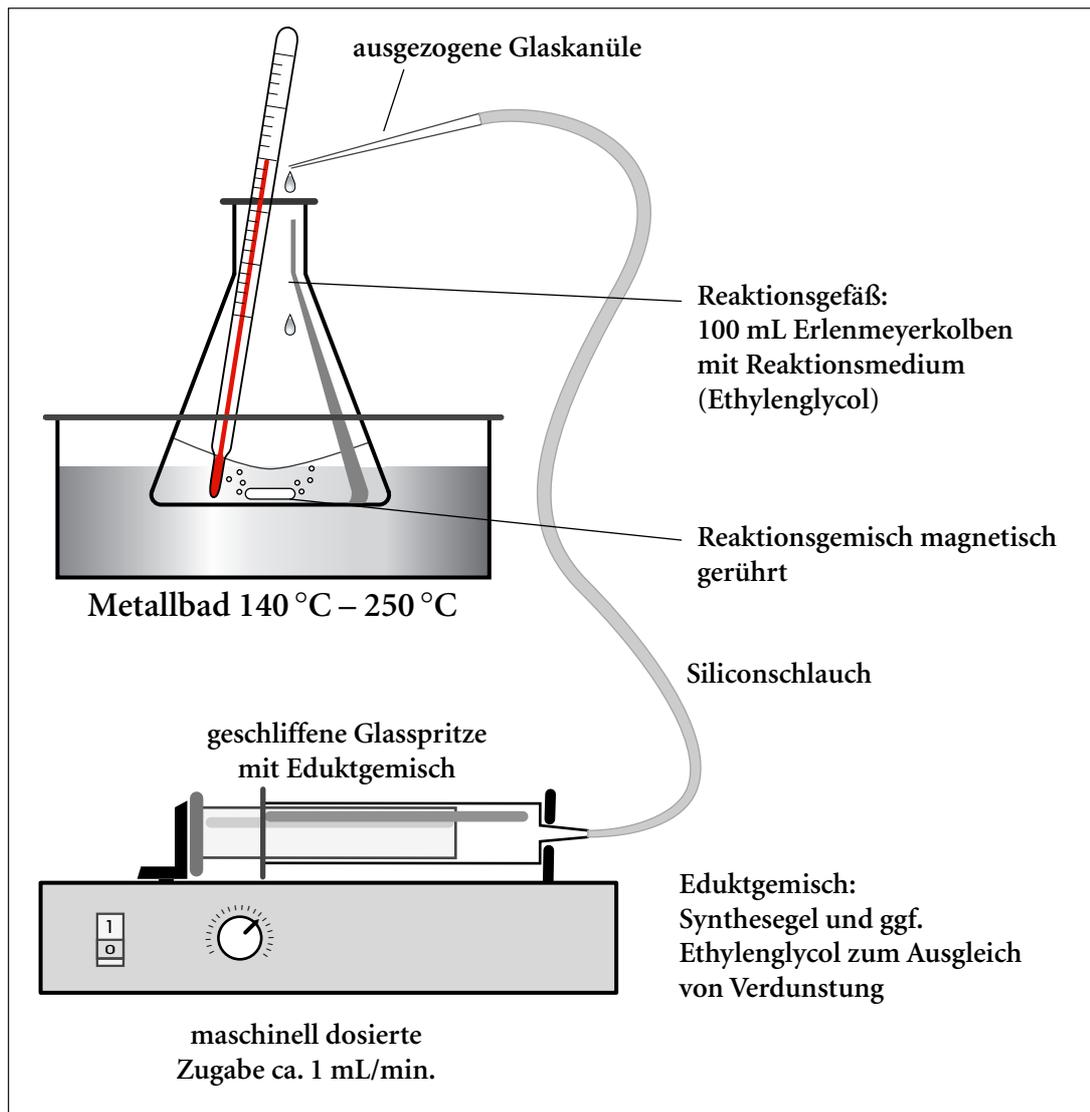
Das Eduktgemisch besteht aus dem gealterten Synthesegel, dem gegebenenfalls etwas Glycol zugesetzt wurde (zum Ausgleich der verdampfenden Menge). Die erforderliche Glycolmenge hängt von der Geometrie des Reaktionsgefäßes, der Reaktionstemperatur und der Zugabegeschwindigkeit ab und muss ermittelt oder abgeschätzt werden. In der Regel sind  $\frac{1}{2}$  bis 1 Volumenäquivalent Glycol ausreichend, sodass insgesamt ca. 15-20 mL Eduktgemisch zugegeben werden. Sollte die Glycolmenge nicht ausreichen, kann sie während der Reaktion auch getrennt von der Eduktzugabe erhöht werden. Dies hat auf den Syntheseerfolg – sofern es bei der Zugabe weniger Milliliter bleibt – keinen Einfluss.

Für die Zugabe des Eduktgemisches wurde eine Spritzenpumpe mit Spindeltrieb verwendet. Im Vergleich zu anderen Pumpen zeichnen diese sich durch einen relativ konstanten Volumenstrom aus. Das Eduktgemisch wird in einer geschliffenen Glasspritze vorgelegt, da diese eine geringe Haftreibung aufweisen, was wiederum der Konstanz des Volumenstromes zuträglich ist.

Das verwendete Metallbad (Bi:Pb:Sn 2:1:1) schmolz bei etwa 140 °C auf und erlaubte somit Reaktionstemperaturen im Bereich 140 °C bis 180 °C einzustellen. Die Obergrenze wird von der Siedetemperatur des Glycols begrenzt. Die Verwendung höher siedender Lösemittel wie Diethylenglycol könnte diese Grenze noch weiter anheben. Oberhalb von 250 °C (Badtemperatur) beginnt das Metallbad oberflächlich merklich zu oxidieren, was jedoch seine Funktion nicht beeinträchtigt. Alle Geräte werden nach der Synthese mit konzentrierter Natronlauge gereinigt.

### 3.4.2 Ansatz des Synthesegels

Das Synthesegel wird im Wesentlichen so hergestellt, wie bereits von C. Panz<sup>[50]</sup> beschrieben. Es entspricht in der Zusammensetzung üblichen Ansätzen, wie sie auch für Synthesen im Autoklaven bereit werden. Die Menge des Strukturdirektors kann erhöht werden, wenn die Synthese wegen des Verdampfens des SDA aus dem Reaktionsgemisch misslingt, allerdings muss dann eventuell die Synthesezeit oder Temperatur an die geänderten Bedingungen (pH!) angepasst werden. Der Ansatz wurde für die Reihenuntersuchungen auf eine kleinere Menge heruntergerechnet oder aliquot geteilt.



**Abbildung 16: Aufbau für die Darstellung von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  mit der offenen Synthese in Ethylenglycol.**

Das Eduktgemisch wird über eine Spritzenpumpe aus dem medizinischen Bereich zudosiert. Die angegebene Zugabegeschwindigkeit dient lediglich als Richtwert.

Es werden 0.4 mL 85 % ige Phosphorsäure (entspr. 0.59 g, 6.0 mmol  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) in 16 mL Wasser gelöst und dazu 1.3 mL Triethylamin (0.97 g, 9.6 mmol) bzw. 1.8 mL Tripropylamin (1.37 g, 9.6 mmol) gegeben. Das Amin bildet zunächst eine organische Phase, die nur langsam in Lösung geht. Im verschlossenen Gefäß wird so lange gerührt, bis sich keine Tröpfchen mehr erkennen lassen. Dann werden 0.72 g (3.5 mmol) pulverförmiges Aluminiumtriisopropylat portionsweise zugegeben. Die Suspension wird im geschlossenen System unter Rühren mindestens eine Stunde lang hydrolysiert und anschließend mit 0.16 mL konz. HF (48 %, entspr. 89 mg, 4.5 mmol) versetzt.

Das Gemisch kann dann praktisch sofort eingesetzt werden, für optimale Phasenreinheit sollte das Synthesegel jedoch mindestens eine Stunde altern. Noch besser ist

eine Alterungszeit von 12 h, die zu einem deutlich homogeneren Synthesegel führt, welches sich nicht so leicht absetzt und sich entsprechend besser über den Spritzenautomaten dosieren lässt. Während der gesamten Alterungszeit sollte das Synthesegel gerührt werden, um ein Absetzen zu verhindern. Ein abgesetztes Synthesegel verfestigt sich mit der Zeit und sollte in dieser Form nicht mehr verwendet werden.

Für die Synthese wird das Synthesegel ggf. mit etwa 5 mL Ethylenglycol versetzt und in eine geschliffene 25-mL-Glasspritze aufgenommen. Als Reaktionsmedium werden für diese Ansatzgröße 20 mL Ethylenglycol vorbereitet.

## 4 Zincophosphatcomposite mit Cobalt-Aminkomplexen

### 4.1 Charakterisierung und Strukturbestimmung

#### 4.1.1 UH-3: $\Delta_{\delta\lambda\lambda}/\Lambda_{\lambda\delta\delta}$ -[Co(en)<sub>3</sub>][Zn<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)H<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] · 3H<sub>2</sub>O

##### 4.1.1.1 Strukturbeschreibung von UH-3

UH-3 ist eine Raumnetzstruktur, die sich aus überbrückten Schichten herleiten lässt. UH-3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a=1.0372$  nm,  $b=1.5062$  nm,  $c=2.1554$  nm und  $\beta=115.42^\circ$ . Die Einkristallanalyse konnte bis zu einem Wert  $wR^2 = 8.43$  % und  $S = 0.829$  verfeinert werden. Die Ergebnisse der Strukturlösung mit allen Gütefaktoren, Atompositionen und Bindungslängen und -Winkeln sind im Anhang C.3.1 aufgeführt. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Der Komplex liegt in der  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$ , bzw.  $\Lambda_{\lambda\delta\delta}$  Konformation vor. UH-3 hat eine Dichte von  $2.158$  g/cm<sup>3</sup> und enthält den SDA-Komplex zu Zn<sup>2+</sup> und P<sup>5+</sup> im Verhältnis 1:3:5.

Es soll bereits hier auf die ungewöhnliche Koordination am Zn-Atom Zn3 hingewiesen werden. Trotzdem dieses bereits wie die anderen Zinkatome vierfach in das Netzwerk eingebunden ist, trägt es zusätzlich ein fest gebundenes Kristallwassermolekül.

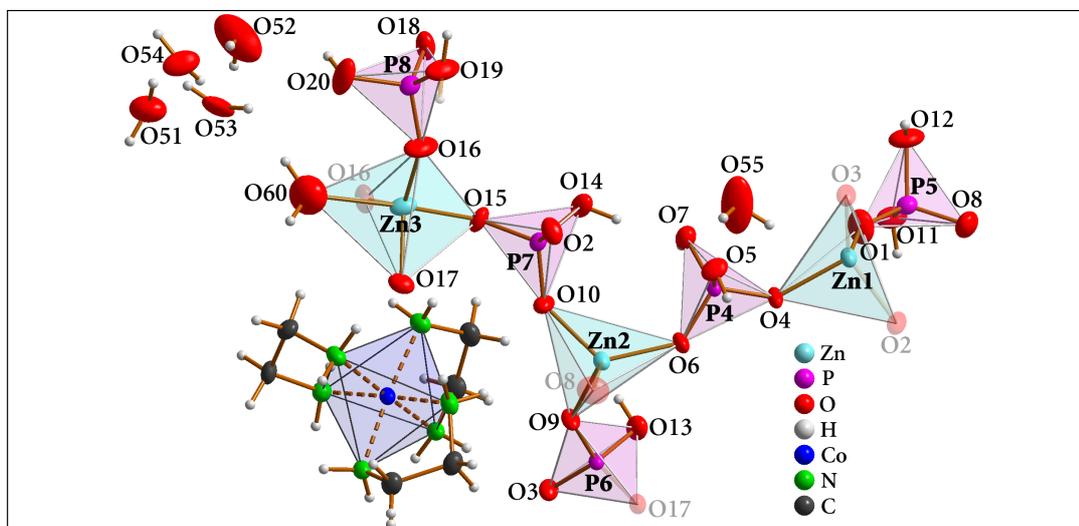


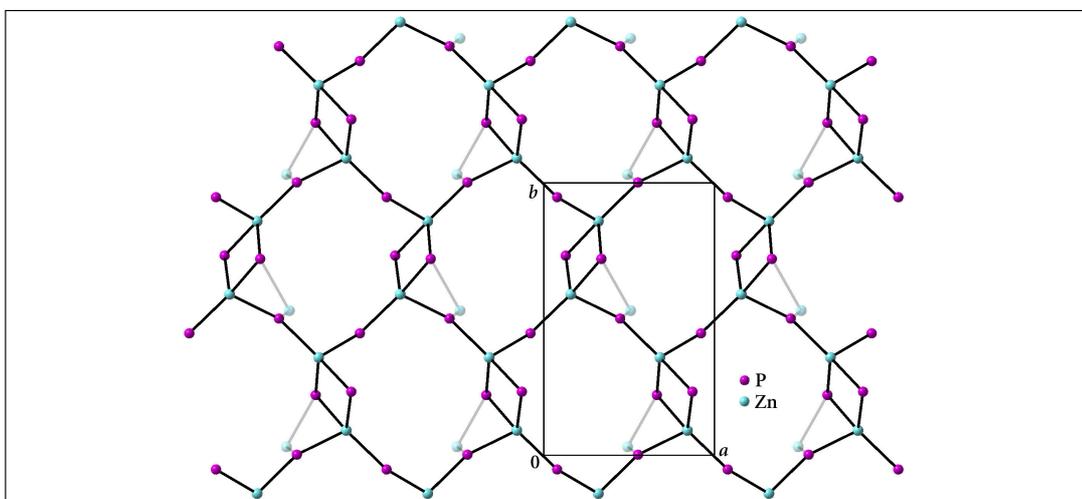
Abbildung 17: Kristallstruktur von UH-3: Die asymmetrische Einheit.

Schwingungsellipsoide gelten für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Um Koordinationspolyeder zu vervollständigen wurden zusätzliche, symmetrieäquivalente Sauerstoffatome transluzent dargestellt.

In den Abbildungen 18 und 19 sind Darstellungen der Tetraederverknüpfung im UH-3 wiedergegeben. Im UH-3 sind  $[\text{ZnO}_{4/2}]$  und  $[\text{PO}_{4/2}]$  streng alternierend miteinander verknüpft. Dabei sind zwei der fünf Phosphattetraeder lediglich zweifach ins Netzwerk eingebunden. Alle Zinkionen sind dagegen vierfach verknüpft. Die Struktur des Wirtnetzwerkes kann man sich aufgebaut denken aus Zinkphosphatschichten, die in größeren Abständen über Viererringe miteinander verknüpft sind und so eine dreidimensionale Struktur mit sehr großen Hohlräumen bilden.

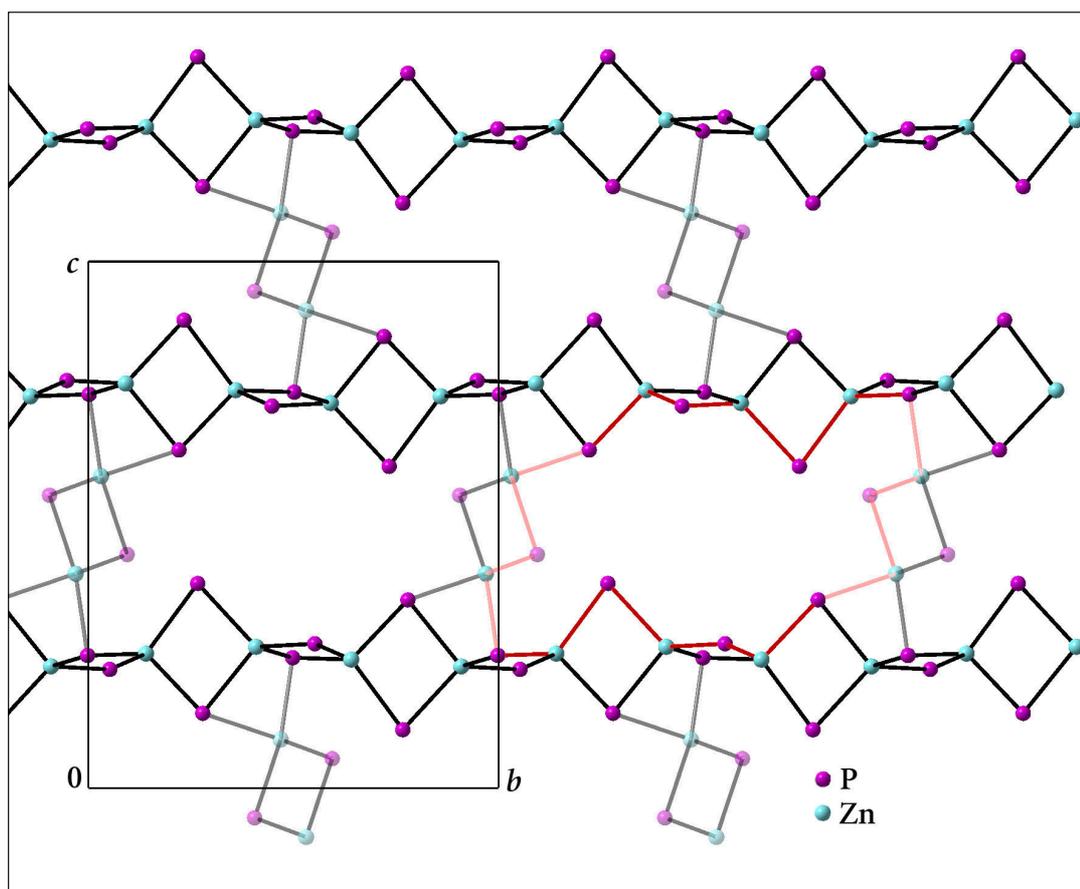
Die Zinkphosphatschichten im UH-3 werden von Zwölferringen aufgebaut, die jeweils zwischen zwei Zinkionen zwei Zn–O–P–O–Zn-Kanten teilen, in  $a$ -Richtung jedoch über einen Viererring verknüpft sind, der in etwa senkrecht zur Schichtebene steht ( $91.41^\circ$ , vergl. Abb. 19). In Abbildung 19 ist die Verknüpfung dieser Schichten zu einer dreidimensionalen Struktur dargestellt. Jeder Zwölferring wird hierzu über jeweils einen Viererring mit der nächsten Schicht verbunden. Dies geschieht alternierend nach oben und nach unten, so dass 20er Ringfenster in der Struktur entstehen, was für zeotype Materialien eine außergewöhnliche Ringgröße darstellt und bei Zinophosphaten bislang erst in zwei Fällen dokumentiert ist.<sup>[86, 87]</sup> Einer dieser 20er Ringe ist in Abb. 19 farblich hervorgehoben. Interessanterweise dienen als Kanten dieser Ringe ihrerseits ausschließlich Viererringe die überwiegend in einer *spiro*-Anordnung verknüpft sind.

In Abb. 19 treten diese *spiro*-verknüpften Viererringe deutlich hervor. Die Zwölferringe jeder Schicht liegen erkennbar in einer Ebene, was noch einmal zeigt, dass die Beschreibung als verbrückte Schichtstruktur korrekt ist. Die Zinkphosphatschichten sind leicht gewellt, was noch durch die erwähnte *spiro*-Verknüpfung verstärkt wird. Entsprechend der niedrigen Symmetrie der Raumgruppe  $P2_1/c$  sind die Sechseringe



**Abbildung 18: Die Netzwerktopologie von UH-3 entlang  $c$  betrachtet.**

Dargestellt sind nur die Tetraederzentren des Netzwerkes; Blick entlang  $c$ . Nach oben und unten aus der Papierebene heraus ragen die Viererringe, welche die Zinkphosphat-Schichten untereinander verbinden. Die ersten Zinkionen dieser Viererringe sind durchscheinend dargestellt.



**Abbildung 19: Die Netzwerktopologie von UH-3 entlang  $a$  betrachtet.**  
 Dargestellt sind nur die Tetraederzentren des Netzwerkes; Blick entlang  $a$ .  
 Die Zinkphosphat-Schichten sind durch Viererringe verbunden,  
 welche hier durchscheinend wiedergegeben wurden.

in der Ebene leicht verzerrt. Betrachtet man die Verknüpfung dieser Schichten untereinander, so ergibt sich ein von vielen Zinkphosphaten bekanntes Muster<sup>[88]</sup> von gewellten Zinkphosphatschichten, welche über „Säulen“ miteinander derart verknüpft sind, dass große Hohlräume im Netzwerk entstehen, in denen das SDA residiert.

Werden die Phosphat- und Zinctetraeder mit ihren Sauerstoffatomen dargestellt, so wird die Faltung der Zinkphosphatschichten noch deutlicher. Abbildung 20 zeigt eine Ansicht von UH-3 entlang der  $a$ -Achse. Die großen Fenster der Struktur (hier gegenüber Abb. 19 um  $90^\circ$  gedreht) werden durch Phosphattetraeder verengt und der verbliebene Platz im Wesentlichen durch die Kristallwassermoleküle (O51 bis O55) eingenommen. In die Schichten sind jeweils auf beiden Seiten die SDA-Komplexe (in ihren  $\Delta\delta\lambda\lambda$ - bzw.  $\Lambda\lambda\delta\delta$ -Konformeren) eingebettet. Der verbleibende Platz in den Kanälen des UH-3 wird von Kristallwassermolekülen besetzt, welche durch starke Wasserstoffbrückenbindungen an die Phosphatgruppen des Netzwerkes gebunden sind.

Der niedrige Kondensationsgrad im UH-3 schlägt sich auf vielerlei Weise in den physikalischen Eigenschaften nieder. Insbesondere ist hier die mit  $2.145 \text{ g/cm}^3$  relativ geringe Dichte zu nennen. Sie lässt sich zwanglos auf die großen Zwanzigerringfenster der Struktur zurückführen, in deren Inneren sich eine Domäne befindet, die nur von Kristallwassermolekülen okkupiert wird. Die geringe Dichte und der geringe Kondensationsgrad kann mit der kinetisch geprägten Reaktionskontrolle durch die sehr milden Reaktionsbedingungen – mehrere Tage bei Raumtemperatur – erklärt werden. Dieser Befund entspricht auch den Erwartungen gemäß der Ostwaldschen Stufenregel.

Die großen Fenster des Netzwerkes sowie dessen niedriger Kondensationsgrad lassen sich zudem auf die Wechselwirkungen mit dem Gast zurückführen. Dabei sind drei Wechselwirkungen von Bedeutung: ionische Wechselwirkungen zwischen dem negativ geladenen Gerüst und dem positiv geladenen Komplex, schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Gerüstatomen und den aliphatischen, mit hin hydrophoben Bereichen des Gastes sowie starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Protonen des Gastes und den Sauerstoffatomen (der P–O–Zn Brücken, wie auch den PO-Gruppen) des Netzwerkes.

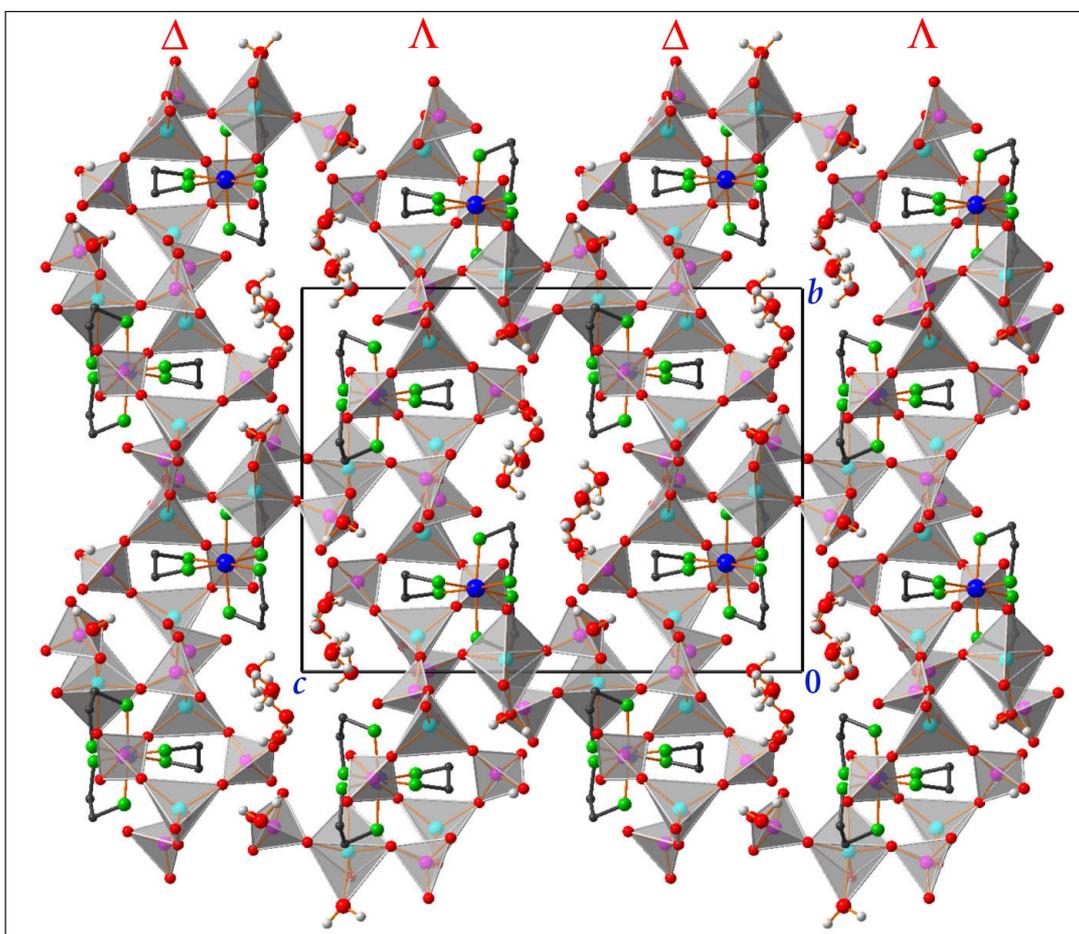


Abbildung 20: Ausschnitt aus der Struktur von UH-3 entlang  $a$  betrachtet.  
Die Wasserstoffatome des Komplexes wurden vernachlässigt.  
Die Chiralität der Komplexe ist schichtweise identisch und über der Grafik angegeben.

## 4.1.1.2 Wirt-Gast-Wechselwirkung im UH-3

Entsprechend der Lage der Symmetrieelemente ist jede Zinkphosphatschicht des UH-3 für sich genommen chiral. Auf beiden Seiten der Schicht liegt dabei das gleiche Enantiomer des Komplexes. Wie bereits in Abb. 20 angedeutet, wechseln sich hierdurch Schichten mit  $\Delta$ -Enantiomeren und solche mit  $\Lambda$ -Enantiomeren ab. Eine solche lokale Enantiomerentrennung wurde auch 1999 von C. PANZ im Falle des LMU-6 beschrieben,<sup>[50]</sup> 2001 noch einmal an dieser und einer weiteren Zn-P-O-Phase ebenfalls mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex von RUREN XU und Mitarbeitern<sup>[98]</sup> gefunden und darf mit dieser Arbeit somit als das übliche Verhalten dieser Phasen angesehen werden. Das Chloridsalz des Komplexes, welches ebenfalls in einer Einkristallstrukturlösung aufgeklärt wurde, kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  und zeigt eine solche räumliche Trennung der Enantiomeren nicht. Daraus lässt sich schließen, dass der energetische Vorteil dieser lokalen Racematspaltung erst durch das Zusammenspiel mit der langreichweitigen anorganischen Matrix entsteht.

In Abbildung 20 ist darüber hinaus bereits zu erkennen, dass die aliphatischen  $\text{C}_2$ -Brücken in die Fenster des Netzwerkes hineinragen. In den Abbildungen 21 und 22 sind zwei Darstellungen von Ausschnitten der UH-3-Struktur dargestellt, in denen die Einbettung der Komplexe in die Wirtmatrix gut zu erkennen ist.

Aus den Abbildungen wird deutlich, dass die Komplexe eng in die Zinkphosphat-schicht eingebunden werden und in diese mit jeweils einer Ethylen-Brücke hineinragen. Der Platz, den diese aliphatischen Gruppen brauchen, wird – wie aus Abb. 22 ersichtlich – von den bereits beschriebenen Zwölferringfenstern der Schichten zur Verfügung gestellt. Die genaue Anpassung des Wirtnetzes an den Gast wird noch

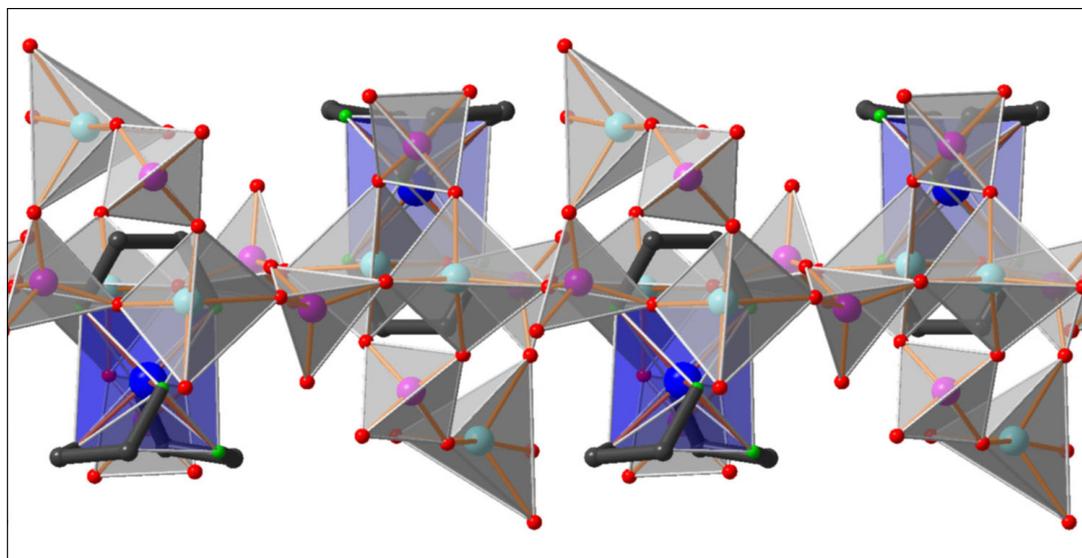


Abbildung 21: Ausschnitt aus der Struktur von UH-3 entlang  $b$  betrachtet.  
Die Wasserstoffatome sowie Kristallwassermoleküle sind nicht dargestellt.

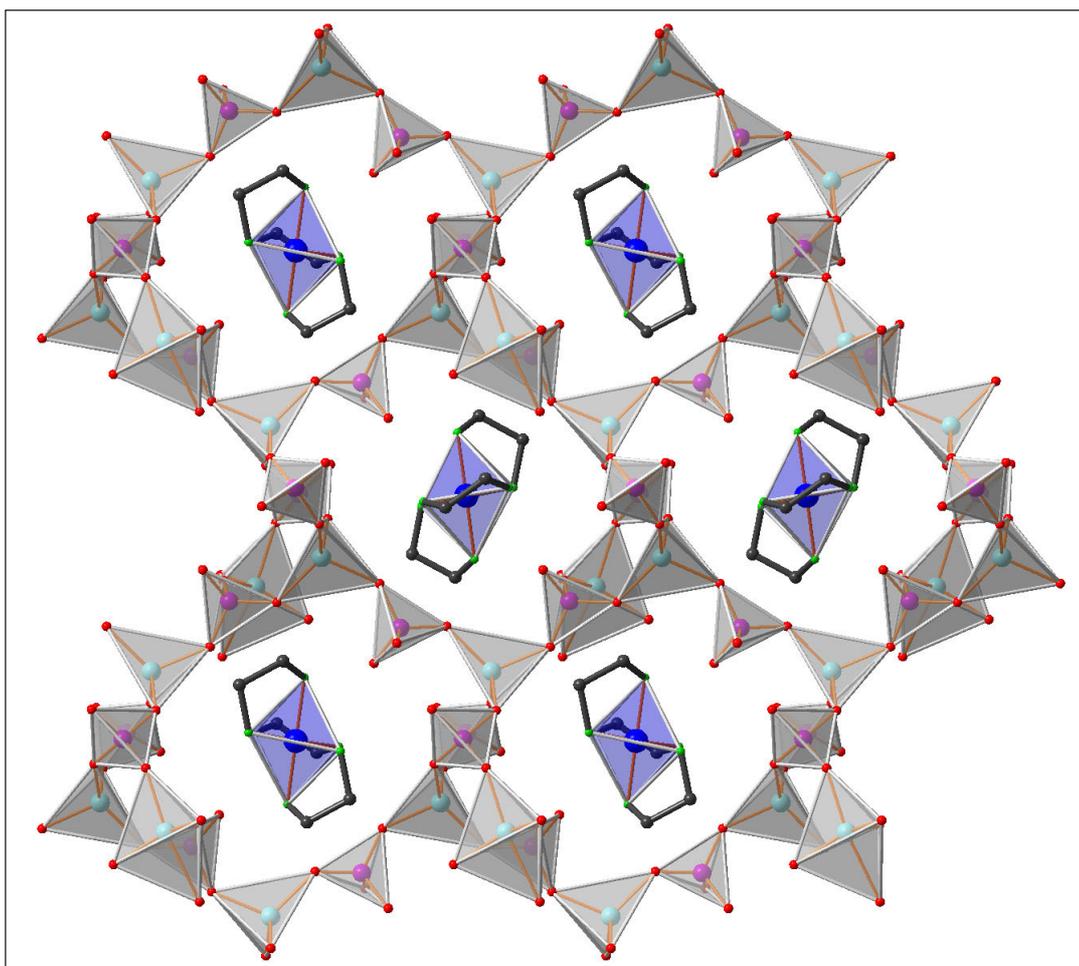
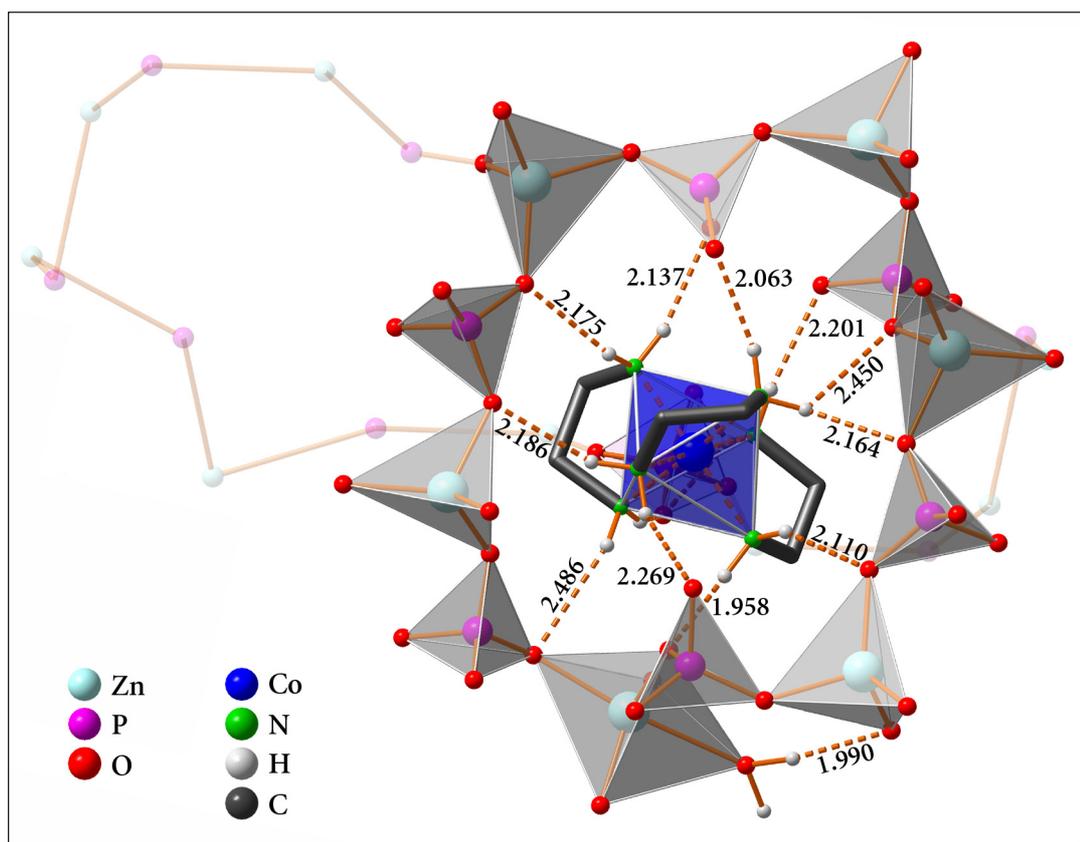


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Struktur von UH-3 entlang  $c$  betrachtet.  
Wasserstoffatome sowie die Kristallwassermoleküle sind nicht dargestellt.

deutlicher, wenn sie entsprechend den in Kapitel 2.3.3 vorgestellten Methoden analysiert wird.

Ein Blick auf die Konformation des Komplexes (Abb. 17) zeigt, dass die oktaedrische Koordination am Cobaltion etwas verzerrt ist. Eine solche Verzerrung des Komplexes ist ein enthalpiehebender Prozess, der entsprechend energetisch aufgewogen werden muss, was in diesem Fall nur durch die Wechselwirkungen mit dem anorganischen Gerüst geschehen kann: durch die sterische Enge in der ‚Zinkphosphattasche‘ des Komplexes sowie die starken Wasserstoffbrückenbindungen zum Netzwerk.

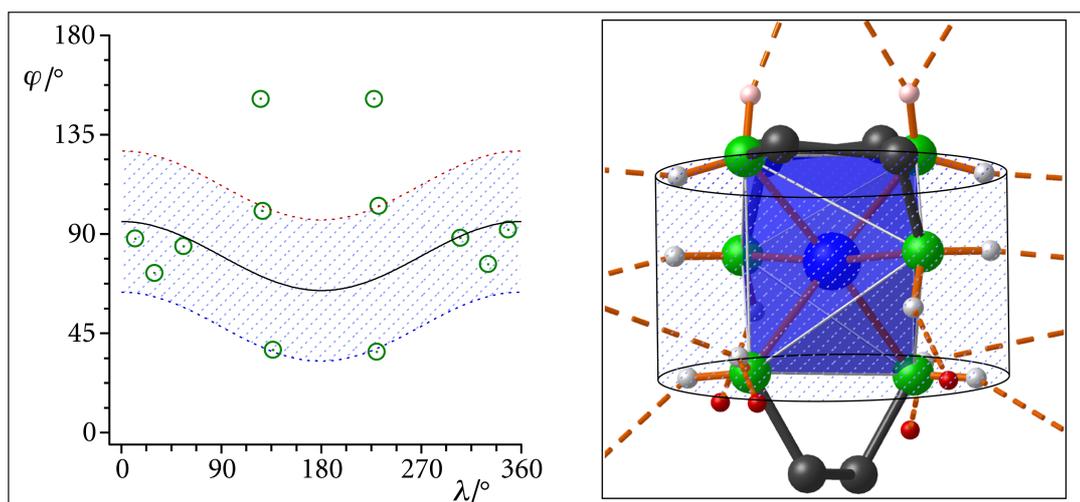
Die Einbindung des Komplexes in das Zinkphosphatnetzwerk über starke Wasserstoffbrückenbindungen wird in Abbildung 23 deutlich. Diese Sicht auf das Zwölferingfenster zeigt, wie dieses dazu dient, eine der aliphatischen  $C_2$ -Brücken aufzunehmen und die zahlreichen starken Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zum Netzwerk zu ermöglichen. Jedes NH-Wasserstoffatom des Komplexes findet mindestens einen Bindungspartner im Netzwerk. Einer der *en*-Liganden ist gegen



**Abbildung 23: Einbettung des Komplexes in das Netzwerk von UH-3 (etwa entlang  $c$ ).** Man blickt direkt auf eine der Ethylenbrücken eines *en*-Liganden. Zur besseren Übersicht sind nur die Koordinationspolyeder im umgebenden 12er Ringfenster, sowie des Cobaltions dargestellt. Die Ethylenbrücken des Komplexes sind als dicke Stäbe angedeutet. Das große 20er Ringfenster in  $a$ -Richtung ist transluzent unterlegt. Es sind außerdem die Wasserstoffbrückenbindungen mit ihren H $\cdots$ O Bindungslängen in Å wiedergegeben.

die anderen im Komplex verdreht ( $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$  bzw.  $\Lambda_{\lambda\delta\delta}$ ). Diese Konformation geht mit einer Stellung der NH-Atome einher, bei der die NH-Bindungen in einen Ring um den Komplex weisen.

In Abbildung 24 links wird dieser Umstand grafisch dargestellt. Die durchgezogene, schwarze Kurve entspricht einem Kreis um das Zentralatom. Die unterbrochenen Kurven entsprechen einer Abweichung von dieser Idealen von je  $32^\circ$ . Die Wasserstoffatome weisen also überwiegend in einen Ring, der – in Polarkoordinaten – eine Breite von  $64^\circ$  aufweist. Für das Zincophosphatgerüst bedeutet dies, dass die Wasserstoffbrückenbindungskapazitäten dieser Protonen leicht mit einer zweidimensionalen Umgebung abgesättigt werden können. In Abb. 24 rechts ist der Komplex ohne das Zincophosphatnetzwerk dargestellt. Lediglich die Wasserstoffbrückenbindungen sind angedeutet. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die meisten Wasserstoffatome, auch wenn sie etwas aus der Ebene herausweisen, ihre Bindungspartner in einem Ring finden, der offensichtlich in etwa die Höhe des Komplexes selbst hat. Es ist ebenfalls eindrucksvoll zu sehen, dass die  $C_2$ -Brücken der Liganden aus diesem ring-



**Abbildung 24: Raumrichtungen der bindenden Kontakte der NH-Atome des Komplexes im UH-3.**

Links: Raumrichtungen der NH-Bindungen (Polarkoordinaten). Zwei NH-Protonen müssen separat abgesättigt werden (rechts rötlich hervorgehoben), da sie aus dem Ring herausragen.

förmigen Bereich des Komplexes hinausragen. Ein weiterer Hinweis darauf, wie stark das Bestreben des Netzwerkes ist, die aliphatischen Bereiche zu vermeiden.

In Abb. 24 wird auch deutlich, dass es unmöglich ist, die NH Atome des Komplexes vollständig in einer zweidimensionalen Umgebung abzusättigen. In der rechten Hälfte der Abbildung sind die zwei Wasserstoffatome farblich hervorgehoben, welche nicht in dieser Ebene untergebracht werden können, da sie nahezu senkrecht dazu stehen (siehe auch den Graph links: die Differenz zwischen der NH-Position und der schwarzen Kurve beträgt für diese Positionen jeweils etwa  $80^\circ$ ). Die zwei Wasserstoffatome, welche so aus dem Ring herausragen, sind von den Sauerstoffatomen des Netzwerkes denkbar schlecht zu erreichen. Während die anderen Protonen in einen Bereich hineinragen, der weitgehend frei von den aliphatischen Einheiten der Liganden ist, sind diese zwei NH-Protonen geradezu zwischen zwei  $C_2$ -Brücken eingeklemmt. Entsprechend schwer ist es für das Netzwerk, diese Ethylenbrücken zu meiden und dennoch mit den NH-Protonen eine Brückenbindung einzugehen.

In Abbildung 25 ist zu sehen, wie das Netzwerk es schafft, auch mit diesen Wasserstoffatomen eine enge Wechselwirkung einzugehen. In dieser gegen Abb. 23 um etwa  $90^\circ$  gedrehten Ansicht blickt man wiederum in den Zwanziger-Ringkanal des Netzwerkes. In diesem Ring residieren je zwei Komplexe. Die Zinco-phosphattetraeder in der Umgebung beider Komplexe sind in Abb. 25 jeweils vollständig wiedergegeben der Rest des Zwanziger-Rings ist transluzent in Form der verbundenen Tetraederzentren dargestellt.

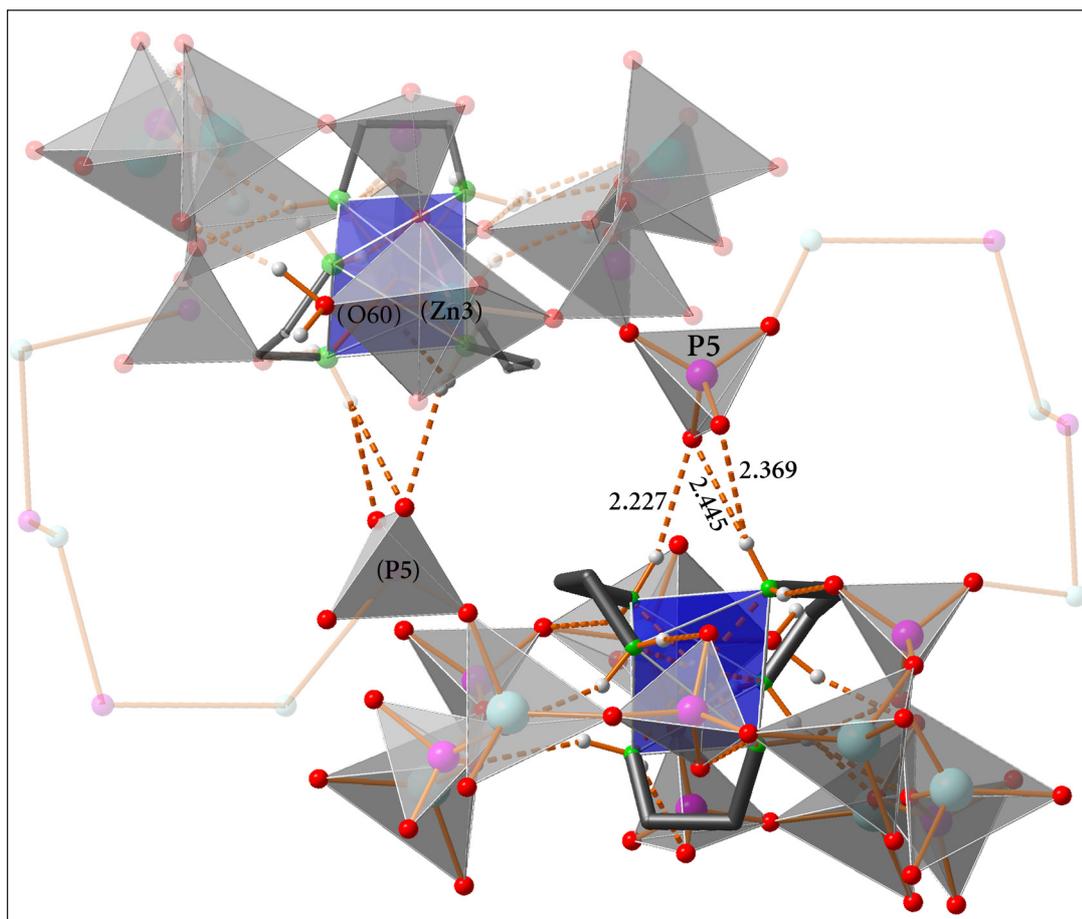


Abbildung 25: Einbettung des Komplexes in das Netzwerk von UH-3 (etwa entlang *a*).  
Der Zwanziger-Ring des Netzwerkes reicht eine Phosphatgruppe an die Protonen im entlegenen Teil des Komplexes.

Es ist zu erkennen, wie das Netzwerk in großen Schlaufen jeweils um die aliphatischen Bereiche der Strukturdirigenten herumläuft, und von der anderen Seite einen Phosphattetraeder in die Nähe der NH-Protonen bringt, um N-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Diese bleiben zwar vergleichsweise lang und damit schwach, aber diese Wechselwirkungen können sicherlich als für die Ausbildung dieser Struktur wesentlich angesehen werden. Der ungewöhnlich große Ring im Netzwerk wird dadurch ebenso verständlich, wie dessen stark gefaltete Form.

In Abb. 25 ist der entsprechende symmetrieäquivalente Phosphattetraeder P5 gekennzeichnet. Die Ethylenbrücke, welche in dieser Abbildung nach links in

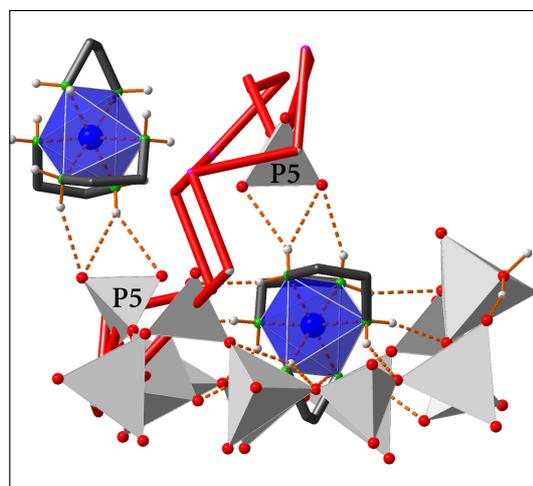


Abbildung 26: Relative Lage der zwei Komplexe eines 20er Ringes im UH-3.  
Die Verknüpfung der Tetraederzentren des Zwanziger-Ringes ist rot hervorgehoben.

die große Schlaufe des Netzwerkes reicht, kommt aber nicht in Kontakt mit derjenigen des zweiten Komplexes, da die 20er Ringe entsprechend dem monoklinen Winkel schräg auf die Zincophosphatschichten treffen. Die beiden Phosphattetraeder P5 liegen damit letztlich auf verschiedenen Seiten des Ringes, wie aus der gegen Abb. 25 um  $90^\circ$  (um die Senkrechte) gedrehten Abbildung 26 hervorgeht. Die Phosphattetraeder selbst zeigen fast senkrecht auf die Wasserstoffatome mit denen sie wechselwirken. Die Ethylenbrücken werden in größerem Abstand von Kristallwassermolekülen umgeben, die ihrerseits über starke Wasserstoffbrücken an das Netzwerk gebunden sind.

#### 4.1.1.3 Kontakthistogramme für den Strukturdirigenten im UH-3

Gemäß den Methoden, welche in Kapitel 2.3.3 vorgestellt und intensiv beschrieben wurden, wurde auch eine Analyse der nächsten Umgebung der SDA-Spezies im UH-3 durchgeführt. Abbildung 27 gibt die van-der-Waals-Oberfläche des Komplexes mit den jeweiligen Abständen zum Netzwerk wieder. Erwartungsgemäß

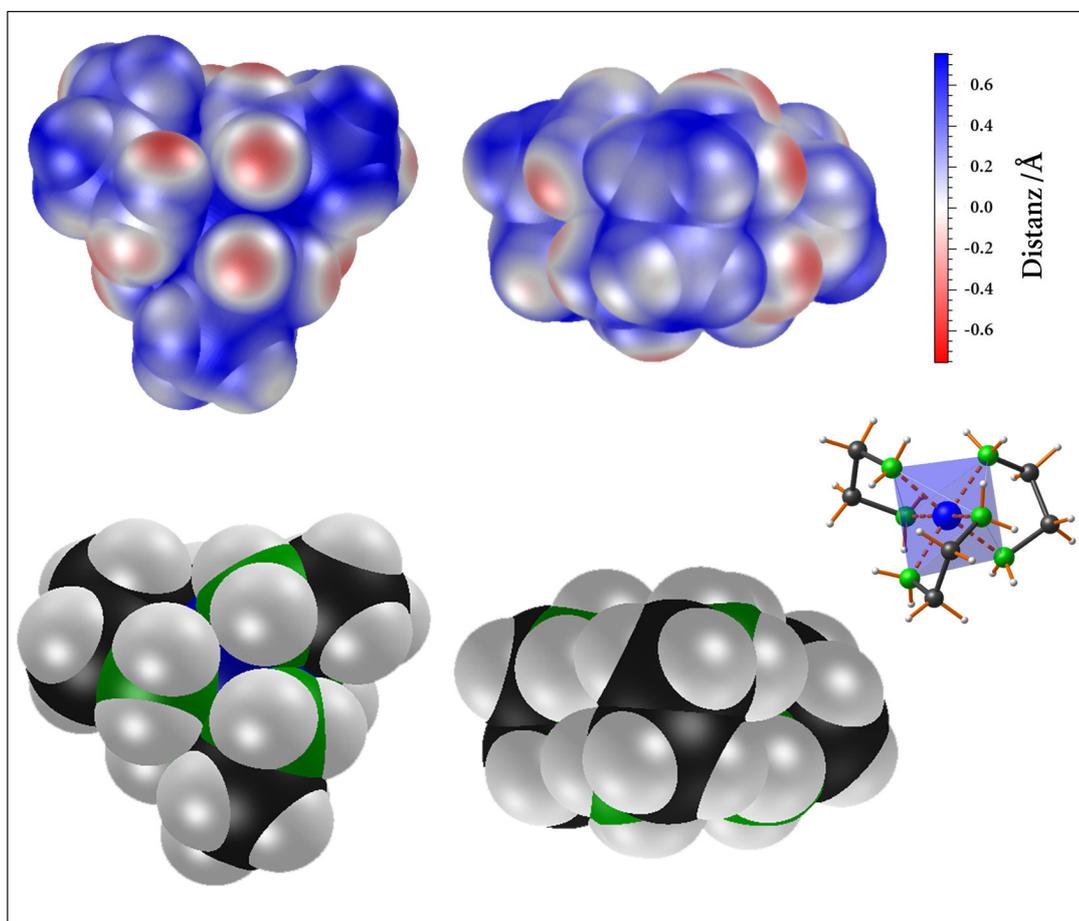


Abbildung 27: Distanzplot für den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex im UH-3.  
Zur einfacheren Orientierung ist ein Kugel-Stab-Modell des Komplexes mit angegeben.  
Die Abstände wurden inklusive der Kristallwassermoleküle bestimmt.

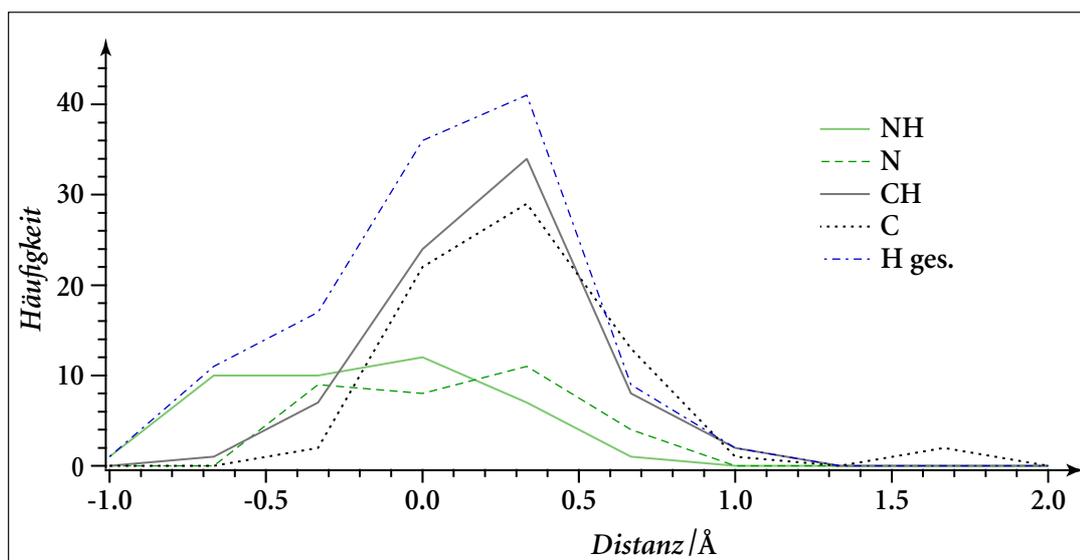


Abbildung 28: Distanz-Histogramme für die Atome des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes im UH-3.

weisen die NH-Atome deutlich kürzere Distanzen zum Netzwerk auf, als die CH-Atome.

Die Distanzhistogramme für die verschiedenen Atomsorten des Komplexes sind in Abbildung 28 wiedergegeben. Die Bevorzugung kurzer Abstände durch die NH-Protonen, welche in Abbildung 27 bereits deutlich wird, wird hier in quantifizierbarer Weise bestätigt. Während 78 % der CH-Atome eine Distanz von null Ångström oder darüber haben, liegt der entsprechende Anteil bei den NH-Atomen nur bei 41 %. Mehr als die Hälfte der Distanzen von NH-Atomen entfallen damit auf Distanzen kleiner Null. Wie aus Abbildung 28 ebenfalls hervorgeht, liegt der Mittelwert für die CH Distanzen zwischen 0.0 und 0.5. In Kapitel 2.3.3.1 wurde dieser Umstand bereits diskutiert und mit den Unwägbarkeiten bei der Verwendung standardisierter van-der-Waals-Radien sowie thermischer Auslenkung erklärt. Der Mittelwert für die NH-Protonen liegt bei etwa  $-0.3 \text{ \AA}$  und damit deutlich bei kürzeren Distanzen.

Auffallend ist eine Inkonsistenz im Histogramm der CH-Atome bei Abständen kleiner  $-0.33 \text{ \AA}$ . Hier erscheinen die Häufigkeiten zu hoch, insbesondere da dies bereits ein Bereich ist, der deutlich für bindende Wechselwirkungen sprechen würde. Dies liegt an der sterischen Nähe von NH- und CH-Atomen im Komplex. Wenn ein Atom des Netzwerkes nah an ein NH-Proton des Komplexes heranrückt, kommt es fast zwangsläufig auch in die Nähe der benachbarten CH-Atome. Der kürzeste  $\text{CH}\cdots\text{O}$  Kontakt ist ein Kristallwassermolekül, welches mit einem Besetzungsfaktor von 0.25 verfeinert wurde. Die Positionen und Auslenkungsparameter der Kristallwassermoleküle sind schwierig zu bestimmen. Hier handelt es sich möglicherweise um ein Artefakt. Die Kristallwassermoleküle werden in Kapitel 4.1.1.5 ausführlicher

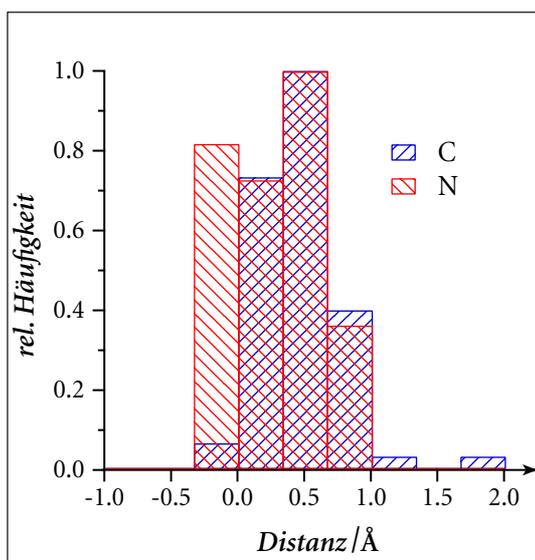


Abbildung 29: Distanz-Histogramme für die N und C Atome des Komplexes.

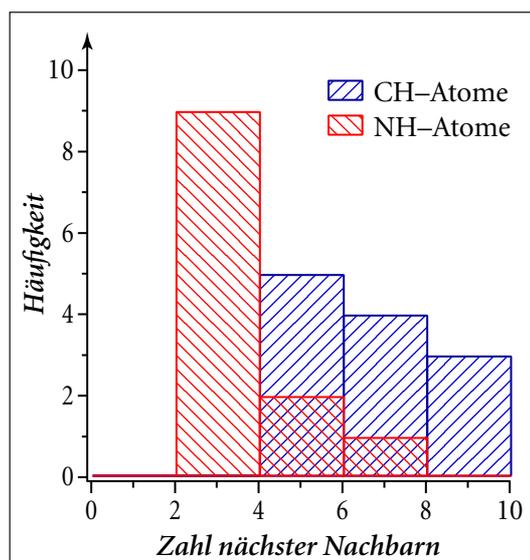


Abbildung 30: Histogramme über die Zahl nächster Nachbarn der NH- und CH-Atome.

diskutiert. Die jeweilige Präferenz für bestimmte Nachbarschaften der Protonen wirkt sich im UH-3 in schwacher Form auch auf die Atome aus, welche sie tragen. Ein Vergleich der relativen Häufigkeiten in beiden Histogrammen (N und C) ergibt eine leichte Tendenz der Stickstoffatome zugunsten kurzer Distanzen (Abb. 29).

Da im  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex NH- und CH-Wasserstoffatome im Verhältnis 1:1 vorliegen, fällt in Abb. 28 außerdem auf, dass die Zahl der CH-Kontakte deutlich größer zu sein scheint. Dies wird in Abbildung 30 bestätigt. Während die NH-Atome insgesamt 41 Nachbarn im Netzwerk haben, finden die CH-Atome mit 76 fast doppelt so viele. Im UH-3 hat kein CH-Atom weniger als vier Kontakte zum Netzwerk, während neun von zwölf NH-Atomen, also drei Viertel, weniger als vier Kontakte eingehen (diese Tendenz wirkt sich in gleichem Maße auch auf die Atome aus, welche die Wasserstoffatome tragen). Hier zeigt sich also wiederum die Tendenz der NH-Atome, weniger aber intensivere Wechselwirkungen einzugehen.

Im allgemeinen Teil wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich van-der-Waals-Kontakte durch die auftretenden Winkel an den Wasserstoffatomen von den Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden sollten. Dies mit der Einschränkung sterischer Effekte, sowie unter Berücksichtigung des Auftretens gegabelter Wasserstoffbrückenbindungen. Neben der Bevorzugung bestimmter Winkel sollten sich, wie beschrieben, die kurzen Distanzen der NH-Protonen mit großen Winkeln korrelieren lassen. Abbildung 31 gibt die entsprechende Auftragung der Distanz gegen die Winkel zu den entsprechenden Atomen wieder.

Die Streuung der Werte ist wie gehabt recht groß. Die lineare Regression liefert für beide DH-Atomsorten jeweils einen Trend zu kurzen Distanzen bei großen Winkeln.

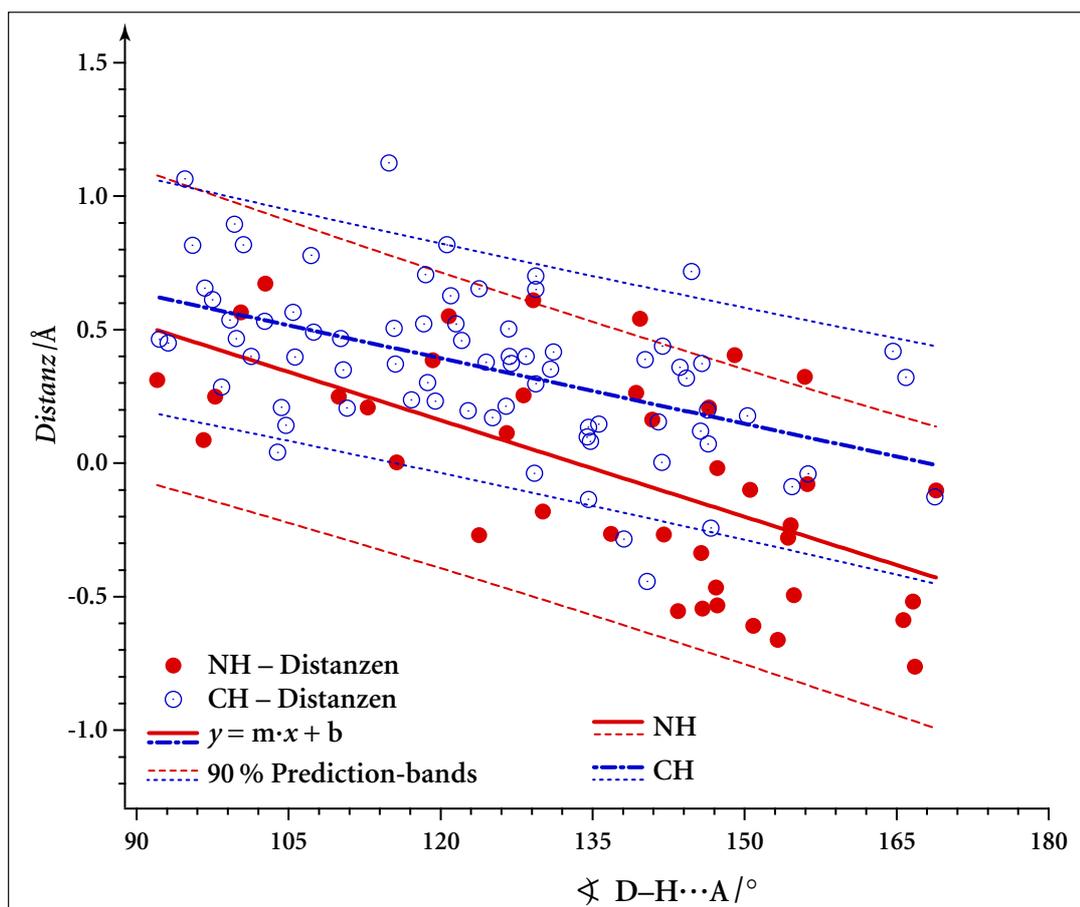


Abbildung 31: Auftragung der Distanzen H...A gegen die Winkel D-H...A des Komplexes im UH-3.

Parameter der linearen Regression für die NH-Atome:  $m = (-12.1 \pm 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/^\circ$ ;  $b = 1.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$   
für die CH-Atome:  $m = (-8.2 \pm 1.6) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/^\circ$ ;  $b = 1.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ .

Die Differenz zwischen den Werten für die Steigung der beiden Regressionsgeraden ist deutlich größer, als der Fehler. Die NH-Protonen bevorzugen die großen Winkel etwas stärker, als die CH-Atome. Der geringe Unterschied zwischen beiden Verteilungen ist wahrscheinlich wiederum auf sterische Effekte zurückzuführen. Wenn die CH-Atome genau auf ein Atom des Netzwerkes weisen (also am Wasserstoffatom ein großer Winkel eingenommen wird), ist der Abstand im Mittel sicherlich geringer, als dies der Fall ist, wenn die Atome in andere Richtungen weisen. Betrachtet man die Verteilungen in Abb. 31 genauer, lässt sich feststellen, dass für die Winkel jenseits  $135^\circ$  die NH-Atome deutlich kürzere Distanzen einnehmen, als die CH-Atome. Für Winkel bis  $135^\circ$  ist die Verteilung für beide Sorten jedoch praktisch identisch. In diesem Bereich ist also von gleichen Bindungsverhältnissen auszugehen.

#### 4.1.1.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome im Netzwerk

Die Struktur wird durch starke Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Neben den N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen spielt die hohe Zahl an P-O-H...O

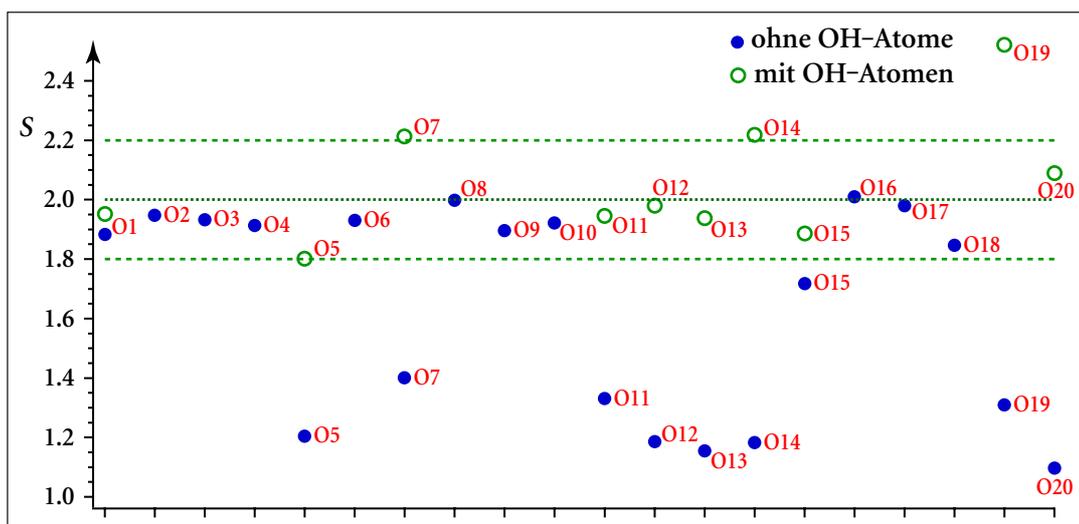


Abbildung 32: Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für die Sauerstoffatome im UH-3. Die Bindungswalenzrechnung unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome bezieht auch vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen ein.

Wasserstoffbrücken in der Zinkphosphatteilstruktur des UH-3 eine große Rolle. In der asymmetrischen Einheit des UH-3 befinden sich fünf Phosphattetraeder mit acht nicht in das Netzwerk eingebundenen Sauerstoffatomen. Die sechs Wasserstoffatome müssen auf diese acht Sauerstoffatome verteilt sein. Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, wurde eine Bindungswalenzrechnung durchgeführt, um Positionen und Besetzungsfaktoren der Wasserstoffatome im Netzwerk genauer angeben zu können.

In Abb. 32 sind die Ergebnisse einer solchen Rechnung für die Sauerstoffatome des UH-3 wiedergegeben. Ein Blick auf die Grafik zeigt, dass bei Vernachlässigung von Wasserstoffatomen für die Atome O5, O7, O11, O12, O13, O14, O19 und O20 eine deutlich zu geringe Bindungswalenz berechnet wird. Dies sind gerade die acht nicht verbrückenden Sauerstoffatome der fünf Phosphatgruppen des Netzwerkes. Dadurch wird deutlich, dass die Wasserstoffatome sich tatsächlich auf alle acht möglichen Positionen verteilen müssen. Die Ergebnisse sind in tabellarischer Form im Anhang aufgeführt.

Aus dem Vergleich dieser Ergebnisse mit strukturellen Daten und Restelektronendichterechnungen kann die Verteilung der Wasserstoffatome recht sicher bestimmt werden. Die ermittelte Verteilung der Wasserstoffatome wird im Folgenden ausführlich mit den in Kapitel 2.3 vorgestellten Methoden begründet werden. Sie ist in Tabelle 6 wiedergegeben. Die Bond-valence-Rechnung mit den Wasserstoffatomen entsprechend der dort wiedergegebenen Verteilung ist in Abb. 32 in Form offener Kreise wiedergegeben. Mit einer Ausnahme ergeben sich damit sehr plausible Werte, die im Rahmen der Fehlerbreite liegen. Es fällt auf, dass die errechnete Bindungswalenz für O19 deutlich zu hoch ausfällt; dies lässt sich mit der besonderen strukturellen Situation an diesem Atom erklären, wie im Weiteren erläutert wird.

Tabelle 6: Verteilung der Wasserstoffatome im Netzwerk des UH-3.

Sauerstoffatom	H-Atome
O5	0.5
O7	0.5
O11	0.5
O12	0.75
O13	0.75
O14	1
O19	1
O20	1
gesamt:	6

In den folgenden Abbildungen 33 bis 37 sind für die in Frage kommenden Sauerstoffatome und die mittlere Umgebung die Restelektronendichtekarten wiedergegeben. Die Atome, welche die Ebene definieren sind jeweils explizit in den Bildunterschriften genannt. In einigen Fällen liegt die größte Elektronendichte nicht in dieser Ebene; wenn deshalb eine andere Karte dargestellt ist, handelt es sich um einen parallelen Schnitt, der um die angegebene Strecke in Betrachtungsrichtung

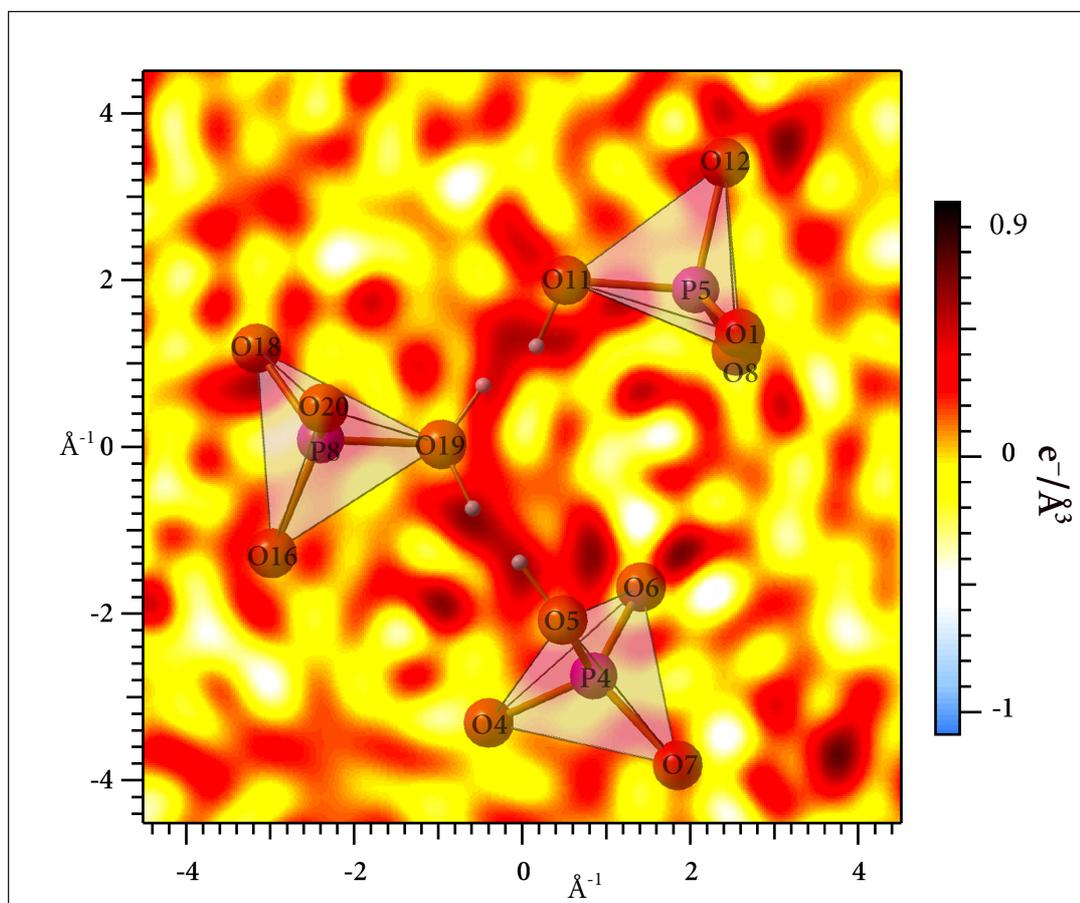
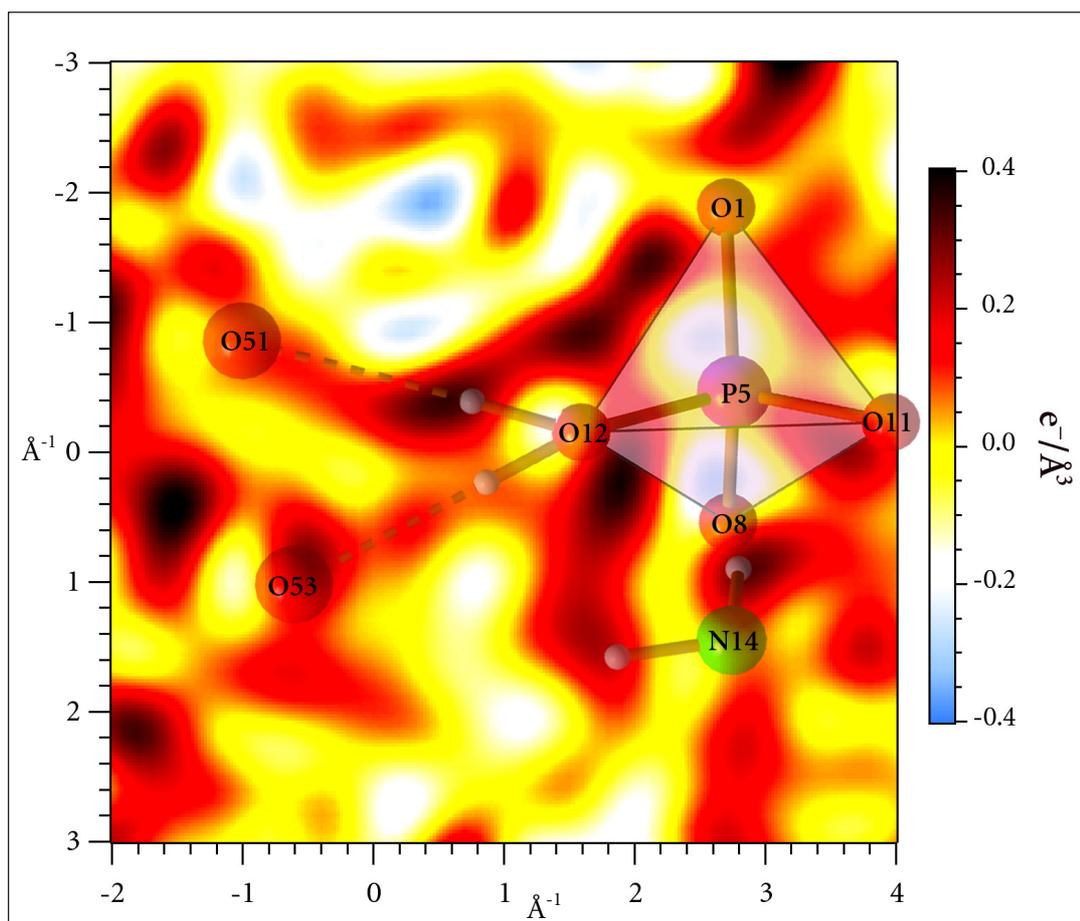


Abbildung 33: Restelektronendichteverteilung um die Atome O5, O19 und O11.  
In der Ebene befinden sich außerdem noch O12 und O16, die anderen Sauerstoffatome liegen über oder unter der Papierebene.

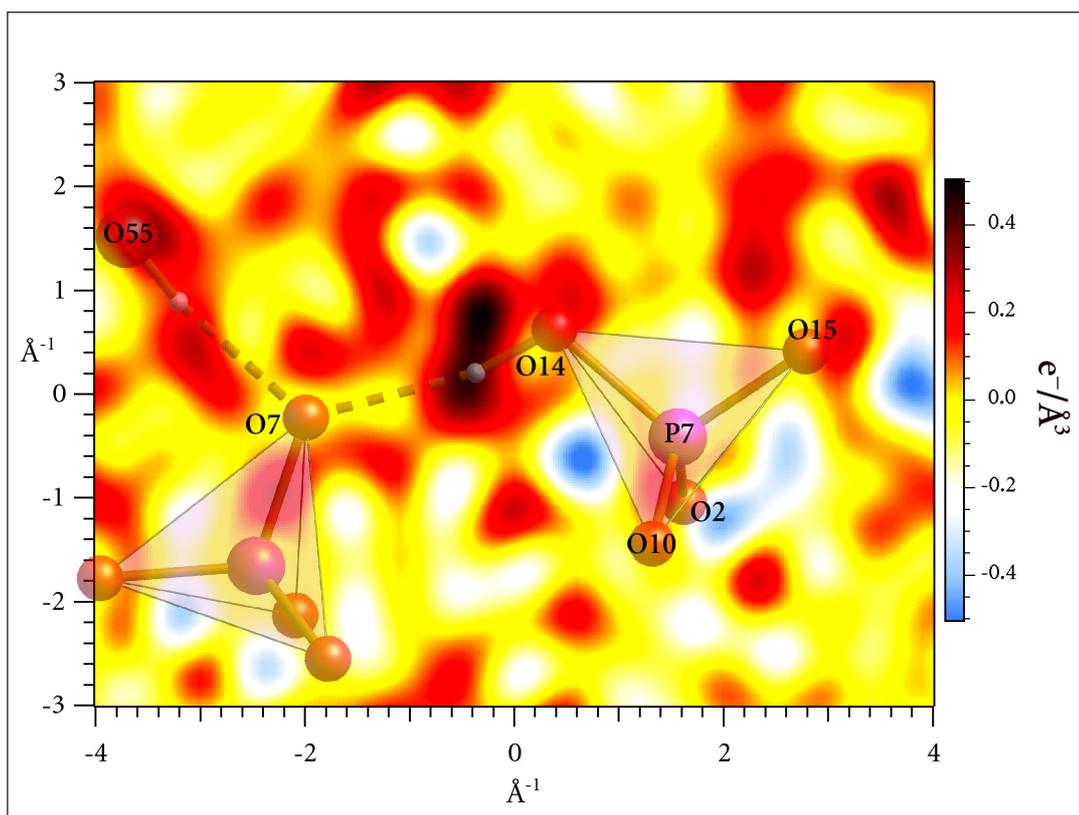
verschoben ist. Die Restelektronendichtekarten wurden jeweils ohne OH-Wasserstoffatome gerechnet, wohl aber mit den NH-Protonen. Die benutzten Reflexe wurden auf  $\sin(\theta)/\lambda \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  beschränkt, um die Auflösung für kleine Streufaktoren zu verbessern, was die Lokalisierung von Wasserstoffatomen im Rauschen vereinfacht. Dies entspricht einer Beschränkung auf Reflexe unter ca.  $21^\circ 2\theta$  (bei  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung). Um Artefakte zu vermeiden wurden außerdem nur solche Reflexe verwendet, deren Streufaktoren  $F_{(o)}$  das Signifikanzkriterium  $F_{(o)}/\sigma(F_{(o)}) \geq 2$  erfüllen. Mit 4014 Reflexen (von ursprünglich 5853) ist die damit verbleibende Zahl an Reflexen ausreichend für eine aussagekräftige Fouriersynthese.

In Abbildung 33 sind zwischen O5 und O19 zwei Maxima von ca.  $0.5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  zu erkennen, und auch zwischen O11 und O19 ist deutlich Elektronendichte vorhanden. Etwas unterhalb der dargestellten Ebene spaltet diese Elektronendichte sich ebenfalls in zwei getrennte Maxima auf. Für O5 und O11 gibt es keine weiteren möglichen Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen. Damit ist die Bindung zu O19 jeweils die einzige Wasserstoffbrückenbindung, beide Atome teilen sich ihr Proton jeweils mit O19, die Wasserstoffatome an O5 und O11 werden daher halb besetzt sein. Daraus wiederum folgt, dass O19 zwei halb besetzte Wasserstoffpositionen trägt. Die experimentellen Daten lassen eine freie Verfeinerung der Wasserstoffatome nicht zu. Abstände und Winkel mussten daher beschränkt werden. Wasserstoffbrückenbindungen führen jedoch zu einer Aufweitung der O–H-Bindungslänge und entsprechender Absenkung der Bindungswinkel. Dies konnte in der Strukturlösung nicht berücksichtigt werden und äußert sich entsprechend in zu großen O–H-Bindungswinkeln. Im Falle von O19 wird dieser Fehler besonders groß, weil das Atom zwei in relativ starke Wasserstoffbrücken eingebundene Wasserstoffatome trägt.

Abbildung 34 gibt die Restelektronendichte in der Umgebung von O12 wieder. Dem Atom wurde den Elektronendichten entsprechend eine halb besetzte Wasserstoffposition zugewiesen. Erschwert wird die Bestimmung von Brückenbindungen zusätzlich durch die Fehlordnung der Kristallwassermoleküle. Entsprechend schwierig ist die Elektronendichtekarte zu interpretieren. Um eine genauere Aussage zu ermöglichen, wurden Reflexe mit  $\sin(\theta)/\lambda > 0.5$  nicht berücksichtigt. Die ermittelten Lagen des Wasserstoffatoms sind plausibel. Sie befinden sich in einem Abstand von etwa  $0.9 \text{ \AA}$  zu O12. Es lässt sich deutlich Restelektronendichte zwischen den Sauerstoffatomen O51 bzw. O53 und den Wasserstoffatompositionen nachweisen. Da die Position O53 zu 25 % besetzt ist, O51 aber zu 75 %, wurde für die Verfeinerung nur die Position in Richtung auf O51 benutzt.



**Abbildung 34: Restelextronendichteverteilung um die Atome O12, O51 und O53.**  
Die Karte ist um  $0.05 \text{ \AA}$  zum Betrachter verschoben. Das Maximum bei O12 ist  $0.38 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  hoch, die Elektronendichte in Richtung O53 beträgt  $0.08 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

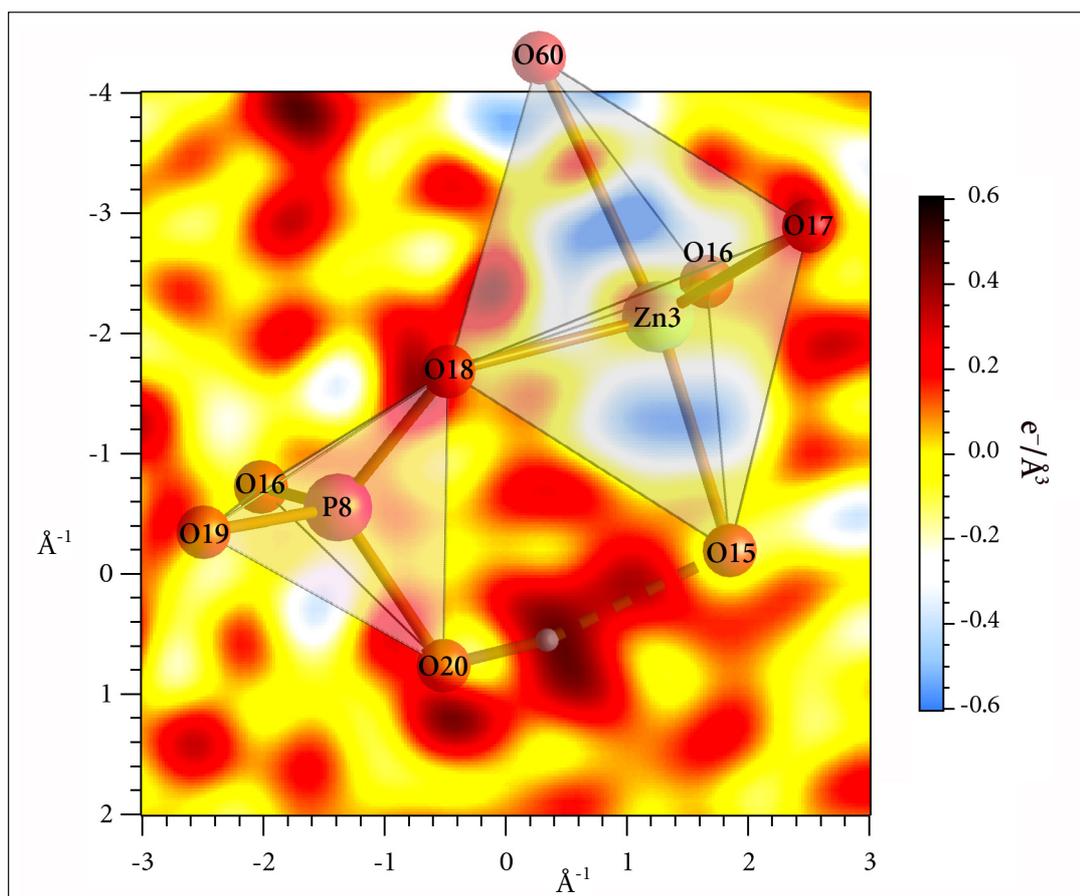


**Abbildung 35: Restelektronendichteverteilung um die Atome O14 und O7.**

In der betrachteten Ebene liegen P7, O7 und O14. Das ebenfalls dargestellte Phosphoratom an O7 befindet sich auch in etwa auf dieser Ebene, während das Wassermolekül O55 etwa  $0.5 \text{ \AA}$  darüber liegt. Die Karte wurde unter Einschränkung der benutzten Reflexe auf  $\sin(\theta)/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  berechnet um das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern. Beide Maxima bei O14 sind etwa  $0.49 \text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$  hoch.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für O7 (Abbildung 35). Dieses Sauerstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke zum Wassermolekül auf O55, sowie möglicherweise zu der zu 25 % besetzten Position O54 aus. Als Akzeptor fungiert dieses Atom wiederum für eine von O14 ausgehende Wasserstoffbrückenbindung. Die Wasserstoffposition an diesem Atom kann als vollständig besetzt angesehen werden, da die Restelektronendichte an diesem Ort sehr klar über dem Rauschen liegt.

In der Restelektronendichte um das Atom O20 zeichnet sich sehr deutlich eine Wasserstoffbrückenbindung zu O15 ab. In der Bindungswalenzanalyse von O15 geht diese Wasserstoffbrücke ungewöhnlich deutlich in die Valenzsumme ein. Ohne die Wasserstoffbrückenbindung ist die Bindungswalenz etwas zu gering. Das Wasserstoffatom an O20 muss entsprechend als vollständig besetzte Position verfeinert werden.



**Abbildung 36: Restelektronendichteverteilung um Atom O20.**

Eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu O15 ist deutlich zu erkennen. Der Abstand der Sauerstoffatome beträgt 2.553 Å, das Maximum in der Restelektronendichte bei O20 ist 0.46  $e^-/\text{Å}^3$  hoch und befindet sich etwa 0.96 Å von O20 entfernt.

Der Fall von O13 ist dem von O12 und O7 sehr ähnlich. Das Wasserstoffatom ist in Wasserstoffbrückenbindungen zum fehlgeordneten Wassermolekül O51/O54 eingebunden. Dabei nimmt es, wie aus Abbildung 37 zu ersehen ist, eine scheinbare, mittlere Position ein. In der Abbildung sind die beiden theoretischen Wasserstoffpositionen im Abstand von 0.88 Å zu O13 und auf der direkten Verbindungslinie zur entsprechenden Kristallwasserposition eingezeichnet. Beide Positionen markieren offensichtlich Extrema, die praktisch kaum eingenommen werden. Allerdings kann es sich dabei auch um ein Artefakt handeln. Es ist Restelektronendichte zwischen den Wasserstoffpositionen und den Sauerstofflagen zu erkennen. Obgleich die Elektronendichten eher für eine teilweise Besetzung der Wasserstoffposition sprechen, legen die Ergebnisse der Bindungswalenzanalyse eine vollständige Besetzung nahe. In die Verfeinerung wurde die Position mit Bindung zu O51 aufgenommen. Da O12 und O13 eine sehr ähnliche Umgebung haben und in der Bindungswalenzanalyse auf in etwa die gleichen Werte kommen, wurden beide Positionen mit einer Besetzung von 75 % versehen, was bedeutet, dass die Positionen ebenso häufig besetzt sind wie die Position von O51, dem für beide wichtigsten Wasserstoffbrückenakzeptor.

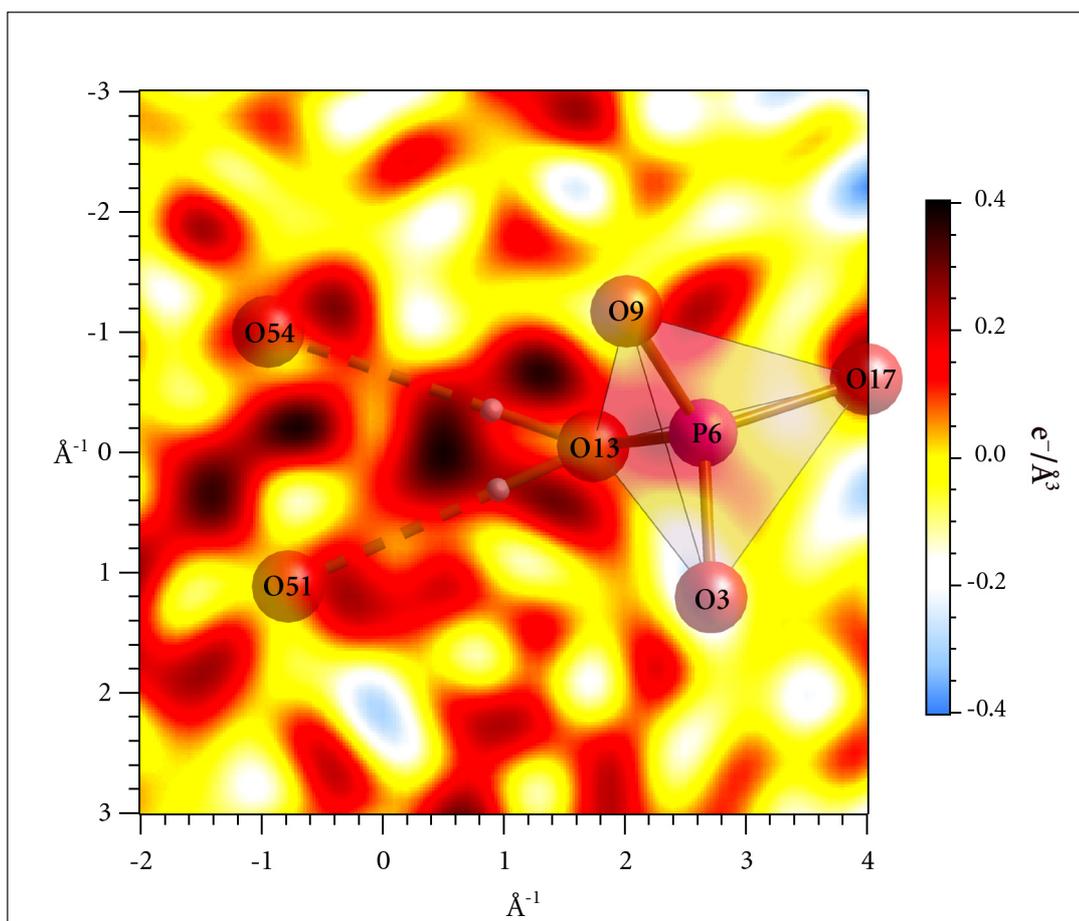


Abbildung 37: Restelektronendichteverteilung um die Atome O13, O51 und O54. Der Phosphattetraeder liegt unterhalb der Papierebene, die Karte ist um  $0.15 \text{ \AA}$  zum Betrachter verschoben. Das Maximum liegt  $1.16 \text{ \AA}$  von O13 entfernt und ist  $0.38 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  hoch.

#### 4.1.1.5 Kristallwasser

Das Wassermolekül an Zn3 ist sehr gut lokalisiert und diese Position kann daher als gesichert angesehen werden. Die Wasserstoffatome dieses Moleküls lassen sich in der Differenzfouriersynthese eindeutig finden, womit auch die Orientierung des Moleküls gesichert ist. O60 das Sauerstoffatom des an Zn3 als fünfter Ligand gebundenen Wassermoleküls weist ein recht großes Schwingungsellipsoid auf. Abbildung 38 zeigt, dass das Koordinationspolyeder an Zn3 eine nahezu ideale trigonale Bipyramide ist. Aufgrund der geringen sterischen

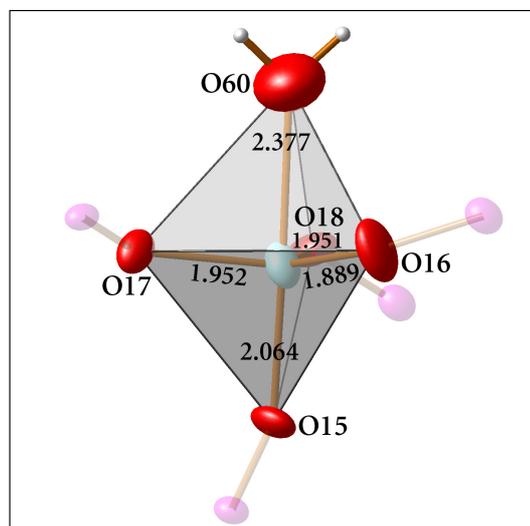


Abbildung 38: Die Koordination an Zn3. Die Ebene von O16, O17 und O18 steht senkrecht zur Papierebene (Bindungslängen in  $\text{\AA}$ ).

Beschränkung in der axialen Position hat das Sauerstoffatom eine große Bewegungsfreiheit. Hinzu kommen eine vergleichsweise schwache Bindung zu Zn<sub>3</sub> sowie nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen.

Bei den übrigen Kristallwassermolekülen ist die Bestimmung der Besetzungsfaktoren und der räumlichen Ausrichtung naturgemäß schwieriger. Vier der fünf gefundenen Positionen lassen sich nicht als voll besetzte Plätze verfeinern. Das fünfte Molekül – mit O55 – ist offensichtlich vollständig besetzt. Um die Besetzung der fehlgeordneten Lagen zu bestimmen, wurden die Besetzungsfaktoren frei gegeben. Die nach den Verfeinerungszyklen erhaltenen Faktoren sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Darüber hinaus gibt Tabelle 7 die Gütefaktoren nach der Verfeinerung für unterschiedliche Vergabeschemata der Besetzungsfaktoren wieder.

Tabelle 7: Besetzungsfaktoren der Kristallwassermoleküle im UH-3.

Sauerstoff- atom	Besetzungsfaktoren			
	fest	fest	frei	fest
O51	1.00	0.50	0.709	0.75
O52	1.00	0.50	0.713	0.75
O53	0.00	0.50	0.249	0.25
O54	0.00	0.50	0.311	0.25
O55	1.00	1.00	1.000	1.00
$wR^2$	9.78 %	8.77 %	8.40 %	8.43 %
$R_1$	4.30 %	3.91 %	3.77 %	3.79 %
$Goof$	0.961	0.863	0.826	0.829

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmt das gewählte Fehlordnungsmodell sehr gut mit den gemessenen Daten überein. Dies zeigt auch ein Blick auf die Schwingungsellipsoide in Abbildung 39. Die Auslenkungsparameter für die Atome der Kristallwassermoleküle werden kaum größer, als für die Sauerstoffatome des Netzwerkes. Eine Ausnahme ist hier ausgerechnet O55, die vollständig besetzte Position, deren Ellipsoid eine deutliche Verzerrung aufweist. Da die Verzerrung in Richtung auf die partiell besetzte Position O52 auftritt, ist anzunehmen, dass sich die Position von O55 mit dem Vorhandensein oder Fehlen eines Wassermoleküls auf dieser Lage verschiebt. Dies könnte sowohl aufgrund sterischer Effekte oder aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung zu O52 erfolgen. Die Verschiebung ist jedoch so gering, dass eine Split-Lagen Verfeinerung nicht angebracht scheint.

In der Struktur bedeutet dies, dass sich zwei Wassermoleküle gegenüber liegen. Dabei existieren für beide Moleküle je zwei mögliche Lagen mit jedoch sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Diese insgesamt vier Lagen (O51 bis O54) befinden sich auf den Ecken eines Vierecks von in etwa quadratischer Gestalt (siehe Abb. 39,

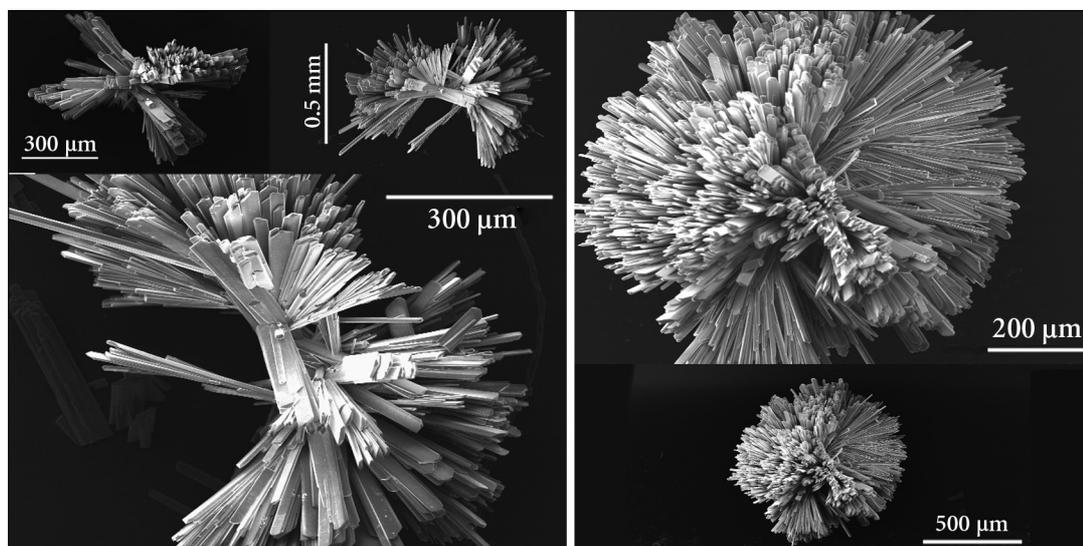


Zwar konnten einige Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle in der Differenz-fouriersynthese gefunden werden, doch erlauben die hohe Fehlordnung sowie die großen Auslenkungsparameter keine sichere Zuordnung. Es wurden daher die nach den potentiellen Brückenbindungen wahrscheinlichsten Positionen benutzt. Die Abstände zwischen Protonen untereinander sowie zu den Sauerstoffatomen wurden in der Verfeinerung eingeschränkt.

#### 4.1.1.6 Die Textur von UH-3: Warum man einen Igel nicht glatt kämmen kann.

UH-3 weist eine sehr charakteristische und außergewöhnliche Textur auf, die eine nähere Betrachtung lohnt. Abbildung 40 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kristallbündel von UH-3. Das ausgesprochen unregelmäßige Verwachsungsmuster ist sehr ungewöhnlich. Das Wachstum erfolgt offensichtlich zunächst in Büscheln oder Fächern, die mehr oder weniger regellos von einem Zentrum auszugehen scheinen. Auch davon gibt es jedoch Ausnahmen, wie einzelne Bündel von Kristallen zeigen, die ohne sichtbare Ursache seitlich herausragen (Abb. 40 links unten). Die Aggregate besitzen insgesamt, wie auch in den gezeigten lichtmikroskopischen Aufnahmen deutlich wurde, zumeist eine annähernd hantelförmige Gestalt von einem bis 1½ mm Länge. Relativ häufig sind neben diesen unregelmäßigen Hanteln auch annähernd kreuzförmig verwachsene Aggregate (Abb. 40 oben links).

Es ist bei stärkerer Vergrößerung kein gemeinsamer Ursprung der Kristallbündel zu finden, vielmehr scheint jedes in sich regelmäßige Kristallbündel strahlig von einem eigenen Ursprung aus zu wachsen. Was die Kristallisation in diesem Ursprung auslöst, kann nicht festgestellt werden. Im Inneren der Bündel gibt es kein unregel-



**Abbildung 40:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UH-3-Aggregaten. Die Bündel rechts stammen aus einem anderen Ansatz, der insgesamt etwas kleinere Kristalle ergab.

mäßiges Teilchen, welches Ursache für die unregelmäßigen Aufwachsungen sein könnte.

Vielleicht lässt sich dieses Wachstumsmuster am ehesten mathematisch fassen. Der „Satz vom Igel“ aus der Topologie besagt: *Ein Vektorfeld von Vektoren im dreidimensionalen Raum definiert an Punkten der zweidimensionalen Sphäre, so dass es überall stetig von den Punkten auf der Sphäre abhängt, kann nicht überall tangential (!) an die Sphäre sein, ohne auch an mindestens einem Punkt Vektoren der Länge Null zu beinhalten und somit dort keine Richtung zu haben.*

Daraus folgt als wohl anschaulichstes Beispiel, dass ein Igel nicht glatt gekämmt werden kann. An mindestens einem Punkt müssen die Stacheln senkrecht abstehen. Abbildung 41 zeigt eine fotografische Aufnahme des auch in der Nordsee heimischen Herzseeigels. Dieser Stachelhäuter lebt im Sediment vergraben, die feinen Stacheln liegen daher möglichst eng (tangential) am Körper und halten den Sand vom Körper ab. Für das Tier ist es ungünstig, Stacheln senkrecht abstehen zu lassen, weil sich dort Sediment – und auch Strömung, die ihn freizuspülen droht – verfängt. Der „Satz vom Igel“ führt aber dazu, dass es zwei Bereiche an gegenüberliegenden Enden des Seeigels gibt, an denen die Stacheln nicht glatt anliegen. Hier befinden sich Mund und After des Seeigels. Eine weitere Auswirkung ist, dass es immer an irgendeinem Punkt der Erde windstill sein muss (weil kein horizontaler Vektor resultiert).<sup>[117-119]</sup>

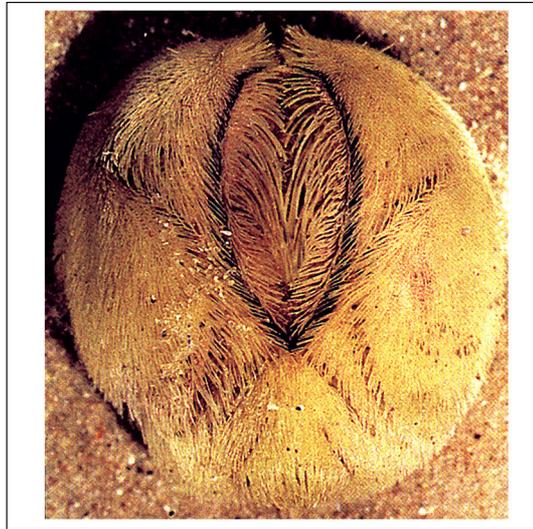


Abbildung 41: Zum mathematischen „Satz vom Igel“: Aufnahme eines Herzseeigels. Bild aus STREBLE: „Was find ich am Strande?“<sup>[121]</sup>

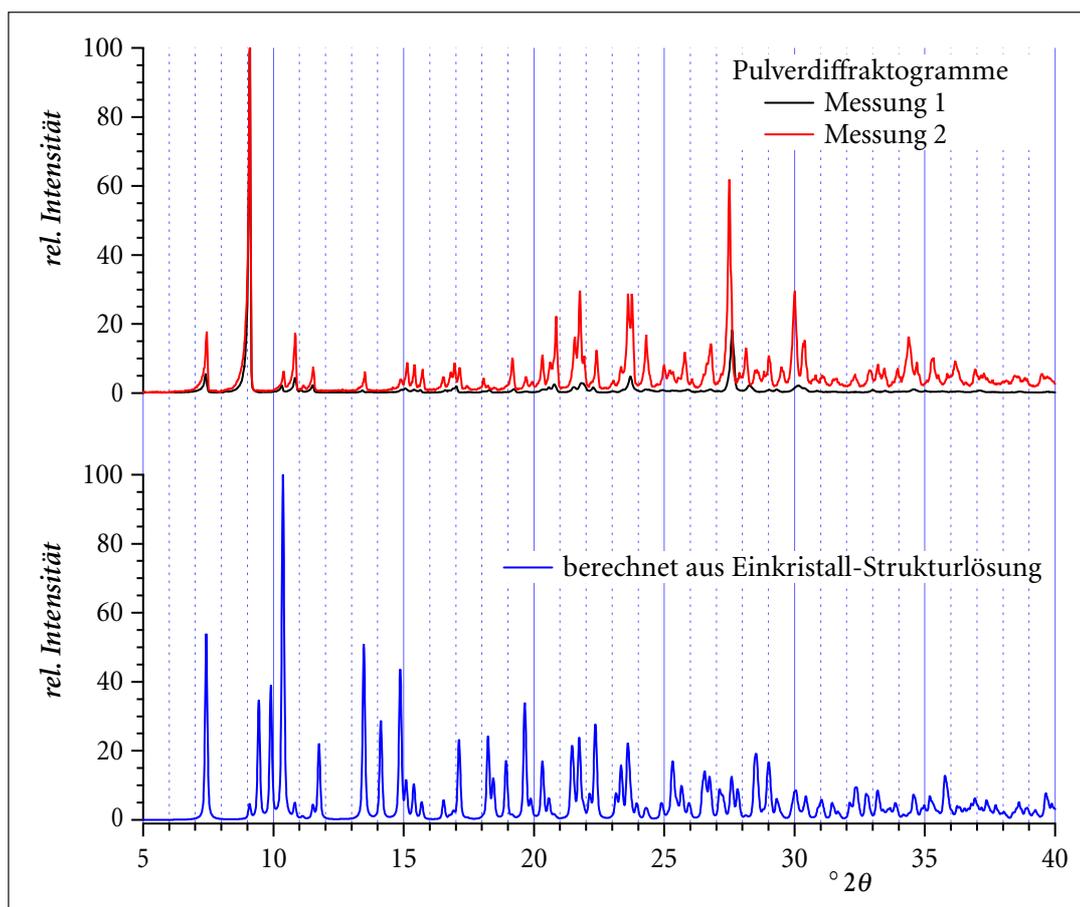
Dies scheint zunächst abwegig zu sein, wenn man die Kristallaggregate jedoch genauer betrachtet, kann man auch hier die Tendenz zur *stetigen* Änderung der Ausrichtung erkennen. An den kleineren (und kugeligern) Aggregaten (Abb. 40 rechts) eines zweiten Ansatzes ist gut zu sehen, dass die flachen, wie Eisstiele geformten UH-3 Kristalle über größere Bereiche mit ihren flachen Seiten annähernd parallel aneinander liegen. Das Bündel fächert sich an der Basis auf, ansonsten ändert sich die Ausrichtung der Kristalle jeweils nur wenig (im mathematischen Sinne ‚stetig‘).

Die Stirnseiten dieser Kristalle, auf die der Betrachter in Abb. 40 rechts blickt, definieren ein Richtungsfeld. Die Vektoren, welche die Richtung dieser Stirnseiten angeben, liegen, da die Kristalle strahlig von einem Zentrum aus wachsen, tangential zur „Oberfläche“ des Aggregates (wie dies annähernd auch die Stacheln eines Igels tun). Nach dem oben zitierten Satz kann sich die Richtung der Stirnseiten bei einem sphärischen Aggregat nicht über die gesamte Oberfläche des Partikels stetig (also mit jeweils nur geringen Änderungen des Winkels) ändern, ohne welche mit der Länge Null zu erhalten. Da es Stirnseiten der Länge Null nicht geben kann, die Stirnseiten auch nicht senkrecht zur „Oberfläche“ des Aggregates stehen können, muss es zu Unstetigkeiten kommen, das Fächermuster muss also entsprechend unterbrochen werden. Den Ausschlag dazu wird sicherlich ein zu großer Misfit an der Basis der Kristallbündel geben. Das benachbarte Bündel wächst entsprechend mit ganz anderer Ausrichtung. In der Mitte der rechten, stark vergrößerten Aufnahme in Abb. 40 ist zu erkennen, wie die Kristalle zweier Fächer praktisch um  $90^\circ$  zueinander gedreht angeordnet sind.

Regelmäßig gewachsene Kristallbüschel, die sich baumartig und fraktal verzweigen um letztendlich die Form einer Doppelhalbkugel oder gar Kugel zu erreichen, kann es dementsprechend nur bei Kristallen höherer Symmetrie oder zumindest entsprechend ähnlichen äußeren Abmessungen geben, wie bei  $\text{AlPO}_4\text{-5}^{[75]}$  (Raumgr.  $P6/mcc$ ) oder  $\text{UTD-1}^{[36]}$  (Raumgr.  $Cmcm$ ). Die wachsenden Kristalle behindern sich ansonsten gegenseitig, was zu dem hier beobachteten, chaotischen Wachstum führt.

#### 4.1.1.7 Pulverdiffraktogramm von UH-3

Abbildung 42 gibt die aufgenommenen Diffraktogramme der Produkte zweier UH-3 Synthesen, sowie das für die Einkristallstruktur von UH-3 berechnete Diffraktogramm wieder. Die gezeigten Pulverdiffraktogramme wurden mit verschiedenen Methoden aufgenommen. Messung 1 in Abb. 42 ist das Ergebnis einer normalen Messung am  $\theta/\theta$ -Diffraktometer. Dabei wird eine relativ große Probenmenge in einem tiefen Probenhalter mit fester Divergenzblende gemessen. Prinzipiell wird mit dieser Einstellung in etwa ein konstantes Probenvolumen gemessen. Nur bei Winkeln unter  $10^\circ 2\theta$  treten dabei Überstrahleffekte auf, die Intensitäten dieser Reflexe werden daher zu klein wiedergegeben. Messung 2 ist die Messung einer dünnen Schicht auf einem speziell geschliffenen, planen Quarzträger mit variabler Divergenzblende. Es wird hierbei eine konstante Oberfläche bestrahlt. Intensitäten bei hohen Winkeln werden in diesem Fall deutlich bevorzugt, da bei entsprechender Stellung der Röhre die Divergenzblende deutlich weiter eingestellt wird. Beide Messungen stimmen in ihren Reflexlagen sowie – abgesehen von den beschriebenen Effekten – den relativen Intensitäten überein. Es wurden Produkte verschiedener



**Abbildung 42: Röntgenpulverdiffraktogramme von UH-3.**

Oben: An Pulvern von UH-3 gemessene Diffraktogramme; 1: normale Messung in Reflexion,  
2: Messung einer dünnen Schicht in Reflexion.  
Unten: aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm.

Ansätze gemessen, welche die Reproduzierbarkeit des Diffraktogramms bestätigen. Das entstandene Produkt sollte daher einphasig sein.

Ein Blick auf das aus Daten der Einkristallstrukturlösung simulierte Pulverdiffraktogramm zeigt praktisch keine Übereinstimmung. Die Einkristallstruktur wurde jedoch durch Messungen mehrerer Kristalle bestätigt.

UH-3 ist nicht dauerhaft stabil gegen Röntgenstrahlen. Unter Röntgen- sowie UV-Bestrahlung wandelt es sich in eine blaugraue, amorphe Phase um. Dies äußert sich auch im aufgenommenen Röntgendiffraktogramm, indem Reflexe bei höheren Winkeln viel schwächer ausfallen, als zu erwarten wäre. Die Differenz zwischen theoretischem Diffraktogramm und den gemessenen Daten lässt sich wahrscheinlich mit der geringen Stabilität der Struktur gegen hochenergetische Strahlung erklären. Da UH-3 Cobalt enthält, muss wegen der mit Cu-Strahlung auftretenden Röntgenfluoreszenz eine lange Messzeit gewählt werden, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Lange Messzeiten fördern dann natürlich die Zersetzung des UH-3. Am Einkristalldiffraktometer kommt mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung eine andere

Wellenlänge mit anderem Wirkungsquerschnitt zum Einsatz. Außerdem sind mit dem Imaging-Plate-Detektor wesentlich kürzere Bestrahlungszeiten möglich.

Denkbar ist also, dass schon während der Aufnahme der ersten Reflexe von UH-3 eine Zersetzung stattfindet, so dass letztlich Abbauprodukte des UH-3 gemessen werden. Natürlich kann auch die Einkristallstruktur von UH-3 ein Abbauprodukt der ursprünglich vorhandenen Zincophosphatphase darstellen, aber Phasenumwandlungen führen in der Regel zum Verlust der Einkristallinität (vergl. Thermogravimetrie von UH-3).

Denkbar wäre außerdem ein mehrphasiges Produkt. Da aber die Kristalle in den Büscheln sich sehr ähneln und mehrere dieser Kristalle verwendet wurden, um die Einkristallstruktur zu untermauern, kann eine zweite Phase nur als Kristallisationskeim im Zentrum der Kristallbüschel vorkommen. Es ist dann aber unwahrscheinlich, dass Menge bzw. Beugungsintensität dieses Nebenproduktes so groß wären, dass die Reflexe von UH-3 vollständig überdeckt werden, ohne dass die Phase optisch auffallen würde.

Eine Phasenumwandlung durch Mörsern, wie sie gelegentlich auftritt,<sup>[122-124]</sup> konnte durch die Messung einer ungemörserten Probe ausgeschlossen werden.

#### 4.1.1.8 UV-Vis-Spektrum von UH-3

Abbildung 43 gibt das UV-vis Spektrum von UH-3 wieder. Da die Charge-Transfer-Banden sehr intensiv ausfallen können, wurden sie gesondert skaliert. Die relativen Intensitäten gehen aus Tabelle 8 hervor.

Tabelle 8: UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-3 und  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

UH-3		$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.	$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.
239.0	1.000	254.5	1.000
340.0	0.179	344.0	0.514
464.0	0.180	474.5	0.655

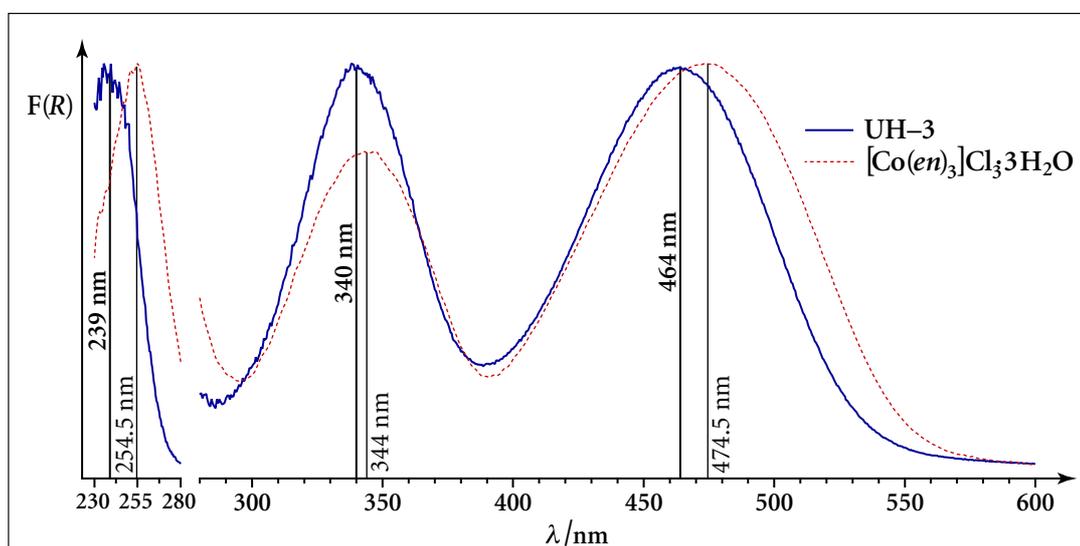


Abbildung 43: Das UV-Vis-Spektrum von UH-3.

Die Charge-Transfer-Banden sind sehr viel intensiver und wurden daher gesondert skaliert.

Im Vergleich mit dem Spektrum des Komplexchlorides zeigt sich eine deutliche Blauverschiebung aller Banden inklusive der Charge-Transfer-Bande. Es fällt auch auf, dass die  $d$ -Banden des Komplexchlorides relativ zur Charge-Transfer-Bande intensiver ausfallen, als im Zincophosphat.

Es deutet sich also eine stärkere Orbitalaufspaltung infolge eines größeren Kristallfeldes an. Zu beachten ist außerdem, dass das Komplexchlorid mit dem  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformer (sowie seinem optischen Enantiomer) die energetisch günstigste Konformation des Komplexes enthält. Die sterischen Spannungen, welche durch die Verdrehung der Liganden gegeneinander entsteht, kann ebenfalls für die beobachtete Blauverschiebung verantwortlich gemacht werden. Die Verzerrung des Komplexes kann außerdem durch Wasserstoffbrückenbindungen in ungünstigen Winkeln oder zu

enge van-der-Waals-Kontakte mit der Umgebung verstärkt werden. Letztlich sind diese Wechselwirkungen ursächlich für die für sich genommen ungünstige Konformation des Komplexes.

#### 4.1.1.9 IR-Spektrum von UH-3

Abbildung 44 gibt die IR-Spektren von UH-3 und dem Komplexchlorid wieder. Der *Fingerprint*-Bereich wird im Zincophosphat von den Gitterschwingungen überlagert, der Bereich der  $\nu$ -C–H-Schwingungen liegt in der Flanke der benachbarten sehr intensiven  $\nu$ -N–H-Schwingungen. Um die  $\nu$ -C–H-Schwingungen besser erkennen zu können, wurde dieser Bereich in Abbildung 44 nach einer qualitativen Korrektur des Untergrundes vergrößert dargestellt. Es fällt auf, dass die  $\nu$ -C–H-Schwingungen etwas zu größeren Wellenzahlen (also höheren Energien) verschoben sind, was sich mit der sterischen Enge im Zincophosphatkäfig erklären lässt.

Im Chloridsalz bildet der Komplex relativ starke  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$  und  $\text{NH}\cdots\text{O}$  Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Wasserstoffbrückenbindungen im Zincophosphat sind offensichtlich schwächer, was sich mit den sterischen Einschränkungen und der häufigen Gabelung der Brückenbindungen erklären lässt.

Im Bereich oberhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  ist die Zuordnung zu N–H-Schwingungen oder O–H-Schwingungen schwierig. Die  $\nu$ -O–H-Schwingungen der Kristallwassermoleküle sind jeweils der Absorption bei etwa  $3500\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen. Diese tritt im Zincophosphat in etwa bei gleicher Wellenzahl auf, wie im Chloridhydrat – die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen von den Kristallwassermolekülen ist also in gleicher Größenordnung. Die P–OH $\cdots$ O-Brückenbindungen des Zinkphosphatge-

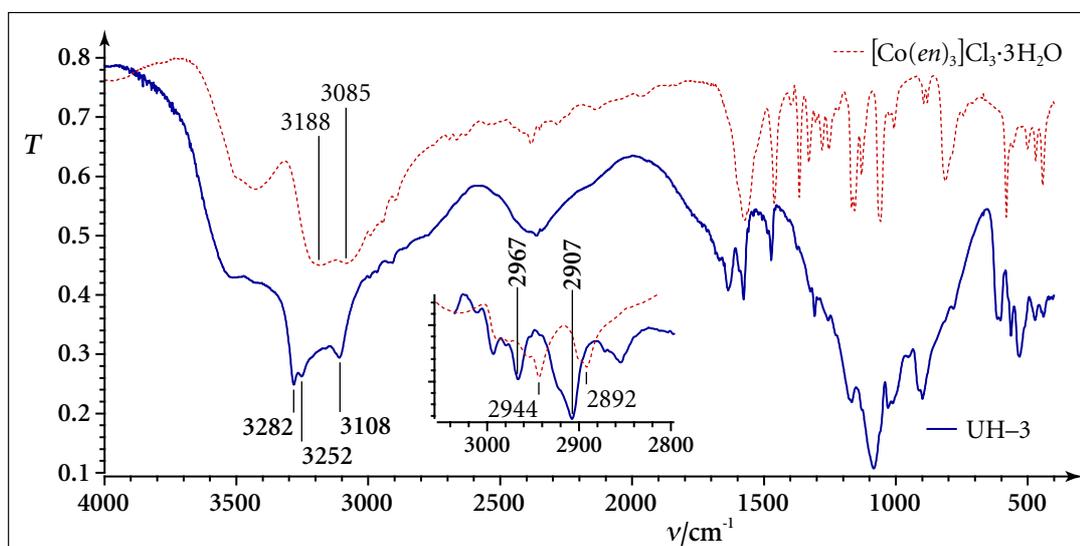


Abbildung 44: Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-3. Der Bereich der  $\nu$ -C–H-Schwingungen wurde nach Abzug des Untergrundes vergrößert dargestellt.

rüsten sind jedoch deutlich stärker und liegen sicherlich bei deutlich kleineren Wellenzahlen. Da Wasserstoffbrückenbindungen außerdem zu einer Verbreiterung der Banden führen, sind die  $\nu$ -PO-H-Valenzschwingungen der starken Brückenbindungen sicherlich im Untergrund der NH-Banden zu finden. Die schmalen Maxima sind den  $\nu$ -N-H-Valenzschwingungen zuzuordnen. Sie liegen im Vergleich zum Komplexchlorid zu höheren Wellenzahlen verschoben, was wiederum auf schwächere  $\text{NH}\cdots\text{A}$  Brückenbindungen im Zinophosphat hindeutet.

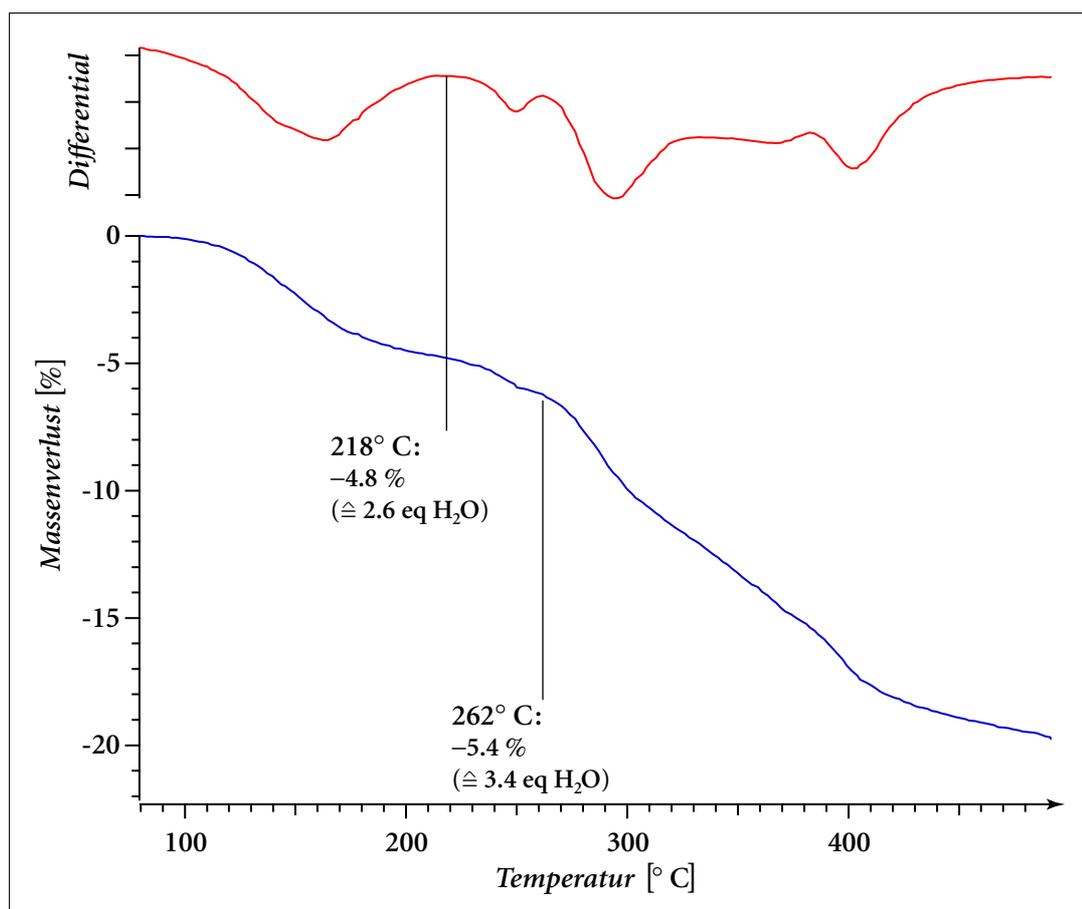
#### 4.1.1.10 Thermogravimetrie

In der Struktur von UH-3 befinden sich pro Formeleinheit vier Kristallwassermoleküle. Davon ist eines direkt an ein Zinkion gebunden, während die anderen sich teilweise auf mehrere Positionen im Kanal des Netzwerkes verteilen. Das Wassermolekül an  $\text{Zn}_3$  sollte besonders fest gebunden sein und sich deutlich schwerer entfernen lassen als die drei Wassermoleküle im Inneren des Kanals. Es ist auch zu prüfen, ob sich die Kristallwassermoleküle entfernen lassen, ohne die Struktur zu zerstören. Dafür wurden zwei Proben von UH-3 thermogravimetrisch untersucht. Die erste Probe wurde dabei bis 220 °C erhitzt, die zweite bis 500 °C.

Die thermogravimetrische Messung ist in Abbildung 45 wiedergegeben. Der Masseverlust tritt in mehreren Schritten auf. Dabei lässt sich der erste Schritt bis etwa 220 °C relativ sicher einem Verlust an Kristallwasser zuordnen, da die bis auf diese Temperatur geheizte Probe gelb bleibt, der Komplex also nicht zerstört wird. Im Rahmen der Messungenauigkeiten entspricht dieser Masseverlust den drei Wassermolekülen auf den Plätzen O51 bis O55. Ein zweites, schwaches Ereignis bei etwa 250 °C ist schwieriger Einzuordnen. Es kann sich um das Wassermolekül mit O60 handeln, oder die beginnende Zersetzung des Strukturdirektors anzeigen. Da zwischen diesen beiden Schritten ein recht großer Temperaturunterschied liegt, muss O60 in jedem Falle deutlich stärker gebunden sein.

Oberhalb von etwa 260 °C bis etwa 330 °C tritt ein erheblicher Masseverlust auf, der nicht mehr ausschließlich mit der Abspaltung der Kristallwassermoleküle zu erklären ist. Vermutlich kondensiert in diesem Temperaturbereich bereits das Zinophosphatnetzwerk und es kommt zur Pyrolyse der organischen Bestandteile.

Die Probe, welche nur bis 220 °C erhitzt wurde, war nach der Behandlung weiterhin gelb und wies die Morphologie der ungemörsert eingesetzten Kristallbüschel auf. Wie in Abbildung 46 links zu sehen, haben die Kristalle jedoch offensichtlich eine Phasenumwandlung durchgemacht, welche die Einkristallinität der einzelnen, ursprünglich klaren Kristalle zerstört hat. Auch sind in den Büscheln



**Abbildung 45: Thermogravimetrie von UH-3.**

Gemessen wurde an Luft mit einer Aufheizrate von fünf Kelvin pro Minute. Es sind die molaren Äquivalente (*eq*) bez. auf UH-3 an Wasser angegeben worden, denen der Masseverlust an diesen Stellen theoretisch entspräche.

bereits Bereiche mit beginnender Graufärbung zu erkennen. Interessanterweise zeigt diese Probe das gleiche Pulverdiffraktogramm, wie UH-3. Möglicherweise entspricht die im Pulverdiffraktogramm von UH-3 erscheinende Phase also dem Abbauprodukt bei leichter Entwässerung. Die Probe, welche auf 500 °C erhitzt wurde (Abb. 46, rechts), ist bläulich-grau und zeigt das Diffraktogramm einer amorphen Substanz. Bemerkenswerterweise ist auch hier weitgehend die Morphologie der Kristallbüschel erhalten geblieben, scheint aber voluminöser geworden zu sein – vermutlich durch das bei der Pyrolyse entstandene Gas.

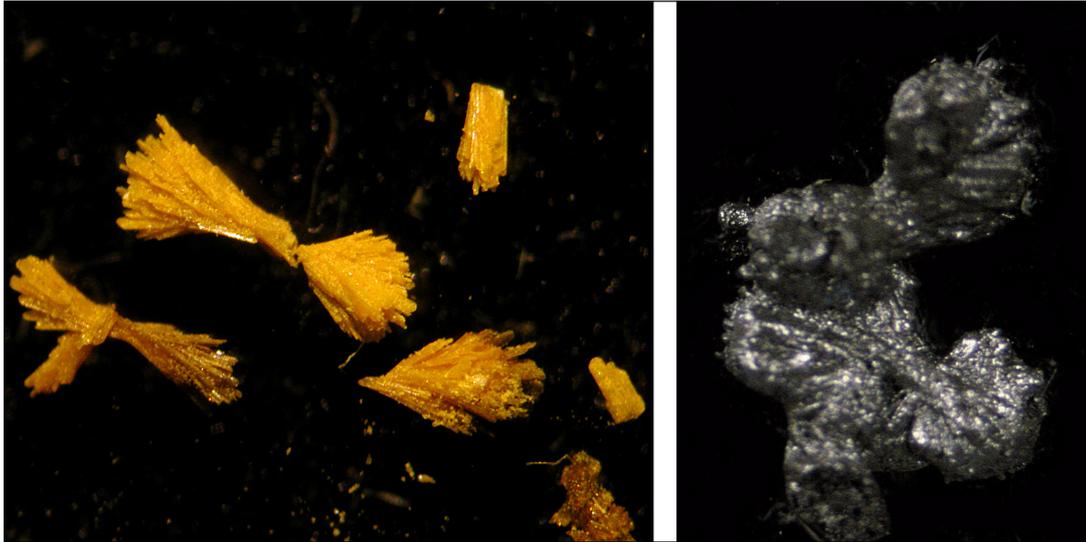


Abbildung 46: Lichtmikrosk. Aufnahmen der UH-3-Proben nach der Thermogravimetrie. Links: Probe nach Erhitzen auf 220 °C; rechts: nach Erhitzen auf 500 °C. Beide etwa 20x vergrößert.

4.1.2 UH-4:  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}/\Lambda_{\lambda\delta\delta}-[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Zn}_2\text{Cl}_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_3]$ 

## 4.1.2.1 Strukturbeschreibung von UH-4

UH-4 ist ein Zincophosphat, welches aus Zinkphosphatketten besteht, die miteinander über sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. UH-4 kristallisiert, wie auch UH-3, in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1.2777$  nm,  $b = 1.2149$  nm,  $c = 1.5546$  nm und  $\beta = 112.37^\circ$ . Die Einkristallanalyse konnte bis zu einem Wert von  $wR^2 = 6.20\%$  und  $S = 0.896$  verfeinert werden. Die Ergebnisse der Strukturlösung mit allen Gütefaktoren, Atompositionen und Bindungslängen und -Winkeln sind im Anhang C.4.1 aufgeführt. UH-4 enthält ebenfalls den *Tris*-ethylendiamin-Komplex des Cobalt(III). Die Dichte von UH-4 ist mit  $2.172 \text{ g/cm}^3$  etwas größer, als die Dichte von UH-3, was sich aus dem Gehalt an Chlorid ergibt. Das Verhältnis der Gehalte von SDA-Komplex zu  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{P}^{5+}$  im UH-4 ist 1:2:3. Das Verhältnis SDA zu Gerüst ist damit gegenüber UH-3 deutlich zugunsten des SDA-Komplexes verschoben. Entsprechend enthält UH-4 kein dreidimensionales Netzwerk mehr.

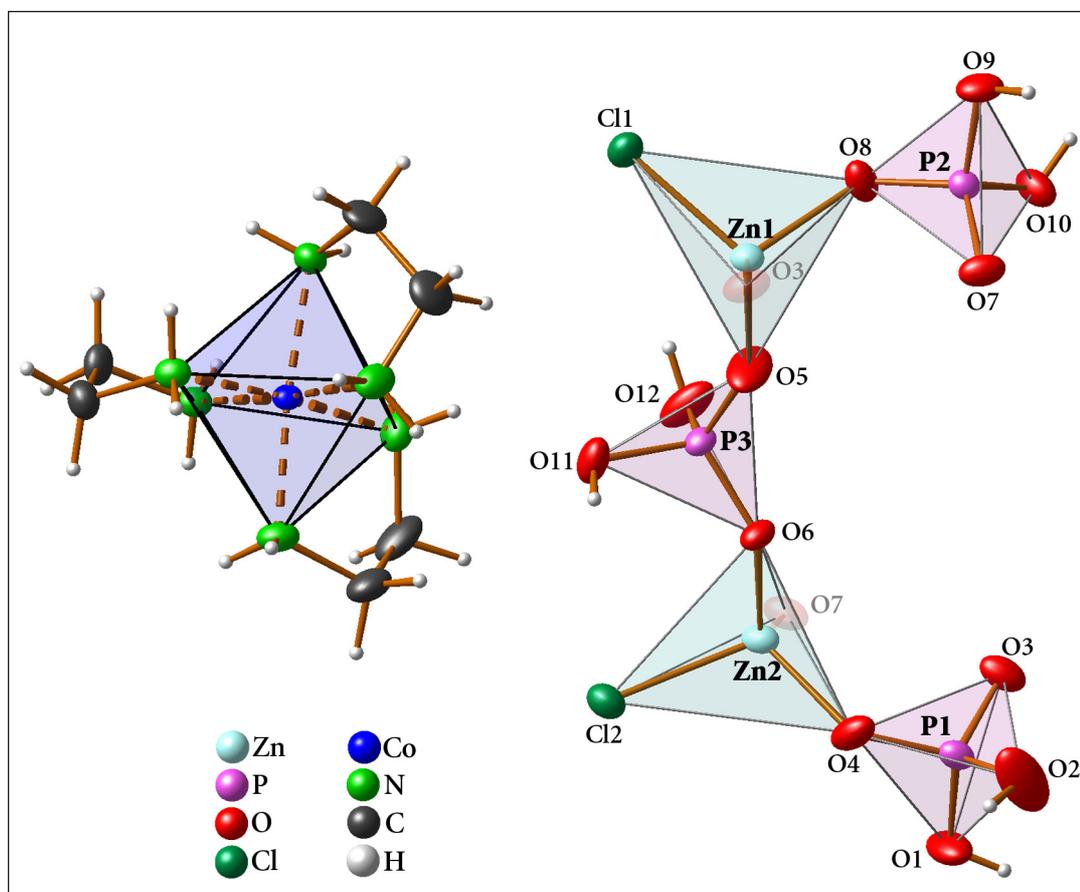


Abbildung 47: Kristallstruktur von UH-4: die asymmetrische Einheit.

Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Um Koordinationspolyeder zu vervollständigen, wurden zusätzlich einige symmetrieäquivalente Sauerstoffatome transparent dargestellt. Die Wasserstoffpositionen der P-OH Gruppen sind nicht alle vollständig besetzt.

Abbildung 47 zeigt die asymmetrische Einheit von UH-4. Die Zincofosphatteilstruktur ist nur sehr schwach verknüpft. Alle Zinktetraeder sind nur dreifach in die Ketten eingebunden, alle Phosphattetraeder nur zweifach. Jedes Zinkion trägt als vierten Liganden ein Chloridion. Interessanterweise ist kein Kristallwasser vorhanden.

Im UH-4 liegt der Komplex in der  $\Lambda_{\lambda\delta\delta}$ - (wie in Abb. 47 dargestellt) bzw. der  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformation vor. Der Komplex selbst hat allerdings nicht die  $C_2$ -Symmetrie, welche der Konformation im Idealfall entspräche, sondern besitzt lediglich Identität. Tatsächlich sind die Komplexe im UH-4 sogar deutlich verzerrt. Obwohl der Komplex mit Koordinaten des Zentralatoms von etwa  $(\frac{1}{4}, 0.424, \frac{1}{4})$  eine besondere Lage zu besetzen scheint, liegt er doch nicht auf einem der Symmetrieelemente. Die  $z_1$ -Achse läuft bei  $x = 0, z = \pm\frac{1}{4}$  sowie  $x = \frac{1}{2}, z = \pm\frac{1}{4}$  durch den freien Raum genau zwischen den Komplexen. Die Zinkphosphatketten verlaufen in  $c$  Richtung, also entlang der Gleitspiegelung, und liegen auf den Gleitspiegelebenen. Die Ketten enthalten neben Sauerstoff auch Chlorid als anionische Bestandteile. Es handelt sich genau genommen daher um eine Zink-Chlorid-Phosphatkette. Da dies strukturell keinen Unterschied darstellt, soll im Weiteren der Einfachheit halber trotzdem der Name Zinkphosphat für diese Teilstruktur verwendet werden. Zincofosphate, die auch Chlorid im Netzwerk enthalten sind recht selten. Noch seltener ist der Fall, dass die Tetraeder um  $Zn^{2+}$  nur dreifach in das Netzwerk eingebunden sind. Das Verknüpfungsmuster der Zincofosphatteilstruktur von UH-4 ist soweit uns bekannt, noch nicht beschrieben worden.

Abbildung 48 zeigt die Anordnung der Ketten der Zincofosphatteilstruktur und der Komplexe im UH-4 entlang dieser Achse. Es ergibt sich eine annähernd tetragonale Anordnung der Zinkphosphatstränge. In der  $b$ -Richtung befinden sich zwischen den Zinkphosphatsträngen die Komplexe.

Die Zinkphosphatketten bestehen aus Vierer-Ringen (aus Zn1, P1, Zn2 und P2), die an den gegenüber liegenden Ecken (von Zn1 und Zn2 ausgehend) über eine Phosphatgruppe (die Gruppe um P3) in beide Richtungen verknüpft sind. Zinco- und Phosphattetraeder sind dabei streng alternierend verknüpft. Daraus ergibt sich die schon erwähnte Konnektivität von dreifach in das Zinkphosphat eingebundenen Chlorozinco- tetraedern (zwei Verknüpfungen im Viererring, eine zur verbrückenden Phosphatgruppe und ein Chloridligand), und zweifach eingebundenen Phosphatgruppen.

In Abbildung 49 ist gut zu erkennen, dass die Komplexe jeweils zwischen den Vierer-Ringen eingebettet sind. Die in Abb. 48 jeweils scheinbar nebeneinander liegenden Komplexe befinden sich alternierend in Taschen der Zinkphosphatketten

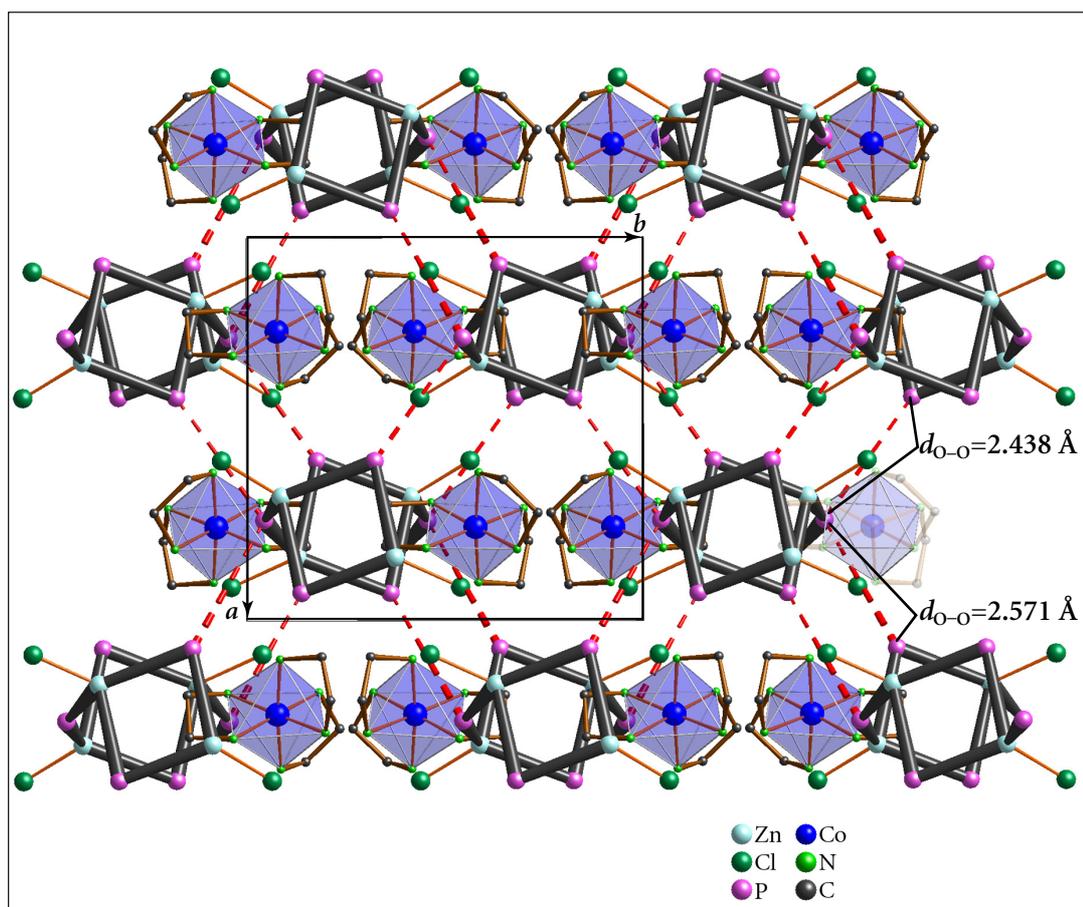


Abbildung 48: Die Struktur von UH-4 entlang  $c$ .

Die Zinkphosphatteilstruktur ist anhand der Verknüpfung der Tetraederzentren (dicke schwarze Bindungen) sowie der an Zink gebundenen  $\text{Cl}^-$ -Ionen wiedergegeben. Die Zinkphosphatketten sind über starke Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Netzwerk verknüpft.

und erscheinen in Abb. 49 in Reihe. Die Verknüpfung der Zinkphosphatketten über starke Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abb. 49 ebenfalls zu erkennen. Die

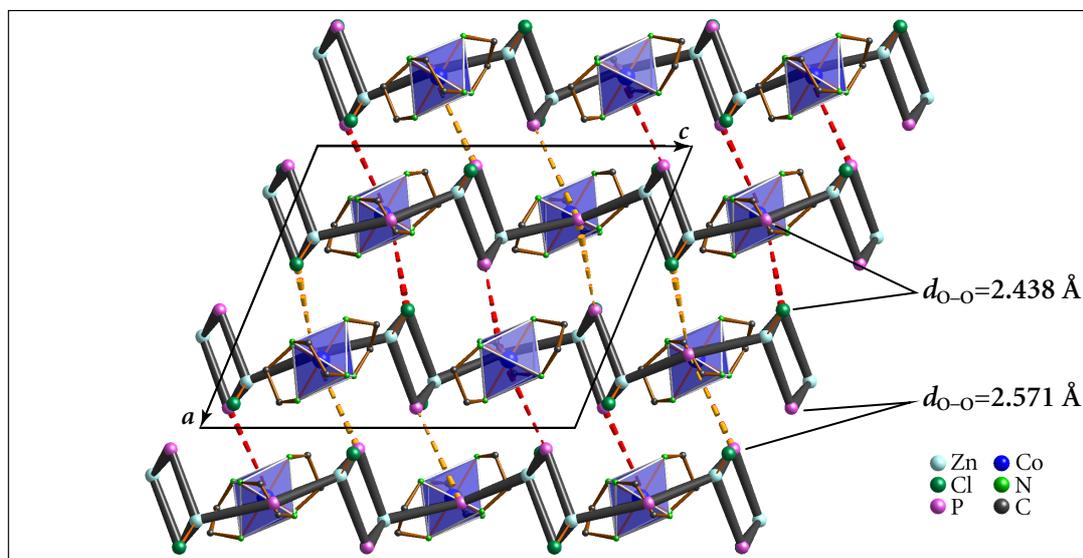


Abbildung 49: Die Struktur von UH-4 entlang  $b$ .

Nur die Tetraederverknüpfung des Zinkphosphates ist wiedergegeben.

Wasserstoffbrückenbindungen führen wechselseitig zu Ketten, welche in dieser Abbildung über der Papierebene liegen (golden) oder darunter (rot).

In Abbildung 50 sind die Wasserstoffbrückenbindungen in der Zinkphosphatteilstruktur des UH-4 dargestellt. In dieser Abbildung sind die verschiedenen an dem Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Zinkphosphatketten, der besseren Übersichtlichkeit wegen, unterschiedlich eingefärbt worden. Die rechte, grün dargestellte Kette, sowie die linke, golden eingefärbte Kette liegen über der Papierebene. Würde die mittlere, blaue Kette verlängert, würden die nächsten Wasserstoffbrückenbindungen zu Zinkphosphatketten führen, die deckungsgleich mit den dargestellten Nachbarketten unterhalb der Papierebene liegen.

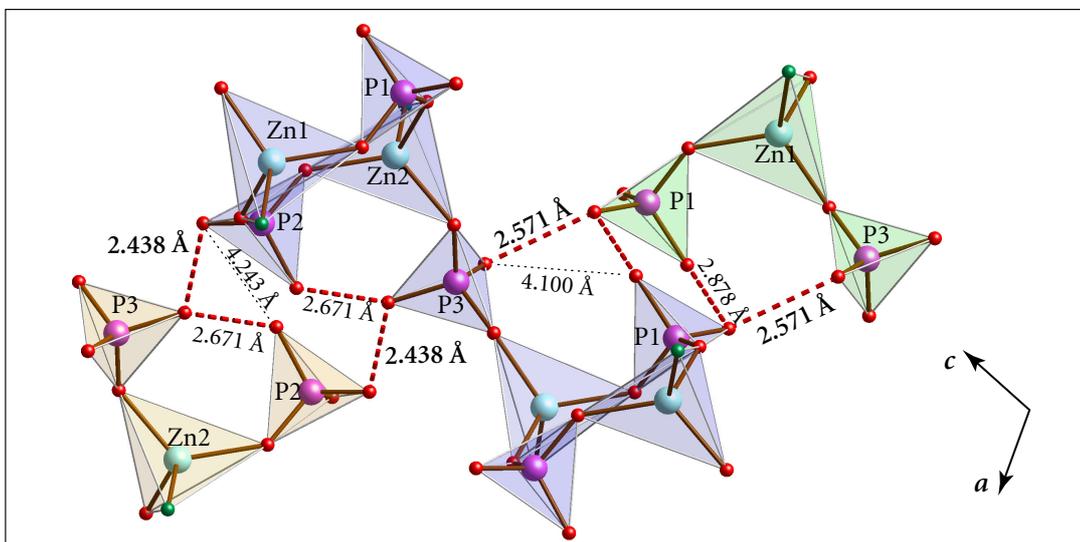


Abbildung 50: Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Zinkphosphatstruktur im UH-4. Unterschiedliche Zinkphosphatketten wurden unterschiedlich eingefärbt. Blick entlang  $b$ .

Da die Struktur nur drei symmetrieunabhängige Phosphatgruppen enthält, sind damit alle Phosphatgruppen an der Verknüpfung der Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Wie aus Abb. 50 hervorgeht, verknüpft eine dieser Gruppen (um P3) jeweils in beide Richtungen. Die beiden anderen Phosphatgruppen befinden sich jeweils in ähnlichen Umgebungen. Sie unterscheiden sich in den Donor-Akzeptor-Abständen der Wasserstoffbrückenbindungen zu P3 sowie dem Akzeptor der zweiten Wasserstoffbrücke.

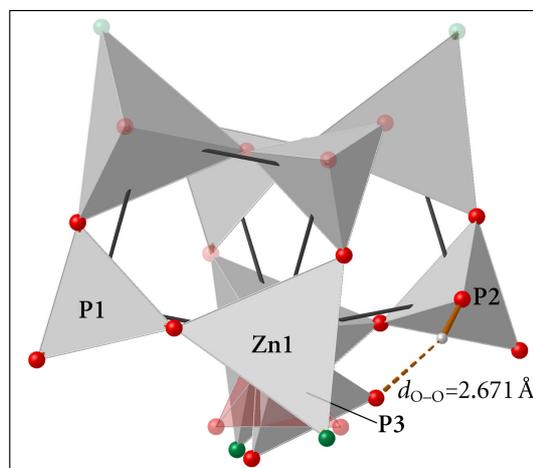
Bei P1 ist dies die Phosphatgruppe um ein weiteres Atom P1 des jeweils gegenüber liegenden Zinkphosphatstranges (Abb. 50, rechts zwischen der grünen und der blauen Kette). Hier wird also eine weitere – wenn auch deutlich schwächere – Verknüpfung zwischen den zwei Zinkphosphatketten gebildet. Der entsprechende

Abstand zwischen den Phosphatgruppen um P2 ist mit 4.243 Å viel größer. Von der Phosphatgruppe um P2 wird stattdessen eine Brückenbindung zu der verbrückenden Gruppe um P3 *desselben* Strangs hergestellt (Abb. 50, links im gelben, wie im blauen Strang). Der entsprechende Abstand zwischen den Sauerstoffatomen an P1 und P3 beträgt 4.100 Å.

Abstände über vier Ångström sind so deutlich über der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Sauerstoffatome (3.04 Å), dass auch eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen den entsprechenden Sauerstoffatomen nicht angenommen werden kann. Die unterschiedlichen Brückenbindungssysteme auf beiden Seiten der Zinkphosphatketten, resultiert aus einer Verdrehung der Phosphattetraeder, insbesondere der Gruppe um P3 (Abbildung 51). Hierdurch werden die vier benachbarten Zinkphosphatketten in unterschiedlicher Entfernung gebunden, was wiederum auf eine anisotrope Umgebung der eingebetteten Komplexe hinausläuft (vergl. Abb. 48). Die Verdrehung von P3 wird dabei unter anderem unterstützt von der in Abb. 51 dargestellten Wasserstoffbrücke zwischen den Gruppen P2 und P3.

In der Raumgruppe  $P2_1/c$  liegen die zweizähligen Schraubenachsen bei  $x=0$ ,  $x=1/2$  und  $x=1$  jeweils mit  $z=1/4$  und  $z=3/4$ . Damit liegen die  $2_1$ -Achsen in  $a$ -Richtung genau zwischen den Komplexen auf etwa  $\{1/4, 0.076, 1/4\}$ ,  $\{1/4, 1/2-0.076, 3/4\}$ ,  $\{3/4, -0.076, 3/4\}$ ,  $\{3/4, 1/2+0.076, 1/4\}$ , und in  $c$ -Richtung mit den Komplexen auf gleicher Höhe. Sie laufen damit durch den freien Raum. Da die Inversionszentren ebenfalls im freien Raum liegen, haben alle Atome der asymmetrischen Einheit – und damit auch der Komplex – die Lagesymmetrie 1 (Identität). Es fällt jedoch auf, dass die Komplexe in  $x$  und  $z$  recht definierte Positionen einnehmen, auch wenn sich dort kein Symmetrieelement befindet. Die Abweichung von den oben angegebenen Idealpositionen beträgt nur 0.07 Å in  $x$  bzw. 0.03 Å in  $z$ .

In Abbildung 51 ist zu erkennen, dass eine Rotation des Phosphattetraeders um P3 in eine mittlere Position, eine zweizählige Drehachse ergäbe. Diese  $C_2$ -Achse würde in  $b$ -Richtung (in der Papierebene von Abb. 51) durch P3 laufen. Bemerkenswert ist, dass darüber hinaus das Cobaltatom des Komplexes auf dieser Achse läge. Dadurch hätte der Komplex die Lagesymmetrie  $C_2$ , welche der unverzerrten Konformation entspräche. Tabelle 9 stellt die Positionen einiger Atome in UH-4 denen einer



**Abbildung 51: Verdrehung des Tetraeders um P3 gegen die Kettenrichtung.**  
Blick entlang der Achse Zn1–Zn2.  
Die mittlere, nicht verdrehte Position des Tetraeders ist durchscheinend rot dargestellt

hypothetischen Struktur mit dieser Symmetrie gegenüber. Eine vollständige Tabelle ist im Anhang C.4.4 wiedergegeben.

Tabelle 9: Atompositionen im UH-4, sowie der Struktur mit zusätzlicher  $C_2$ -Symmetrie.

Atom	Position in UH-4			Position mit $C_2$ -Achse			Abweichung [Å]
	x	y	z	x	y	z	
P3	0.262	0.545	0.278	0.250	0.545	0.250	0.46
O11	0.204	0.429	0.247	0.166	0.474	0.193	1.11
O12	0.371	0.518	0.362	0.334	0.474	0.307	1.11
Co1	0.244	0.076	0.252	0.250	0.076	0.250	0.08
Zn1	0.324	0.587	0.093	0.329	0.607	0.084	0.29
Zn2	0.166	0.627	0.426	0.171	0.607	0.416	0.29
Cl1	0.418	0.437	0.076	0.415	0.449	0.069	0.19
Cl2	0.088	0.461	0.437	0.085	0.449	0.431	0.19
P1	0.073	0.638	-0.054	0.078	0.658	-0.065	0.30
P2	0.417	0.822	0.077	0.422	0.842	0.065	0.30

Die größten Abweichungen sind tatsächlich bei den beiden Sauerstoffatomen O11 und O12 zu finden, den Atomen am Phosphattetraeder um P3. Ansonsten liegen die Abstände der idealen Positionen von den tatsächlichen bei unter  $0.5 \text{ \AA}$ , selbst bei den übernächsten Nachbarn P1 und P2, sowie den daran gebundenen Liganden. Abbildung 52 gibt ein Histogramm über diese Abweichungen wieder. Die dritthöchste Abweichung von  $0.46 \text{ \AA}$  geht auf P3 selbst zurück. Damit liegt die Abweichung für 19 von 32, also etwa 60 %, der Atome innerhalb der Grenze von  $0.25 \text{ \AA}$ , welche in dem Programm PLATON [VIII] für das Vorhandensein einer (Pseudo-) Symmetrie standardmäßig benutzt wird. Alle weiteren Atome, ausgenommen P3 und die daran gebundenen Sauerstoffe O11 und O12, liegen mit höchstens  $0.2 \text{ \AA}$  nur wenig darüber.

Zwei Fakten machen das Fehlen eines Symmetrieelements im UH-4 besonders interessant. Zum Einen ist zunächst die Tatsache überraschend, dass dieser Symmetrieverlust offenbar im Wesentlichen auf einen einzigen Tetraeder zurückgeht, der um etwa einen Ångström aus der Ideallage gedreht ist. Zum Anderen wird damit die Lagesymmetrie des Komplexes ebenfalls vermindert. Es ist anzunehmen, dass die Verzerrung des Komplexes

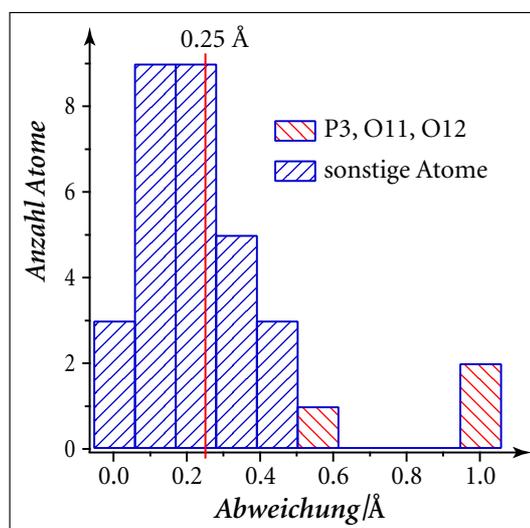


Abbildung 52: Histogramm der Abweichungen der Positionen in UH-4 zur hypothetischen  $C_2$ -Symmetrie.

letztlich auch auf das ungünstigere Umfeld zurückzuführen ist. Schließlich besitzt der Komplex in seiner stabilsten Konformation  $C_2$ -Symmetrie. Im Sinne einer Symmetrieübertragung sollte diese in irgendeiner Form auf das Netzwerk übertragen werden können. Offensichtlich scheitert dies im Falle des UH-4 nur knapp. Wenn aber nur ein Tetraeder verdreht werden müsste, warum nimmt das Composit dann nicht die höhere Symmetrie ein? Und: wenn eine mittlere Position unmöglich ist, sollte doch eine Verkippung des Tetraeders auf die andere Seite in etwa das gleiche Umfeld bedeuten und damit höchstwahrscheinlich eine Fehlordnung bewirken, welche eine höhere Symmetrie des Kristalls nach sich zöge. Dies soll durch eine genauere kristallografische Analyse der Struktur geklärt werden.

Wird der Raumgruppe  $P2_1/c$  eine zusätzliche  $C_2$ -Achse auf  $x = 1/4$  und  $z = 1/4$  hinzugefügt, so wird die Obergruppe  $C2/c$  erreicht. Dazu würde die Zelle verschoben um die neue  $C_2$ -Achse und die Gleitspiegelebene  $c$  in den Ursprung zu bringen ( $x + 1/4$ ,  $y + 1/4$ ). Zusätzlich impliziert diese Zusammenstellung von Symmetrieelementen als weitere neue Symmetrieelemente Gleitspiegelebenen  $n$ , bei denen die Gleitrichtung die Raumdiagonale  $ac$  ist, sowie zwischen den Schnittpunkten der  $C_2$ -Achsen mit den (alten) Gleitspiegelebenen  $c$  Inversionszentren.

In Abbildung 53 wird die Struktur von UH-4 den Symmetrieelementen der Raumgruppe  $C2/c$  gegenüber gestellt. Die Elementarzelle von UH-4 ist zum Vergleich noch einmal in dünnen blauen Linien wiedergegeben. Die Darstellung der Elementarzelle und der Symmetrieelemente entspricht der Darstellung in den INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY, VOLUME A<sup>[113]</sup>. Im Unterschied zu der dortigen Darstellung wurden die Dreh- und Schraubenachsen jedoch durchgehend gezeichnet, um ihre Lage deutlicher zu machen. Im Vergleich zur Raumgruppe  $P2_1/c$  hinzugekommene Symmetrieelemente wurden in rot dargestellt.

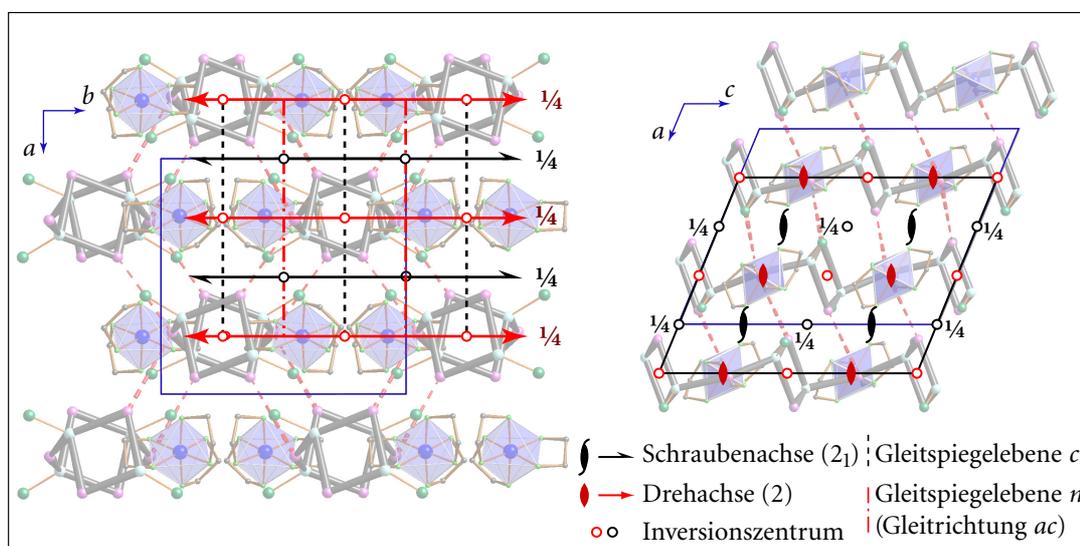


Abbildung 53: Die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $C2/c$ , übertragen auf das UH-4. Links entlang  $c$ , rechts entlang  $b$ .

In Abbildung 53 sind außerdem die tatsächlich bestimmten Atomkoordinaten von UH-4 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die höhere Symmetrie durchaus plausibel wäre. Da die Positionen der Wasserstoffatome in der stabilsten Konformation des Komplexes die zweizählige Symmetrie aufweisen, wäre sie auch im Sinne einer Symmetrieübertragung im Composit zu erwarten. Diese Symmetrie wird nahezu erreicht, kommt aber dennoch nicht zustande. Das Konzept der Symmetrieübertragung über die Wasserstoffbrückenbindungen erscheint also einerseits anwendbar, es zeigt sich aber, dass weitere Faktoren darüber bestimmen, ob das Composit die jeweils vorgegebene Symmetrie auch einnehmen kann.

So muss es in der Struktur von UH-4 einen triftigen Grund zu geben, dass die  $C2/c$  Symmetrie nicht eingenommen wird. Wie ein genauer Vergleich beider Varianten zeigt, sind hierfür neben sterischen vor allen Dingen energetische Gründe ausschlaggebend: der Verlust von Wasserstoffbrückenbindungsenthalpie wäre beim Übergang zu der Struktur mit höherer Symmetrie enorm.

Zunächst zeigt sich, dass durch das Geraderücken des Tetraeders um P3 die Sauerstoffabstände ( $O11 \cdots O10$ ) mit 2.155 Å viel zu klein würden. Abgesehen von diesen zwei Kontakten, sowie drei Abständen der NH-Protonen davon, verlängern sich alle Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur. In Tabelle 10 sind die Wasserstoffbrücken, wie sie von dem Programm SHELXL [V] ausgegeben werden, für UH-4 sowie die äquivalenten Atomabstände in der hypothetischen Struktur in der Raumgruppe  $C2/c$  wiedergegeben. Die Werte in dieser Tabelle legen nahe, dass für einen Großteil der Kontakte die Bindungsenthalpien erheblich schwächer werden. Teilweise kann von einer nennenswerten bindenden Wechselwirkung nicht mehr ausgegangen werden. Die Struktur müsste sich, um der sterische Enge um P3 (O11) auszuweichen noch etwas aufweiten, was dann vermutlich den Verlust der meisten  $NH \cdots O$  Brückenbindungen bedeuten würde. Wie UH-4 deutlich zeigt, geht das Zincophosphat den Kompromiss einer Symmetrieverringung ein.

Tabelle 10: Wasserstoffbrückenbindungsängen in UH-4 und der hypothetischen Struktur in C2/c.

UH-4			in C2/c		
Donor-H	Akzeptor	$d_{[D...A]} / \text{Å}$	Donor-H	Akzeptor	$d_{[D...A]} / \text{Å}$
O1-H1	O2	2.791 (5)	O9	O10	3.578
O9-H9	O12	2.680 (4)	O9	O11	3.387
O2-H2	O11	2.594 (5)			
O10-H10	O12	2.435 (3)	O10	O11	2.155
N1-H1A	O3	2.959 (3)			
N4-H4A	O7	2.968 (3)	N1	O7	3.273
N1-H1B	Cl1	3.259 (3)			3.264
N4-H4B	Cl2	3.292 (3)	N1	Cl1	3.467
N2-H2A	O2	3.049 (5)			
N3-H3A	O10	3.049 (4)	N3	O10	2.971
N2-H2B	Cl2	3.541 (3)	N3	Cl1	3.555
N3-H3B	O8	3.025 (4)	N3	O4	3.204
N5-H5A	O4	2.997 (4)			
N6-H6B	O8	3.267 (4)	N6	O4	3.110
N5-H5B	Cl2	3.410 (3)	N6	Cl1	3.595
N6-H6A	O11	3.193 (4)	N6	O11	3.570

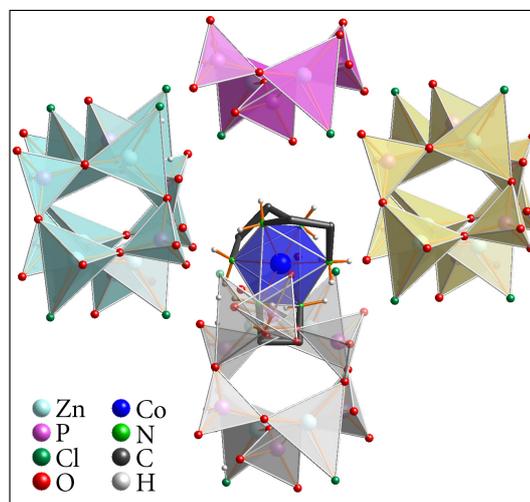
Für den Komplex bedeutet dies, dass entlang der *b*-Richtung die Wirtstruktur keine Umgebung mit  $C_2$ -Symmetrie bereitstellen kann. Die Verdrehung des Tetraeders um P3 und die damit verbundenen Brückenbindungen der benachbarten NH-Protonen verwehren es dem Komplex, eine energetisch günstige Konformation einzunehmen. Im Composit haben die Liganden des Komplexes daher auf beiden Seiten der imaginären  $C_2$ -Achse eine andere Konformation ( $\delta$  bzw.  $\lambda$ ). Damit besitzt die Konformation des Komplexes in dieser Richtung keine  $C_2$ -Symmetrie mehr (die  $C_2$ -Achse der unverzerrten Konformation würde schräg in der *ab*-Ebene durch die Elementarzelle verlaufen). Die dennoch starke Verzerrung des Komplexes darf als Indiz für den beschriebenen *Misfit* gelten.

#### 4.1.2.2 Wirt-Gast-Wechselwirkung im UH-4

Die durch Verdrehung der Phosphattetraeder erreichte Anisotropie in der Zinco-phosphatumgebung ist eine Folge der starken Wirt-Gast Wechselwirkungen im UH-4. Jeder Komplex ist im UH-4 von vier Zinkphosphatketten umgeben, mit denen jeweils bindende Wechselwirkungen eingegangen werden (Abb. 54). Die Komplexe liegen dabei – wie in Abbildung 54 bereits zu sehen ist – eng in die Wirtstruktur eingebunden in Zinco-phosphattaschen. Abb. 54 zeigt auch die  $C_2$ -Brücken,

welche in den freien Raum ragen. Die beiden oberen tun dies etwa entlang  $c$ , also parallel zu den Zinkphosphatketten, während die untere Brücke in eine Aussparung in der grauen Kette weist.

In Abbildung 55 ist dies etwa um  $90^\circ$  gedreht dargestellt und zur besseren Übersicht ist eine der Ketten entfernt worden. Es ist deutlich zu sehen, wie die Zinkphosphatstruktur wiederum die aliphatischen Bereiche des Komplexes meidet. Besonders deutlich ist dies an der unteren  $C_2$ -Brücke zu sehen, um die das Zinkphosphat regelrecht einen Bogen macht. Im Scheitelpunkt dieses Bogens befindet sich die Phosphatgruppe um P3, mit der der Komplex auf der anderen Seite starke Wechselwirkungen eingeht (obere, magenta eingefärbte Kette).

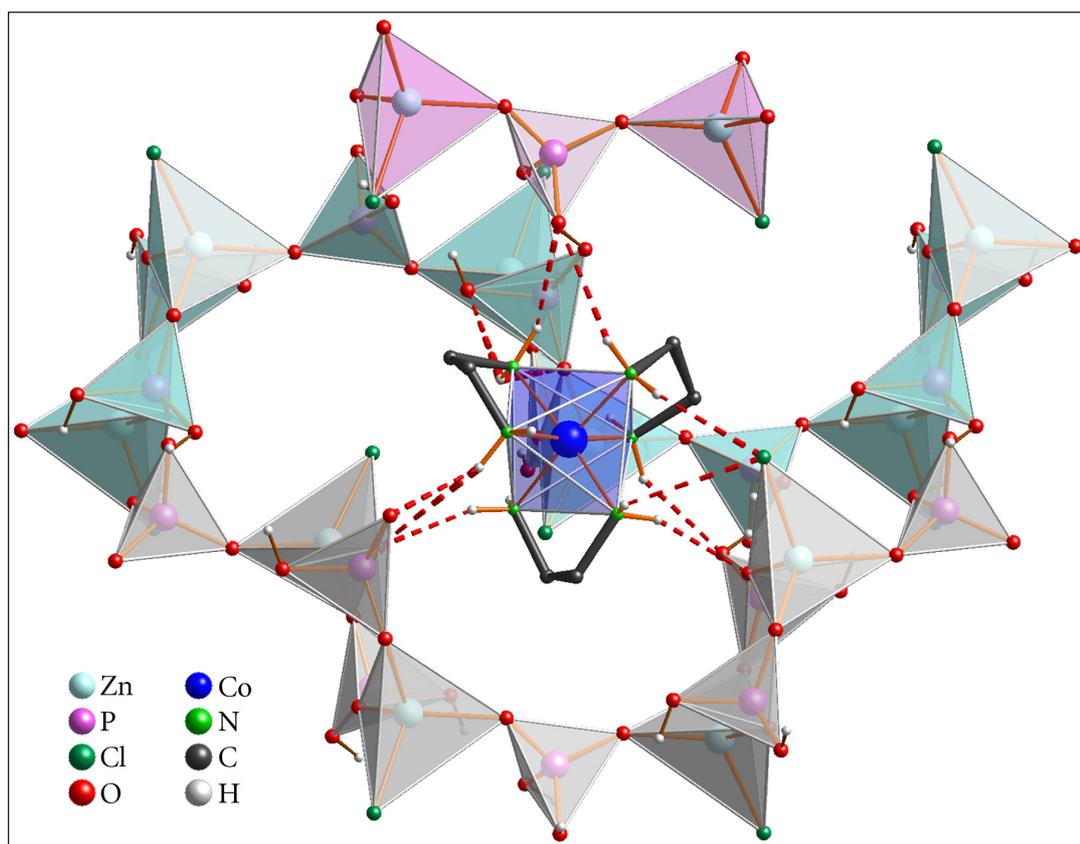


**Abbildung 54: Der Komplex im UH-4 in seiner Zinkphosphatumgebung.**

Die verschiedenen Ketten wurden unterschiedlich eingefärbt, die obere Kette nur halb dargestellt.

Abgesehen davon wirken die verbundenen Viererlinge wie eine Wanne, in die sich der Komplex einpasst. Die beiden seitlichen Zinkphosphatketten sind etwas verschoben, wodurch die oberen  $C_2$ -Brücken des Komplexes wiederum gerade auf Höhe der Aussparungen in der Zinkphosphatstruktur zu liegen kommen. Darüber hinaus befinden sich die Stickstoffatome des Komplexes mit ihren Wasserstoffatomen und deren Brückenbindungskapazität gerade auf Höhe eines Viererlings der seitlichen Ketten, der an dieser Stelle auch zwei Phosphattetraeder bereithält, die als Akzeptoren für die Wasserstoffbrückenbindungen dienen. Interessanterweise werden darüber hinaus auch Brückenbindungen zu den an Zink gebundenen Chloridionen eingegangen. Wasserstoffbrückenbindungen zu Chloridionen sind auch im Chloridsalz des Komplexes vorhanden und haben dort ähnliche Reichweiten.

In Abbildung 56 sind die Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zur umgebenden Wirtstruktur wiedergegeben. Da neben Brückenbindungen zu Sauerstoffatomen auch solche zu Chloridionen auftreten, wurden diese zur Unterscheidung in unterschiedlichen Farben dargestellt. Bindungslängen  $Cl \cdots H$  sind in grüner Schrift angegeben. Teilweise ist eine Wechselwirkung nur aufgrund der sich ergebenden Winkel wahrscheinlich, da die Abstände zu groß sind (die Summe der van-der-Waals-Radien ist für  $O-H$   $2.72 \text{ \AA}$  und für  $Cl-H$   $2.95 \text{ \AA}$ ). In diesen Fällen wurden die entsprechenden „Bindungen“ dünn und durchscheinend dargestellt.



**Abbildung 55: Einbettung des Komplexes in die Zinkphosphat-Teilstruktur des UH-4.**  
 Der Übersichtlichkeit halber wurde eine der umgebenden Zinkphosphatketten nicht dargestellt. Die dargestellten Ketten sind farblich markiert, die mittlere, türkis eingefärbte Kette liegt hinter der Papierebene, die beiden anderen Ketten liegen direkt übereinander in der Papierebene. Die vierte Kette läge deckungsgleich mit der türkis vor dem Komplex über der Papierebene. Brückenbindungen zu dieser Kette wurden ebenfalls nicht dargestellt.

Die Blickrichtung in Abb. 56 ist senkrecht auf die untere  $C_2$ -Brücke des Komplexes in Abb. 55. Man blickt also direkt auf die Schleife des grauen Zinkphosphatstranges, welche um diese  $C_2$ -Einheit herumläuft. Der Übersicht halber wurden alle nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Tetraeder fortgelassen und die Schleife als Verknüpfung der Tetraederzentren durchscheinend dargestellt.

Wie bereits bei UH-3 schafft die Zinkphosphatteilstruktur im UH-4 zunächst eine fast zweidimensionale Umgebung in der Nähe der größten Wasserstoffbrückenbindungskapazität des Komplexes. Auch im UH-4 wird ein Phosphattetraeder in den verbleibenden Teil mit zwei noch nicht abgesättigten Wasserstoffatomen hereingereicht. In UH-4 ist dieser Tetraeder jedoch, wie auch aus Abb. 55 hervorgeht, wesentlicher Teil des Rückgrates der Zinkphosphatstruktur. Es handelt es sich dabei um den Phosphattetraeder, der auf der anderen Seite der aliphatischen  $C_2$ -Einheit des folgenden Komplexes im Scheitelpunkt einer Schleife ausweicht. Dieses Ausweichen wird auf der anderen Seite also durch Brückenbindungen stabilisiert und zählt sich insofern energetisch aus.

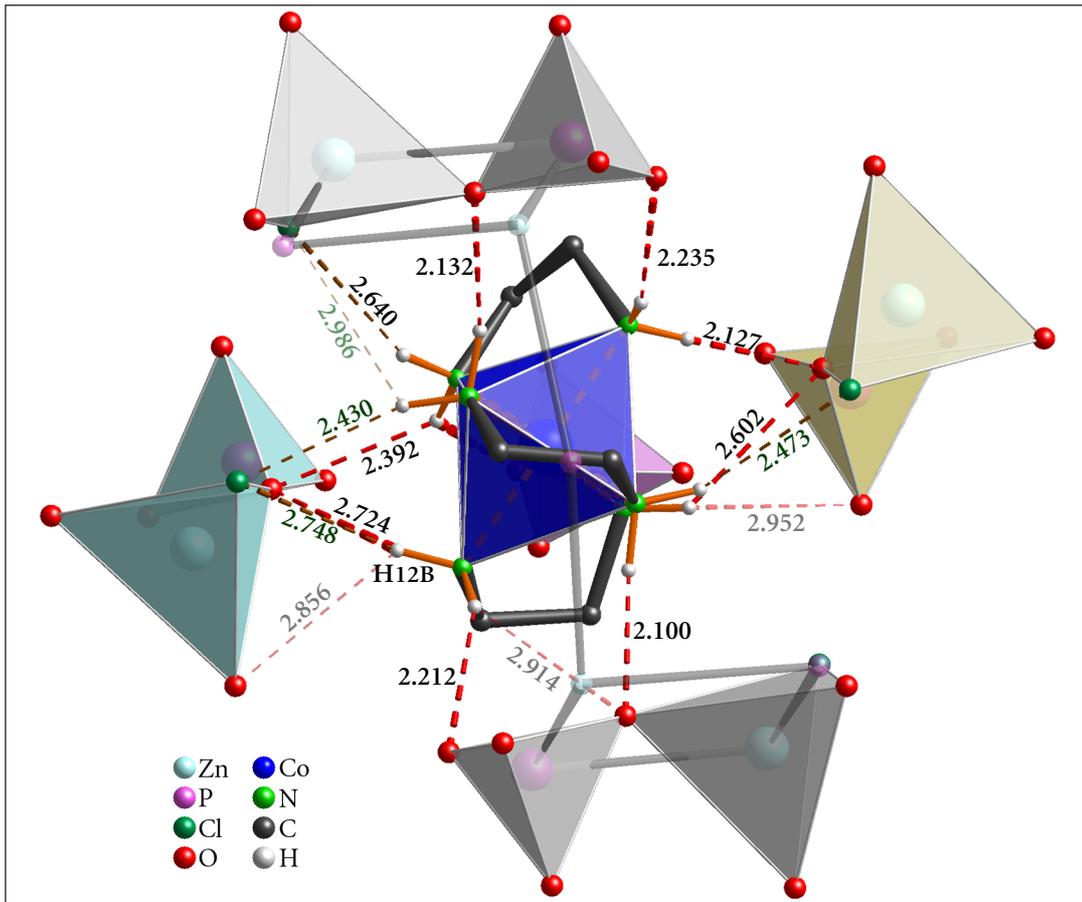


Abbildung 56: Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zur Wirtstruktur im UH-4. Unterschiedliche Zincophosphatketten wurden unterschiedlich eingefärbt. Die Schleife der grauen Kette um die Ethylenbrücke wurde nur als Verknüpfung von Tetraederzentren wiedergegeben. D-H...A Bindungslängen in Å, grüne Bindungslängen deuten Cl...H Bindungen an, Blick entlang *b*.

Wie aus Abbildung 57 deutlich wird, wird die Verdrehung des Phosphattetraeders um P3 neben der beschriebenen Wasserstoffbrückenbindung durch eine P-OH Gruppe desselben Stranges auch durch die Brückenbindungen zum Komplex unterstützt. Während in Abb. 57 die beiden oberen Sauerstoffatome den Tetraeder mit der restlichen Zinkphosphatstruktur verbinden, wird das rechte Sauerstoffatom von der P-O-H...O-Brückenbindung nach oben gezogen. Gleichzeitig wird das untere Sauerstoffatom von zwei N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zum Komplex nach unten und nach rechts gezogen.

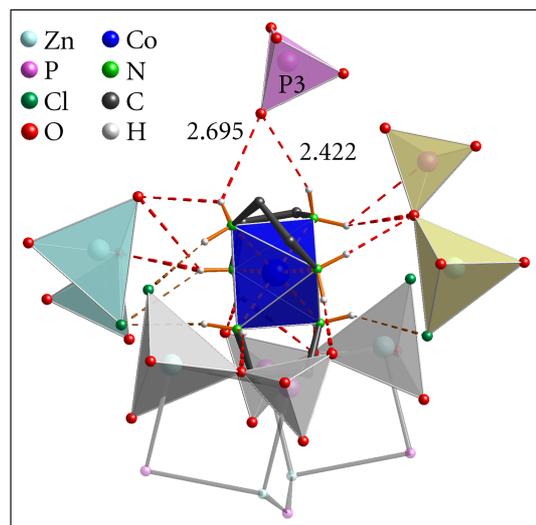
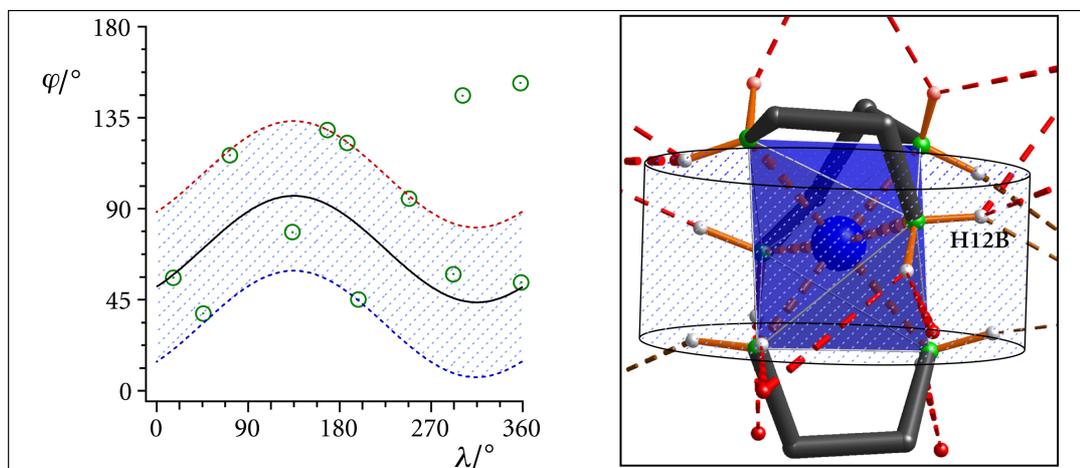


Abbildung 57: Wasserstoffbrückenbindungen zur vierten Zincophosphatkette. Blick senkrecht zu Abb. 56.

Die Konformationen der Komplexe in UH-3 und UH-4 unterscheiden sich prinzipiell nur durch die Verzerrung eines der Liganden. In beiden Konformationen ist damit ein Ligand gegen die anderen beiden verdreht. Im Unterschied zur  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformation (und dessem Enantiomer) des Komplexes in UH-3 und UH-4 liegen aber in der  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$ -Konformation (in LMU-6) die  $C_2$ -Brücken überwiegend gegen die N-N-Verbindungsachse gedreht vor. Damit ist zunächst mit einer deutlich unterschiedlichen Verteilung der Wasserstoffbrückenbindungen zu rechnen, da sich jeweils auch die Richtungen der NH-Bindungen verschieben.

In Abbildung 58 links sind die Raumrichtungen der NH-Bindungen im UH-4 dargestellt. Wie im Falle des UH-3 lassen sich alle Richtungen in einen Ring fassen, der in diesem Fall mit  $70^\circ$  etwas breiter ist als im Falle des UH-3. Der Abstand der zwei übrigen Protonen, die aus dem Ring herausragen, von der schwarzen Linie beträgt etwa  $100^\circ$  und ist damit etwas größer, als im Falle des UH-3 ( $64^\circ$ ). Auffälliger ist jedoch, dass die Verteilung deutlich inhomogener aussieht. Die entsprechende Grafik für UH-3 (Abb. 24, S. 84) wies eine deutliche Gruppenbildung auf, was bedeutet, dass die NH-Atome gruppenweise in die gleiche Richtung zeigen. Im UH-3 scheint damit der Komplex weit weniger verzerrt zu sein, als im UH-4. Diese Verzerrung muss aufgewogen werden durch entsprechend starke Wirt-Gast Wechselwirkungen.

Das Strukturbild in Abb. 58 sieht entsprechend ungeordnet aus. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind, wenn man die langreichweitigen Wechselwirkungen (es können hier allerdings nur Coulomb-Kräfte angenommen werden) berücksichtigt, relativ oft gegabelt. Als Beispiel soll auf die dreifach gegabelte Brückenbindung von H12B eingegangen werden. Weil hier offensichtlich ein geeigneter Akzeptor fehlt, werden Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Sauerstoffatom und einem Chloridion gebildet. Die Abstände zu beiden Atomen liegen jeweils in der gleichen Größen-



**Abbildung 58: Raumrichtungen der bindenden Kontakte der NH-Atome des Komplexes im UH-4.**

Links: Raumrichtungen der NH-Bindungen in Polarkoordinaten; Rechts: Brückenbindungen der NH-Protonen, rot: zu PO-Sauerstoffatomen, braun: zu ZnCl-Chloridionen. Zwei Protonen müssen getrennt abgesättigt werden (rötlich hervorgehoben).

ordnung, ein weiteres Sauerstoffatom befindet sich weiter entfernt. Die beiden Winkel  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  sind mit etwa  $130^\circ$  gleich, der Winkel  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ist mit etwa  $148^\circ$  etwas größer. Die Winkel zwischen den Akzeptoren sind mit  $67.3^\circ$ ,  $73.3^\circ$  und  $79.1^\circ$  ebenfalls etwa gleich groß.

#### 4.1.2.3 Kontakthistogramme für den Strukturdirigenten im UH-4

Die angesprochene Verzerrung des Komplexes sowie die offenbar im Vergleich zu UH-3 ungünstigeren Bindungsverhältnisse um den Komplex im UH-4 sollten sich in den Distanzen sowie den zugehörigen Histogrammen darüber niederschlagen. Abbildung 59 gibt die Distanzen der van-der-Waals-Oberfläche des Komplexes zur Umgebung (Zinkphosphatteilstruktur und weitere Komplexe) wieder. Erwartungsgemäß lässt sich eine deutliche Bevorzugung kurzer Distanzen durch die NH-Protonen erkennen, vor allen Dingen beim Blick auf die  $\text{C}_2$ -Brücke, die in die Zinkphosphatschlaufe hineinragt (Abb. 59, rechts). Im Vergleich zu UH-3 (Abb. 27, S. 86; in dieser Abbildung wurden die gleichen Parameter gewählt) fällt jedoch auf, dass die CH-Atome des Komplexes im UH-4 häufiger über kurze Distanzen zum

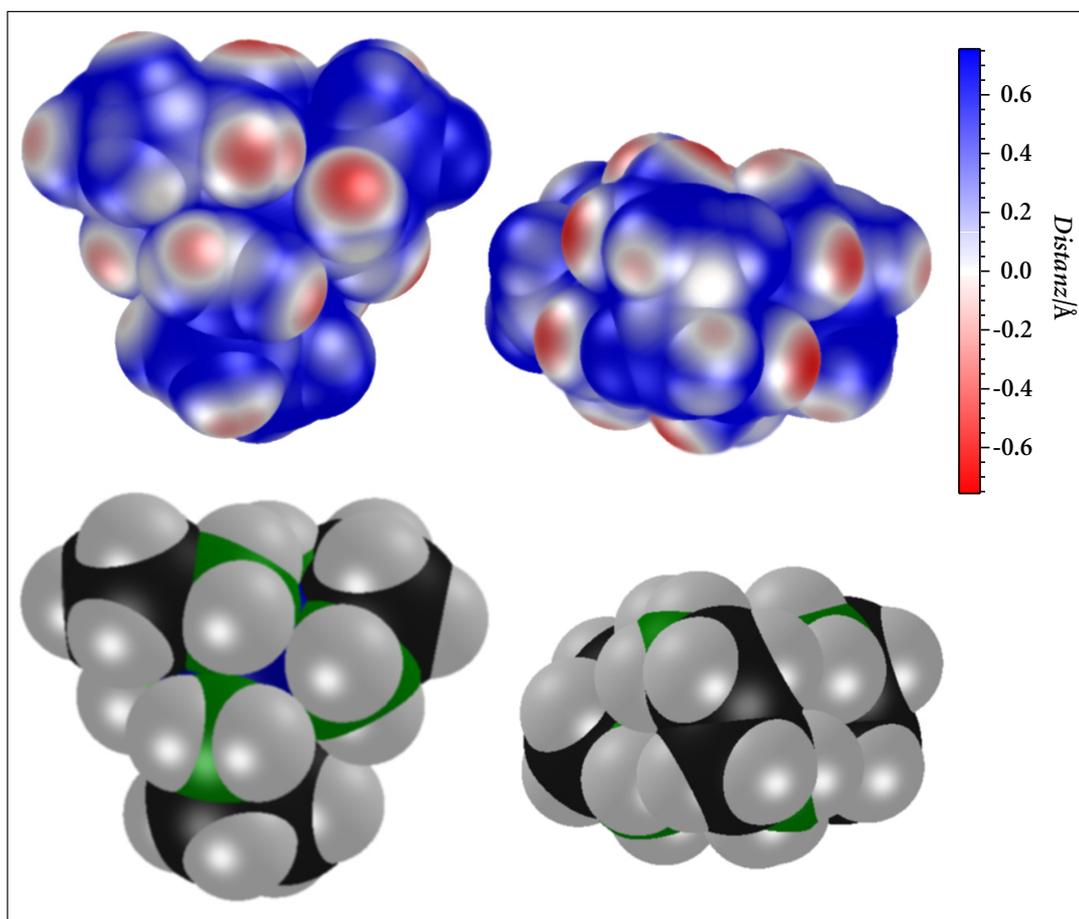


Abbildung 59: Distanzplot für den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex im UH-4. Oben: Auf der van-der-Waals-Oberfläche des Komplexes wiedergegebene Verteilung der Distanzen zur Umgebung, darunter jeweils das Kalottenmodell des Komplexes in etwa gleicher Orientierung.

Netzwerk verfügen. Die kürzesten CH-Distanzen sind allerdings Kontakte mit anderen Komplexen. Auch sind einige NH-Distanzen recht groß, was sich mit der Bildung der längeren mehrfach gegabelten Wasserstoffbrücken erklären lässt.

Die Distanzhistogramme in Abb. 60 zeigen wiederum, dass die NH-Atome Wechselwirkungen im ganzen Bereich von reinen van-der-Waals-Kräften bis hin zu starken Wasserstoffbrückenbindungen abdecken. Sie tun dies mit einer Bevorzugung kurzer Distanzen, das Maximum der Verteilung liegt deutlich im negativen Bereich. Die CH-Wasserstoffatome dagegen bevorzugen Distanzen, die im Bereich der van-der-Waals-Wechselwirkungen liegen, mit einem Maximum oberhalb von Null. Distanzen, die kürzer sind als  $-0.5 \text{ \AA}$  kommen nur bei NH-Protonen vor. Die Distanzverteilung für die gesamten H-Atome wird im Bereich kurzer Distanzen von den NH-Atomen bestimmt.

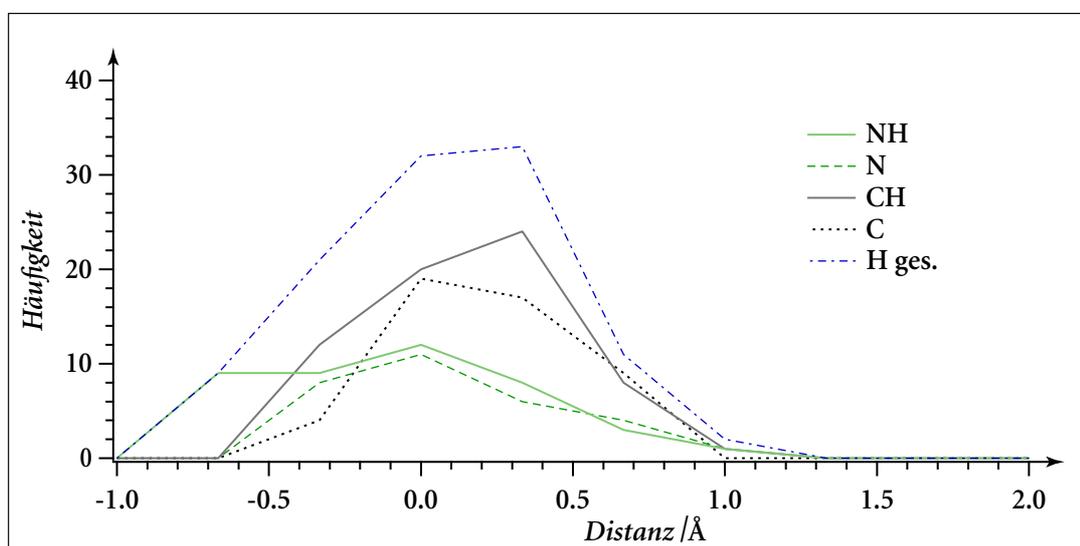


Abbildung 60: Distanz-Histogramme für die Atome des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes im UH-4.

Da die Histogramme nicht normiert wurden, ist auch ersichtlich, dass die Zahl der Kontakte der CH-Protonen höher ist als die der NH-Protonen. Für die Atome, welche die Wasserstoffatome tragen ergibt sich insgesamt ein sehr ähnliches Bild. Das Maximum für die Stickstoffatome liegt bei etwa Null und damit leicht niedriger als für die CH- und C-Atome. Die Kohlenstoff- und CH-Atome zeigen eine stärkere Tendenz zu längeren Distanzen zur Umgebung als die Stickstoffatome. Distanzen über  $1.0 \text{ \AA}$  treten praktisch nicht auf, was die gute Anpassung des Wirtgerüsts an den Gast im UH-4 unterstreicht.

In Abbildung 60 wird bereits offensichtlich, dass die CH-Kontakte zur Umgebung zahlreicher sein müssen, als die Kontakte der NH-Protonen. Dies wird durch das Histogramm über die Zahl nächster Nachbarn in Abb. 61 bestätigt. Es gibt jeweils

zwölf CH- und NH-Atome im  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex. Von den zwölf NH-Atomen besitzen acht, also fast drei Viertel der Atome, nur zwei bis vier Nachbarn in der Umgebung des Komplexes. Für die CH-Atome lässt sich umgekehrt feststellen, dass bis auf eines die Atome mehr als vier Nachbarn und fünf, etwa die Hälfte der CH-Atome, mehr als sechs Nachbarn in der Umgebung des Komplexes finden. Für das UH-3 wurden keine CH-Atome mit weniger als vier Nachbarn gefunden und zwei Drittel der CH-Atome hatten mehr als sechs Nachbarn in der Umgebung des Komplexes. Damit ist im UH-4 die Tendenz der CH-Atome zu vielen, jedoch unspezifischen Kontakten etwas geringer ausgeprägt, als im UH-3. Sie ist im Vergleich zum Verhalten der NH-Atome aber noch deutlich ausgeprägt.

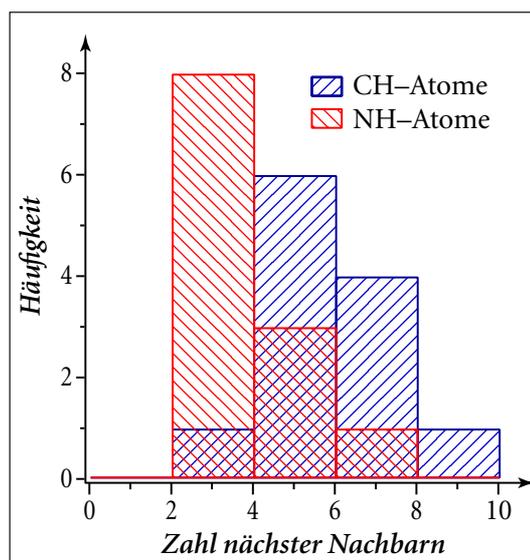


Abbildung 61: Histogramme über die Zahl nächster Nachbarn der NH- und CH-Atome.

Die Abhängigkeit zwischen Winkel und Abstand zu den Atomen in der Umgebung des Komplexes ist im UH-4 deutlicher ausgeprägt als im UH-3. Die Auftragung Distanz zu den Atomen in der Umgebung gegen den Winkel am Wasserstoffatom ist in Abbildung 62 wiedergegeben. Für die NH-Protonen lässt sich hier eine klare Tendenz zu großen Winkeln bei kleinen Distanzen erkennen. Die entsprechende Regression für die CH-Atome ergibt eine Steigung, welche nur leicht über dem Fehler liegt.

Der kleinste Wert (etwa  $-0.26 \text{ \AA}$ ) für einen  $\text{CH}\cdots\text{A}$  Kontakt entspricht dem engen van-der-Waals-Kontakt zwischen den aliphatischen Bereichen zweier benachbarter Komplexe, der bereits angesprochen wurde. Es handelt sich um Kontakte der zwei  $\text{C}_2$ -Brücken, welche aus der Zinophosphatkette herausragen, in welche der Komplex eingebettet ist. Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen beträgt hier nur  $2.141 \text{ \AA}$ . Dies ist zwar ein sehr kurzer Abstand, nach dem im allgemeinen Teil angesprochenen van-der-Waals-Radius von Nyburg et al.<sup>[102,103]</sup> für an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome von  $1.01 \text{ \AA}$  jedoch kein zu kurzer Abstand für nichtbindende Kontakte. Der Winkel am Wasserstoffatom beträgt etwa  $115.5^\circ$ . Da hier  $\text{C}_2$ -Brücken zweier Komplexe mit jeweils unterschiedlicher Konformation in Kontakt treten, liegt hier möglicherweise ein weiterer Grund für die Verzerrung der Komplexe vor.

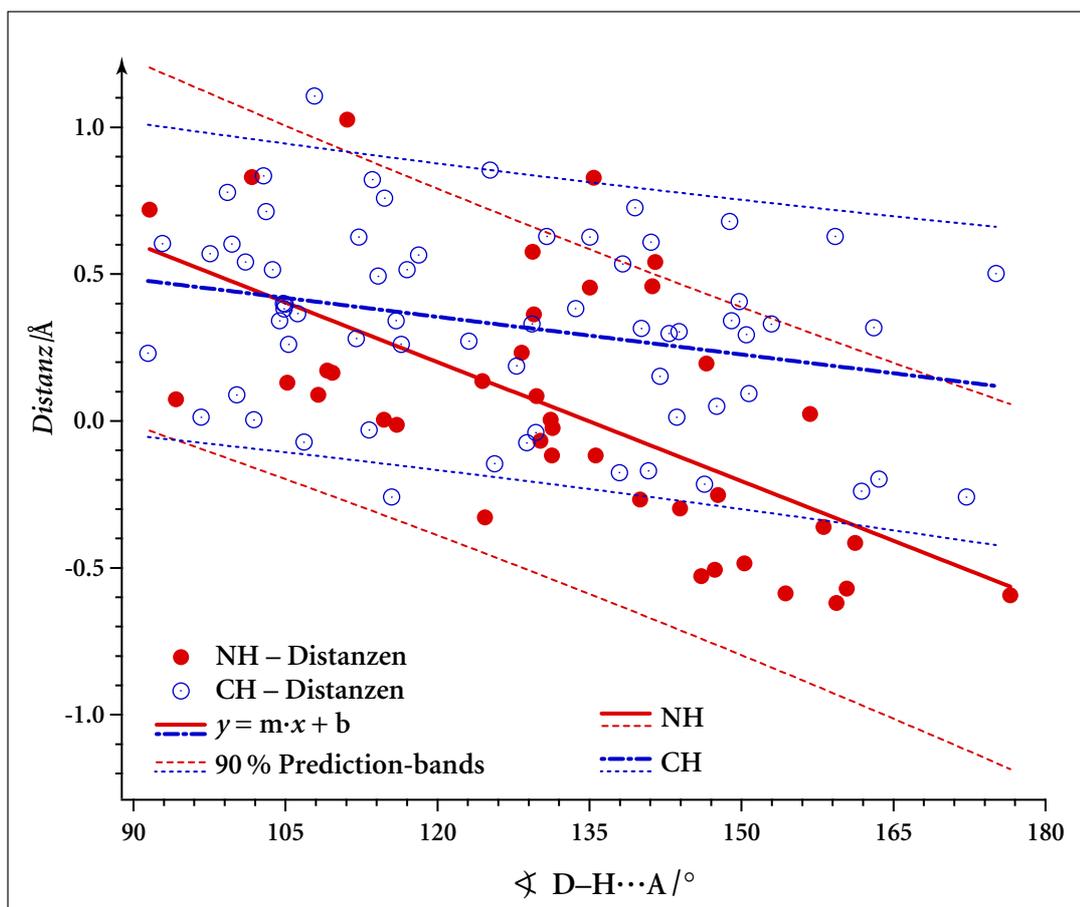


Abbildung 62: Auftragung der Distanzen H $\cdots$ A gegen die Winkel D-H $\cdots$ A des Komplexes im UH-4.

Parameter der linearen Regression für die NH-Atome:  $m = (-13.1 \pm 2.8) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/^\circ$ ;  $b = 1.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$   
 für die CH-Atome:  $m = (-3.9 \pm 2.3) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/^\circ$ ;  $b = 0.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.2.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome im Netzwerk

Die Zinkphosphatteilstruktur des UH-4 enthält vier Wasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit. Da die Phosphatgruppen jeweils nur zweifach in das Netzwerk eingebunden sind, stehen insgesamt sechs Positionen für diese Wasserstoffatome zur Verfügung. Abbildung 63 gibt die Ergebnisse der Bond-Valence-Analyse für die Sauerstoffatome des UH-4 wieder. Die Werte sind in tabellarischer Form im Anhang C.4.3 wiedergegeben. Werden etwaige Wasserstoffpositionen nicht berücksichtigt, so fallen die Werte für die sechs nicht verbrückenden Sauerstoffatome deutlich zu gering aus. Die vier Wasserstoffatome müssen sich also – wie bereits im UH-3 – auf alle in Frage kommende Positionen verteilen.

Die Bestimmung der Besetzungsfaktoren der jeweiligen Wasserstoffatompositionen ist im UH-4 etwas einfacher als im Falle des UH-3, da hier strukturelle Überlegungen bereits eine plausible Verteilung ergeben. Bei der Beschreibung der Struktur von UH-4 wurde bereits auf zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen hingewiesen, welche den Phosphattetraeder um P3 in seiner Position stützen und die Zinkphos-

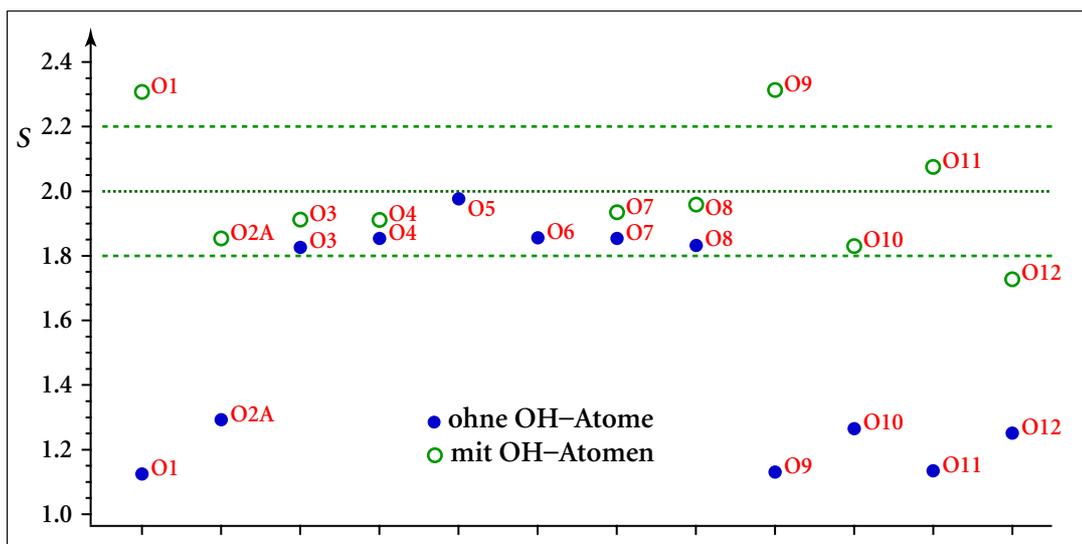


Abbildung 63: Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für die Sauerstoffatome im UH-4. Die Berechnung mit OH-Atomen berücksichtigt auch die vorhandenen Brückenbindungen.

phatketten miteinander verbinden. Die Brückenbindungssituation im UH-4 ist noch einmal in Abbildung 64 dargestellt. In diese starken Wasserstoffbrücken sind vier der sechs nicht verbrückenden Sauerstoffatome eingebunden: O11 und O12, die Sauerstoffatome der Phosphatgruppe um P3, sowie O10 und O2. Die entsprechenden Wasserstoffpositionen an diesen Atomen können nicht vollständig besetzt sein, vielmehr werden beide Brückenbindungen über jeweils ein Wasserstoffatom verfügen. Die beiden verbleibenden freien Sauerstoffatome O1 und O9 werden daher jeweils ein Wasserstoffatom mit vollständiger Besetzung tragen. Als Akzeptoren für diese Brückenbindungen treten wiederum O11 und O2 auf. Da diese jedoch bereits an den starken Brückenbindungen beteiligt sind, sind diese Brückenbindungen sicherlich nicht wechselseitig, was ebenfalls für die vollständige Besetzung der Wasserstoffpositionen an O9 und O1 spricht.

Die Bond-Valence-Rechnung mit der beschriebenen Verteilung der Besetzungsfaktoren bestätigt diese Aussage. Die hohen Werte, welche sich für die Atome O1 und O9 ergeben, lassen sich damit erklären, dass eine Aufweitung der O-H-Bindungen nicht berücksichtigt wird. Die O-H-Bindungswalenz geht bei Ausbildung einer Brückenbindung selbstverständlich zurück. Bei Aufweitung der Donor-Wasserstoff-Bindung wird außerdem der Abstand zum Akzeptor geringer, dies würde den etwas

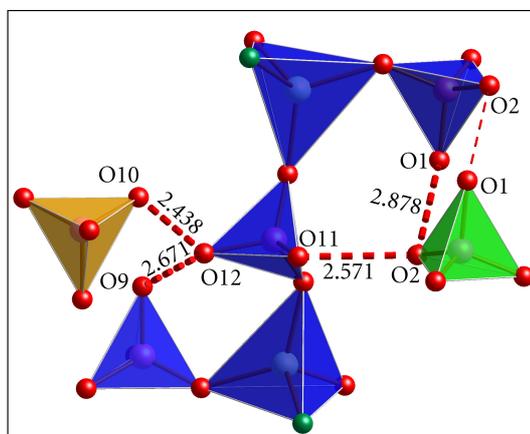


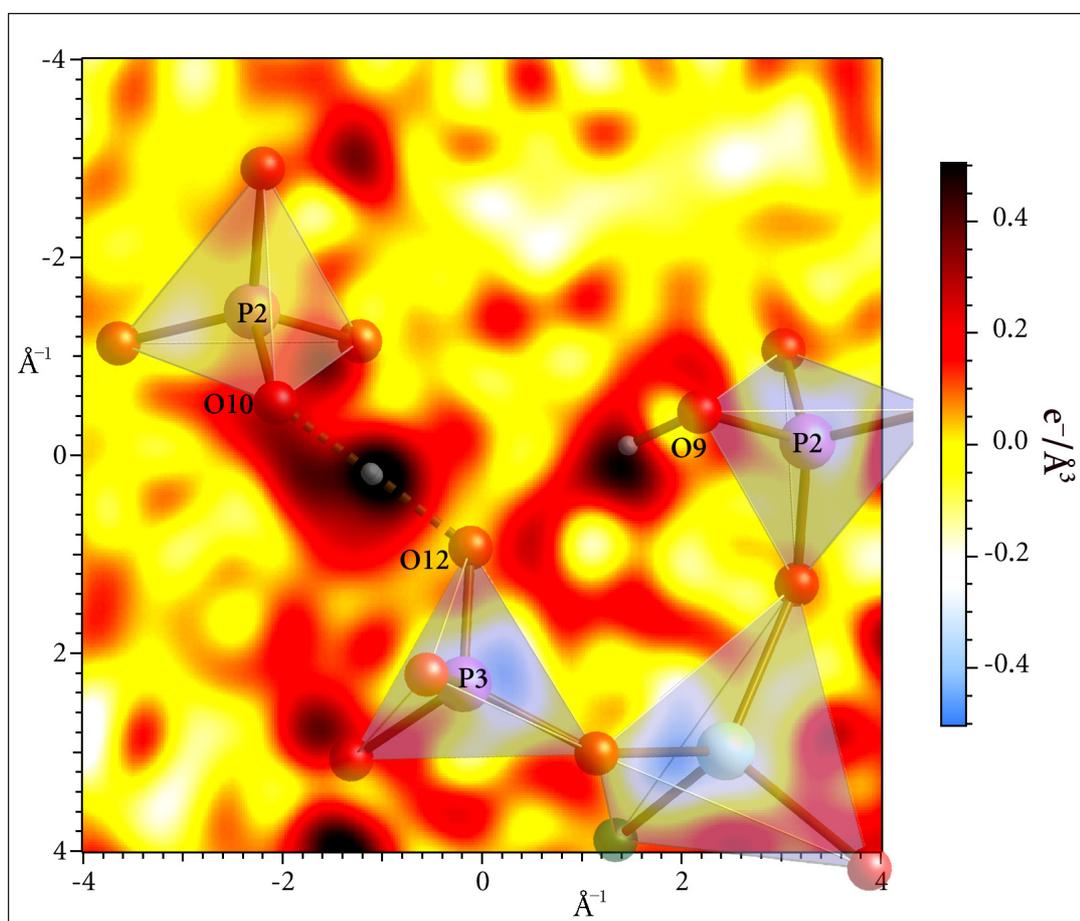
Abbildung 64: Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Zinkphosphatstruktur des UH-4.

Tetraeder unterschiedlicher Zinkphosphatketten wurden verschieden eingefärbt. Angegeben sind die Abstände der Sauerstoffatome in Å.

zu geringen Wert für O12 ebenfalls relativieren. Wird dies berücksichtigt, entsprechen die Ergebnisse den ausgeführten strukturellen Überlegungen.

Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O12 und O10 sowie O11 und O2 sind sehr gering. Mit  $d_{\text{O-O}} = 2.438 \text{ \AA}$  liegt die Brückenbindung zwischen O12 und O10 an der Grenze zu einer symmetrischen Brückenbindung. Um das Vorhandensein einer Brückenbindung zu beweisen, wurden auch für das UH-4 Restelektronendichterechnungen durchgeführt. Zur stärkeren Wichtung kleiner Streufaktoren und zur Verbesserung des Signal-Rausch Verhältnisses wurden die benutzten Reflexe auf  $\sin(\theta)/\lambda \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  sowie auf Reflexe, welche das Signifikanzkriterium  $F_{(o)}/\sigma(F_{(o)}) \geq 2$  erfüllen, beschränkt. Nach Einführung dieser Beschränkungen verbleiben 3409 von ursprünglich 4350 gemessenen Reflexen.

Abbildung 65 gibt die Restelektronendichteverteilung um das Atom O12 wieder. Die Differenzfouriersynthese liefert ein sehr gut lokalisiertes Maximum zwischen O10 und O12. Bemerkenswerterweise liegt es exakt zwischen beiden Sauerstoffatomen, es handelt sich demnach um eine starke Wasserstoffbrückenbindung, die zumindest sehr nah an eine symmetrische Wasserstoffbrücke heran-



**Abbildung 65: Restelektronendichte zwischen den Atomen O12, O10 und O9.**

P3 liegt etwas oberhalb der Papierebene, beide Atome P2 etwas darunter.  
Das Maximum zwischen O12 und O10 ist  $0.60 \text{ e/\AA}^3$  hoch, das Maximum bei O9  $0.50 \text{ e/\AA}^3$ .

kommt. Tatsächlich lässt sie sich als symmetrische Brückenbindung verfeinern. Die  $O\cdots H$ -Abstände unterscheiden sich nach den Verfeinerungszyklen mit  $d_{(O12\cdots H)} = 1.258 \text{ \AA} \pm 0.045 \text{ \AA}$  und  $d_{(O10\cdots H)} = 1.177 \text{ \AA} \pm 0.045 \text{ \AA}$  nur unwesentlich und innerhalb der Fehlergrenzen von den Abständen der zentralen Position  $d_{(O\cdots H)} = 1.217 \text{ \AA}$ . In Abbildung 65 sind beide Wasserstoffpositionen – die zentrale, sowie diejenige nach der Verfeinerung wiedergegeben; sie sind praktisch nicht zu unterscheiden. Mit letzter Gewißheit ließen sicherlich nur Neutronenbeugungsdaten eine genaue Aussage darüber zu, die Röntgendaten lassen sich aber zweifellos im Sinne einer symmetrischen Wasserstoffbrückenbindung interpretieren.

Im Falle von Atom O9 ist in Abb. 65 ebenfalls ein Maximum, sowie ein leichter Anstieg der Restelektronendichte zwischen O9 und O12 zu erkennen. Hier ist eine deutlich asymmetrische Wasserstoffbrückenbindung vorhanden, das Wasserstoffatom dürfte dabei nahezu ausschließlich an O9 lokalisiert sein. Die oben beschriebenen strukturellen Überlegungen werden durch die Differenzfouriersynthese also eindrucksvoll bestätigt.

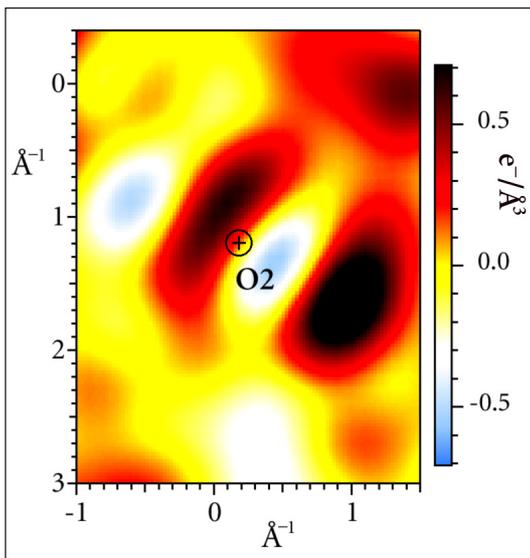


Abbildung 66: Restelektronendichte um O2 ohne Verfeinerung als Split-Lage.

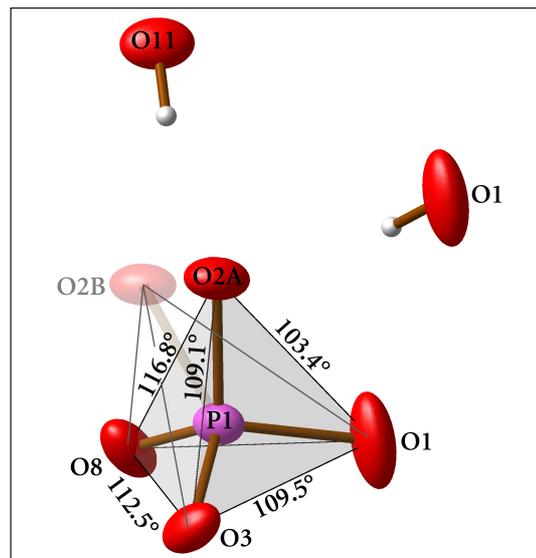
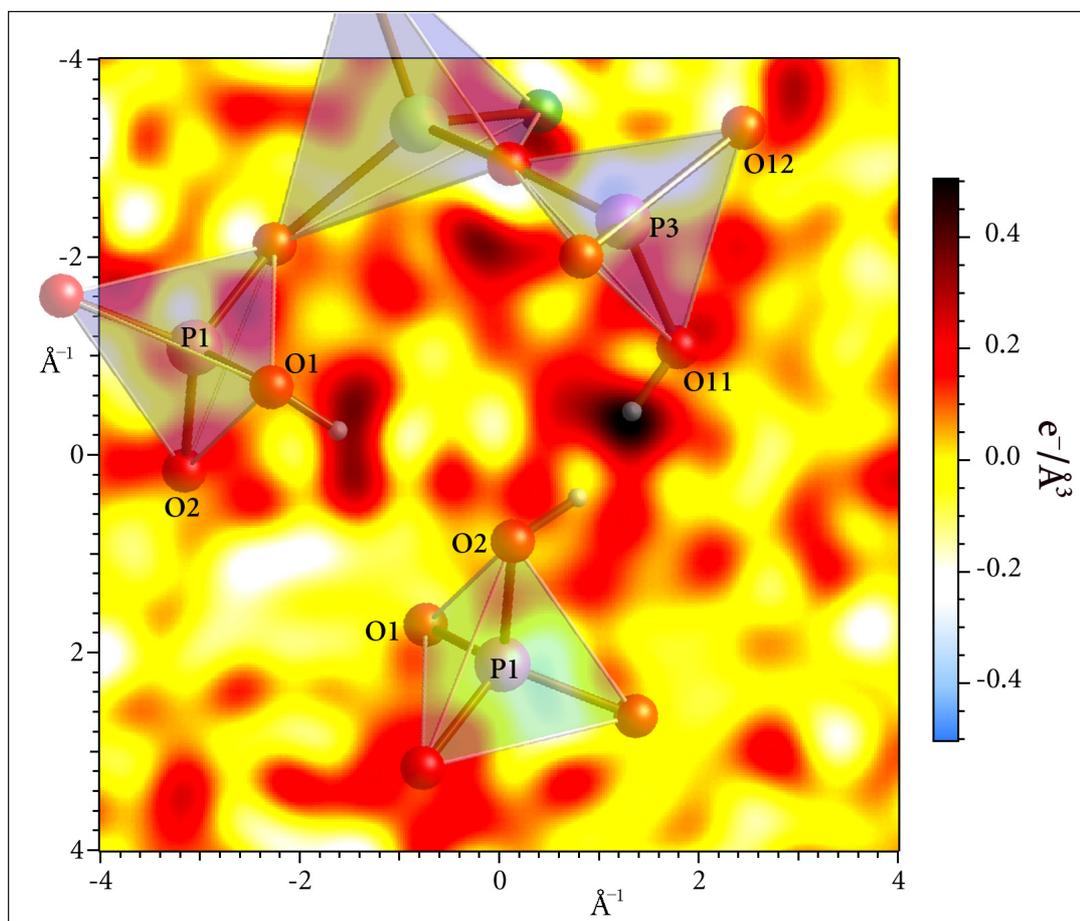


Abbildung 67: Die strukturelle Situation der zwei Split-Lagen für O2.

Die Differenzfouriersynthese um das Atom O2 zeigt zunächst deutliche Artefakte (Abb. 66). Das Muster aus Maxima (bis über  $1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) und Minima legt eine Split-Lagen Verfeinerung nahe. Wird dies gemacht und werden die Besetzungsfaktoren freigegeben, ergeben sich zwei Lagen, bei der die Position O2A mit 75 % Besetzung der in Abb. 66 und 68 dargestellten Position O2 entspricht. Die zweite Lage O2B liegt etwa auf dem rechten Maximum der Elektronendichte in Abb. 66 und ist entsprechend mit 25 % besetzt. Die sich ergebende Situation an P1 ist in Abbildung 67 dargestellt. Die angegebenen Winkel beziehen sich auf die Winkel an P1 zwischen den entsprechenden Sauerstoffatomen. Der Abstand zwischen den Lagen O2A und

O2B beträgt 0.49 Å, der Winkel 18°. Der optische Eindruck eines stark verzerrten Tetraeders bei Besetzung der Lage O2B täuscht nicht. Der Winkel O1–P1–O2B wäre mit 126.9° ungewöhnlich groß, während der Winkel O8–P1–O2B mit 93.9° zu klein wäre. Mit dieser Split-Lagen-Verfeinerung werden die Gütefaktoren  $wR^2$  und R1 deutlich kleiner. Es ist nicht ungewöhnlich, dass die nicht verbrückenden Sauerstoffatome der Phosphattetraeder stärker schwingen. Dieses Verhalten zeigt auch O1. Dessen Schwingungsellipsoid ist deutlich in die Länge gezogen, dies jedoch in einem Winkel von etwa 35° zur Achse O2A–O2B. Eine Fehlordnung des gesamten Tetraeders ist damit den Daten nicht zu entnehmen, vielmehr scheint es sich um eine Schwingung desselben zu handeln, bei der er sich etwas deformiert. Für die Diskussion der Struktur wurde die Lage O2 als nicht gesplittet angenommen.

Die Differenzfouriersynthese mit aufgespaltener Sauerstofflage O2 ist in Abbildung 68 wiedergegeben. Die Karte wurde für die Ebene der Atome O11, O1 und O2 berechnet. Sie weist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen O11 (dem Nachbaratom von O12 an P3) und O2 aus. Diese Brückenbindung ist jedoch deutlich asymmetrischer als das Pendant O12–O9. Das Wasserstoffatom ist offensichtlich überwiegend an O11 lokalisiert. Dies deutet bereits eine deutlich schwächere Bindung an.



**Abbildung 68: Restelektronendichte zwischen den Atomen O11, O2 und O1.**

Die Lage von O2 wurde als Split-Lage verfeinert, jedoch als einfache Lage dargestellt. Die dargestellte Position entspricht der Lage O2A. Das Maximum bei O11 ist  $0.53 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ , das bei O1  $0.36 \text{ e}^-/\text{Å}^3$  hoch.

Für die Verteilung der Wasserstoffatome wurde daher eine Besetzung von 75 % für die Lage an O11 und von 25 % für diejenige an O2 angenommen, was mit den Ergebnissen der Bond-Valence-Rechnung im Einklang ist. Die Wasserstofflage an O1 sowie eine leichte Erhöhung der Elektronendichte zwischen O1 und O2 sind ebenfalls deutlich nachweisbar.

Damit ergibt sich insgesamt die in Tabelle 11 wiedergegebene Verteilung der Wasserstoffatome in der Zinkphosphatteilstruktur des UH-4.

**Tabelle 11: Verteilung der Wasserstoffatome in der Zinkphosphatteilstruktur des UH-4.**

Sauerstoffatom	H-Atome
O1	1
O2	0.25
O9	1
O10	0.5 (H12)
O11	0.75
O12	0.5
gesamt:	4

#### 4.1.2.5 Pulverdiffraktogramm von UH-4

Der Vergleich zwischen dem gemessenen und dem simulierten Röntgendiffraktogramm in Abbildung 69 zeigt eine außerordentlich gute Übereinstimmung. Damit wird sowohl die Korrektheit der Strukturlösung, wie auch die Phasenreinheit des UH-4 bestätigt. UH-4 ist, wie UH-3, nicht beständig gegen Röntgenstrahlen. Die Probe färbt sich während der Messung gräulich. Dieser Effekt ist im Diffraktogramm jedoch nicht nachweisbar. Es ist anzunehmen, dass das Zersetzungsprodukt amorph ist, wie dies bereits für das graue Endprodukt der Zersetzung von UH-3 festgestellt wurde.

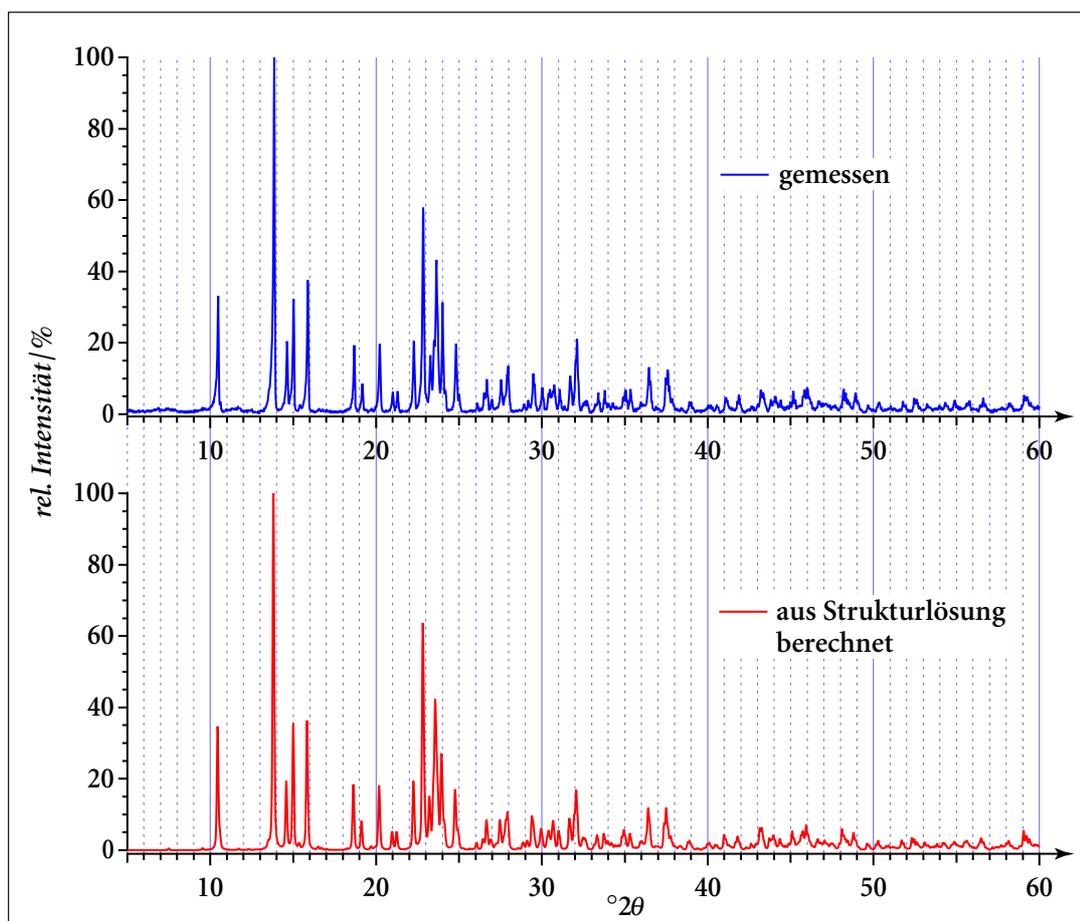


Abbildung 69: Das Pulver-Röntgendiffraktogramm von UH-4.  
 Oben: In Reflexion mit fester Divergenzblende gemessenes Diffraktogramm.  
 Unten: Aus den Daten der Strukturlösung berechnetes Pulverdiffraktogramm.

#### 4.1.2.6 UV-Vis-Spektrum von UH-4

Das in Abbildung 70 wiedergegebene UV-Vis-Absorptionsspektrum von UH-4 entspricht dem Spektrum von UH-3. Tabelle 12 gibt die Absorptionsmaxima und deren relative Intensitäten wieder. Was das Zentralatom des Komplexes angeht, so erfährt es im UH-4 somit ein ähnlich starkes Kristallfeld wie das Zentralatom des Komplexes im UH-3. Damit dürften auch die Wechselwirkungsenergien in gleicher Größenordnung liegen.

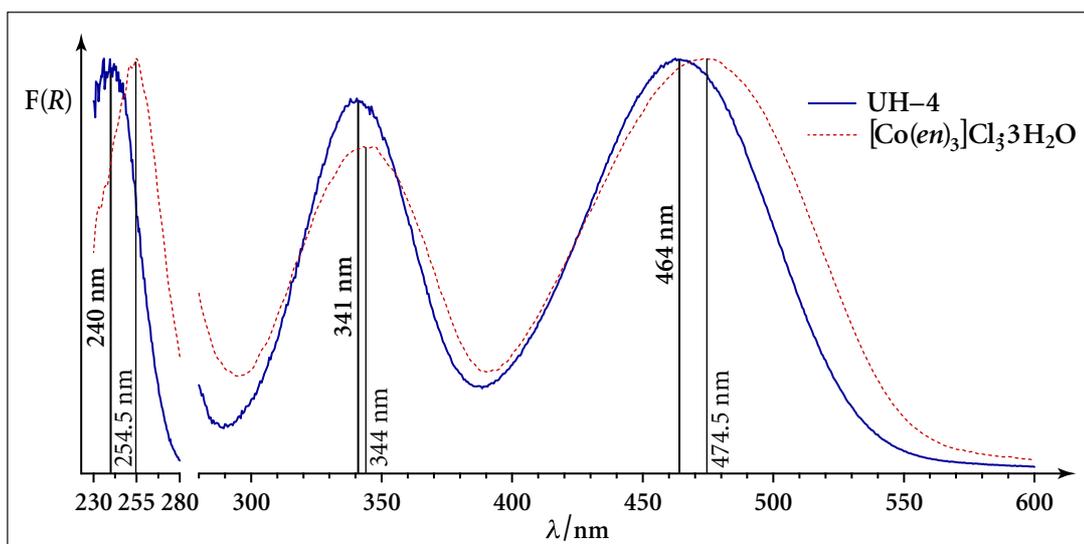


Abbildung 70: Das UV-Vis-Spektrum von UH-4.  
Die sehr intensiven Charge-Transfer-Banden wurden gesondert skaliert.

Tabelle 12: UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-4 und  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

UH-4		$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.	$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.
240.0	1.000	254.5	1.000
341.0	0.137	344.0	0.514
464.0	0.153	474.5	0.655

#### 4.1.2.7 IR-Spektrum von UH-4

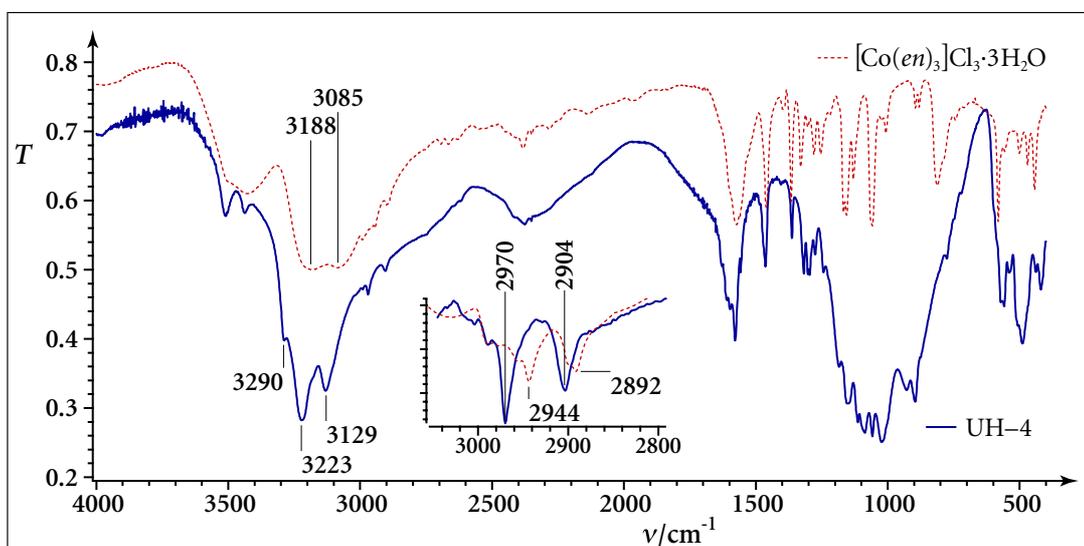


Abbildung 71: Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-4.  
Der Bereich der  $\nu\text{-C-H}$ -Schwingungen wurde nach Abzug des Untergrundes vergrößert dargestellt.

Das Infrarot-Spektrum zeigt wie jenes von UH-3 eine Blauverschiebung der  $\nu$ -C-H- und  $\nu$ -N-H-Banden. In der Struktur von UH-4 ist kein Kristallwasser vorhanden. Entsprechend ist die breite Bande des Chloridhydrats bei ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$ , die auch im UH-3 vorhanden und in beiden Fällen den Kristallwassermolekülen zuzuordnen ist, im UH-4 nicht vertreten. Zwei schmalere Banden in diesem Bereich sind sicherlich den P-O-H-Gruppen zuzuordnen. Im Gegensatz zum Spektrum des UH-3 lässt sich am Schwingungsspektrum von UH-4 im Untergrund der Gerüstschwingungen noch sehr gut der *Fingerprint*-Bereich des Komplexes erkennen. UH-4 enthält umgerechnet auf den Zinkphosphatgehalt etwa 1.6 mal so viel von dem SDA-Komplex, was sich entsprechend im Verhältnis der *Fingerprint*-Schwingungen des Komplexes zu den Zinkphosphat-Gerüstschwingungen bemerkbar macht.

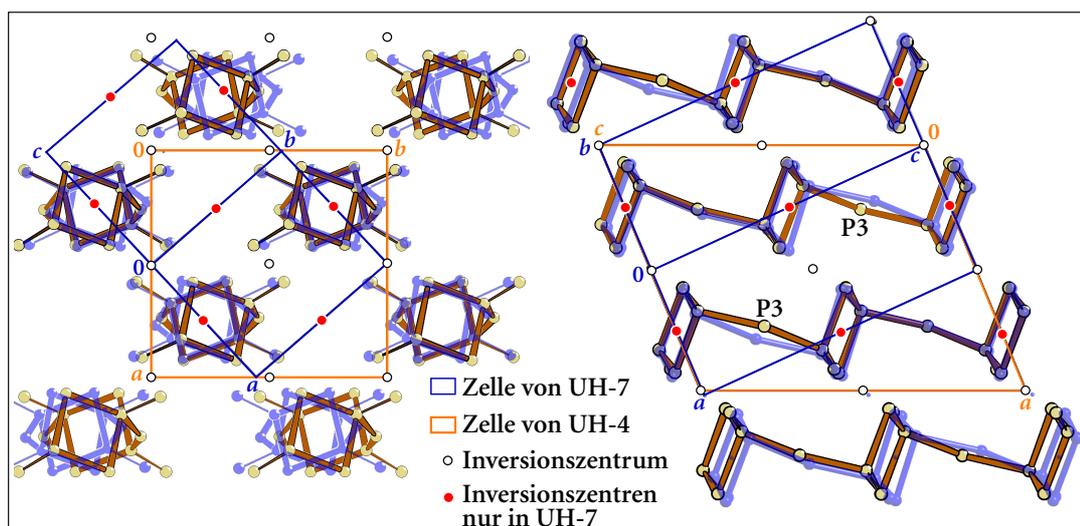
### 4.1.3 UH-7: $\Delta_{\lambda\delta\delta}/\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -[Co(en)<sub>3</sub>][Zn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]

#### 4.1.3.1 Strukturbeschreibung

UH-7 ist ein Polymorph des UH-4 mit exakt der gleichen Zusammensetzung und wie noch deutlich werden wird, fast einer identischen Struktur. Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 83.935$  nm,  $b = 93.422$  nm,  $c = 151.792$  nm,  $\alpha = 104.42^\circ$ ,  $\beta = 105.13^\circ$ ,  $\gamma = 92.81^\circ$ . Die Strukturlösung konnte bis zu einem Wert von  $wR^2 = 8.71\%$  und  $S = 0.953$  verfeinert werden. Der vergleichsweise schlechte Wert für  $wR^2$  kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum Einen ist der Datensatz mit 91% nicht sehr vollständig, was mit der triklinen Zelle zusammenhängt (bei Verwendung eines IP-Detektors müsste der Kristall noch einmal in einer anderen Ausrichtung vermessen werden, um die fehlenden Reflexe zu bekommen). Zum Anderen waren die erhaltenen Kristalle von UH-7 relativ verwachsen, es wurde daher aus einem größeren Kristall ein Stück herausgebrochen, welches einkristallin war. Die unregelmäßige Form dieses Kristallsplitters führt entsprechend zu nicht heraus zu rechnenden Fehlern in den relativen Intensitäten. Bei den Berechnungen zur Strukturverfeinerung sowie für die Gütefaktoren wird eine kugelförmige Kristallmorphologie angenommen. Die Strukturverfeinerung gestaltete sich jedoch ausgesprochen problemlos und ergab keine Hinweise auf meroedrische Verzwilligungen. Aus der ersten Differenzfouriersynthese gingen sogar alle Wasserstoffatome direkt hervor, die NH- und CH-Atome wurden dennoch für die weitere Verfeinerung den üblichen geometrischen Beschränkungen unterworfen. Die Parameter und Ergebnisse der Strukturlösung sind im Anhang C.5.1 wiedergegeben.

UH-4 kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In dieser Raumgruppe haben die allgemeinen Positionen die Multiplizität vier. In  $P\bar{1}$  ist die Multiplizität nur noch zwei, entsprechend enthält die Elementarzelle des UH-7 nur zwei Formeleinheiten ( $Z = 2$ ). Um die Zelle von UH-7 in eine zu UH-4 analoge zu überführen, werden die neuen Achsen in die Raumdiagonalen der Elementarzelle gelegt. Die entstehende Elementarzelle hat entsprechend das doppelte Volumen. Die Diagonale  $ab$  entspricht der (monoklinen) Achse  $-b$  im UH-4,  $ca$  entspricht, nach Verschiebung um  $a/2$ , der Richtung der Gleitspiegelung  $c$  im UH-4 und  $bc$  der Achse  $a$  im UH-4.

Abbildung 72 stellt diesen Zusammenhang dar. Die kleinere Elementarzelle von UH-7 impliziert zugleich eine Symmetrienerhöhung gegenüber einer doppelt so großen Elementarzelle (in  $P\bar{1}$ ). Zwischen den Komplexen sowie in den Zentren der Viererringe der Zinkphosphatteilstruktur befinden sich im UH-7 Symmetriezentren. Diese sind in UH-4 nicht vorhanden (in der hypothetischen Struktur in  $C2/c$  wären an dieser Stelle jedoch ebenfalls Symmetriezentren). In Abb. 72 rechts ist eine

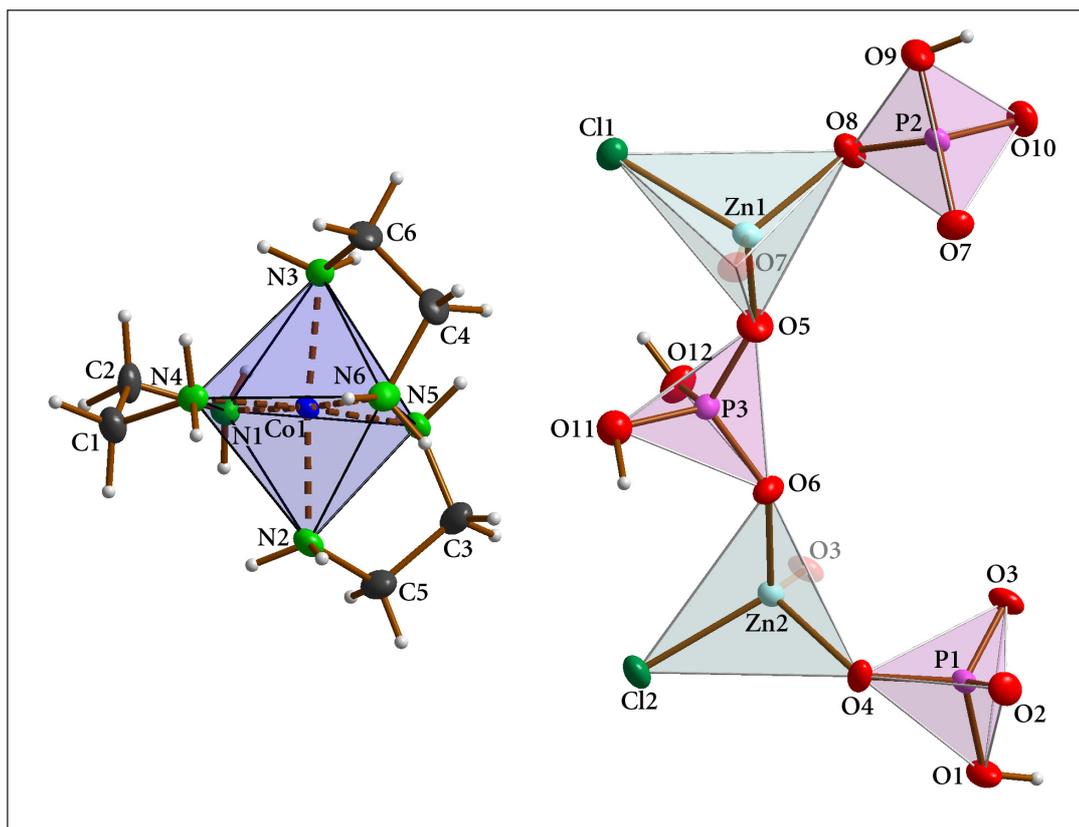


**Abbildung 72: Zur Beziehung zwischen den Elementarzellen von UH-7 und UH-4.**  
Nur Atompositionen der Zinkphosphatteilstruktur sind wiedergegeben: für UH-4 in orange, für UH-7 in blau. Die kleinere Elementarzelle impliziert weitere Symmetriezentren im UH-7 (rot).

Konsequenz daraus zu erkennen: die Phosphatgruppe um P3 weicht wechselweise nach links oder rechts von der äquivalenten Position im UH-4 ab. Da die Metrik der Elementarzellen nicht übereinstimmt, liegen die Atompositionen beider Strukturen in Abb. 72 nicht direkt aufeinander.

Abbildung 73 gibt die asymmetrische Einheit von UH-7 wieder. UH-7 weist exakt die gleiche Tetraederverknüpfung auf, wie UH-4, daher soll im Weiteren vor allem auf die Unterschiede zu UH-4 hingewiesen werden. Der auffälligste Unterschied zur Struktur von UH-4 ist die Konformation des Komplexes. Im UH-4 ist die  $C_2$ -Brücke C3–C5 gegen den Nachbarn C4–C6 verdreht, im UH-7 weisen beide Liganden die gleiche Konformation auf. Die Brücke C1–C2 weicht in der Konformation von den beiden anderen Liganden ab. Entsprechend sind die Wasserstoffatome der Liganden anders positioniert als im Falle des UH-4. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem innerhalb der Zinkphosphatteilstruktur des UH-7 entspricht demjenigen im UH-4.

Die Dichte von UH-7 ist mit  $2.194 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  etwas größer als diejenige von UH-4 mit  $2.169 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , was am insgesamt etwas geringeren Volumen der Elementarzelle liegt. Die Zinkphosphatketten im UH-7 rücken also etwas dichter aneinander. Dies wird auch bei einer Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Zinkphosphatteilstruktur deutlich. Die  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$ - bzw.  $\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformationen des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes liegen auch in LMU-6 vor. Die oktaedrische Koordination des Komplexes ist im UH-7 ähnlich verzerrt wie in UH-3 und UH-4.



**Abbildung 73: Kristallstruktur von UH-7: die asymmetrische Einheit.**

Zur Vervollständigung der Koordinationspolyeder wurden zwei symmetrieäquivalente Sauerstoffatome zusätzlich transluzent dargestellt. Die dargestellten Wasserstoffpositionen sind vollständig besetzt. Die nicht verbrückenden Sauerstoffpositionen O2 und O10 sind als Akzeptoren in starke Wasserstoffbrückenbindungen mit P-OH-Gruppen involviert, das Wasserstoffatom ist jedoch weitgehend am Donor lokalisiert.

In der Betrachtung der Struktur des UH-4 wurde auf die annähernde  $C_2$ -Symmetrie der Zinkphosphatteilstruktur eingegangen. Es wurde darauf hingewiesen, dass in den energetisch günstigsten Konformationen  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$  beziehungsweise  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$  eine der drei  $C_2$ -Achsen in Richtung der  $b$ -Achse durch Co1 und P3 verlief. Es konnte gezeigt werden, dass die Struktur diese Symmetrie aus sterischen und energetischen Gründen nicht unter Beibehaltung der Topologie erreichen kann. Im UH-4 liegt der Komplex in seiner  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformation so in der Struktur, dass auch die  $C_2$ -Achse des unverzerrten *Konformers* nicht entlang  $b$  verlief. Von UH-4 gelangt man zu UH-7 theoretisch im Wesentlichen durch Verdrehung eines der Liganden des Komplexes und entsprechende Umordnung der Wasserstoffbrückenbindungen.

Bemerkenswerterweise verlief die zweizählige Drehachse des unverzerrten  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$ - bzw.  $\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -*Konformers* im UH-7 durch Co1 und P3. Die Struktur schafft es jedoch auch im UH-7 nicht, diese zweizählige Symmetrie zu übernehmen. Darüber hinaus gehen auch die Schraubenachsen sowie die senkrecht zu diesen verlaufenden Gleitspiegelebenen verloren, sodass letztlich nur die Inversionssymmetrie bestehen

bleibt. Da die Topologie erhalten bleibt, sind die Abweichungen von der verlorenen Schrauben- sowie der Gleitspiegelsymmetrie ebenfalls sehr gering.

#### 4.1.3.2 Wirt-Gast Wechselwirkung im UH-7

Die unterschiedliche Verdrehung der Liganden zueinander äußert sich selbstverständlich auch in der Stellung der N–H-Wasserstoffatome. In Abbildung 74 sind die Raumrichtungen der N–H-Bindungen des Komplexes dargestellt. Wie bei UH-3 und UH-4 weisen die meisten N–H-Protonen in einen Ring um das Zentralatom. Dieser Ring ist in Abb. 74 ebenfalls dargestellt, er ist (in Polarkoordinaten)  $90^\circ$  breit und fällt damit deutlich breiter aus als bei UH-3 und UH-4. Selbst dieser breite Ring schließt ein Proton nicht mit ein. Der Abstand zwischen diesem Atom und dem

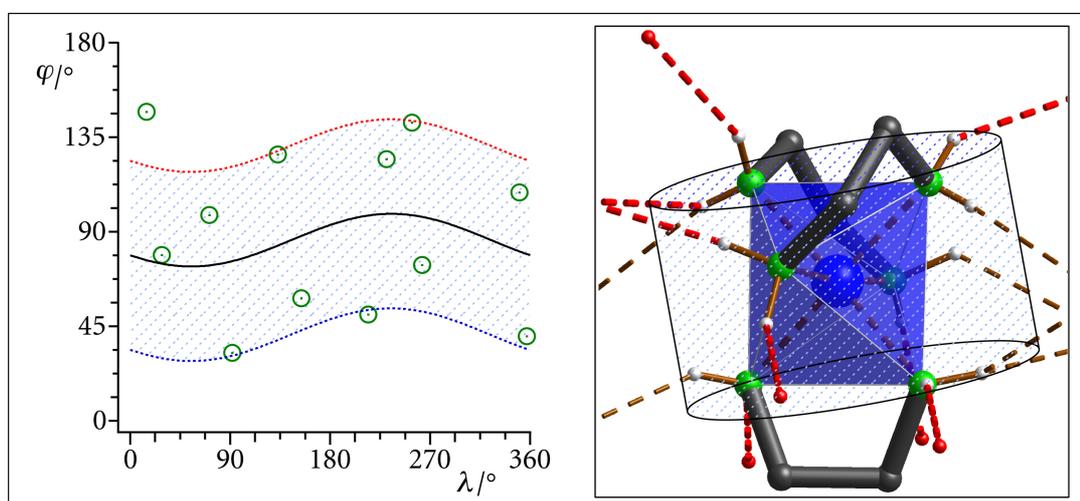


Abbildung 74: Raumrichtungen der bindenden Kontakte der NH-Atome des Komplexes im UH-7.

Links: Die Raumrichtungen der N–H-Bindungen in Polarkoordinaten. Eine N–H-Bindung weist etwas aus diesem Ring heraus. Rechts: Qualitative Darstellung der strukturellen Situation.

Zentrum des Ringes (schwarz durchgezogene Linie) ist mit etwa  $64^\circ$  recht gering. Interessanterweise werden nur sehr schwache Wasserstoffbrücken zu dem Phosphattetraeder um P3 ausgebildet.

Dies zeigt auch ein Blick auf Abbildung 75 links, wo die Wasserstoffbrückenbindungen zum Phosphattetraeder um P3 in den beiden Zincophosphaten UH-4 und UH-7 gegenüber gestellt werden. In beiden Bildern in Abb. 75 ist jeweils das  $\Delta$ -Enantiomer dargestellt. Um Verwechslungen zu vermeiden sei noch einmal darauf hingewiesen, dass in UH-4 und UH-7 jeweils verschiedene Konformere des Komplexes eingebaut sind (diese unterscheiden sich in der Verdrehung der einzelnen Liganden), die Konformere aber in je zwei optischen Enantiomeren ( $\Delta$  und  $\Lambda$ ) auftreten.

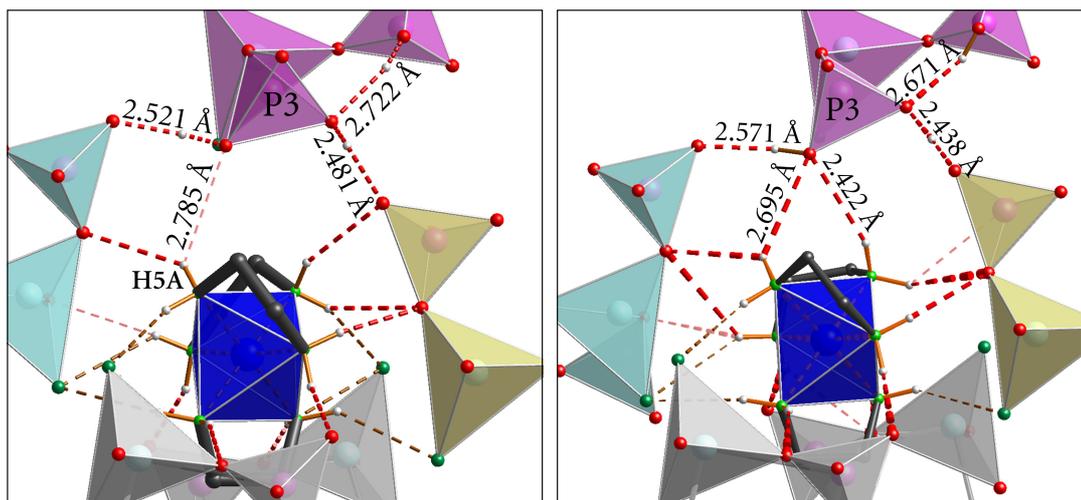


Abbildung 75: Die Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zur Zinkphosphatteilstruktur: Vergleich zwischen UH-7 und UH-4.

Links: UH-7; rechts: UH-4. In beiden Fällen ist das gleiche optische Enantiomer  $\Delta$  dargestellt. Man beachte die unterschiedliche Stellung der NH-Wasserstoffatome, sowie des Tetraeders um P3.

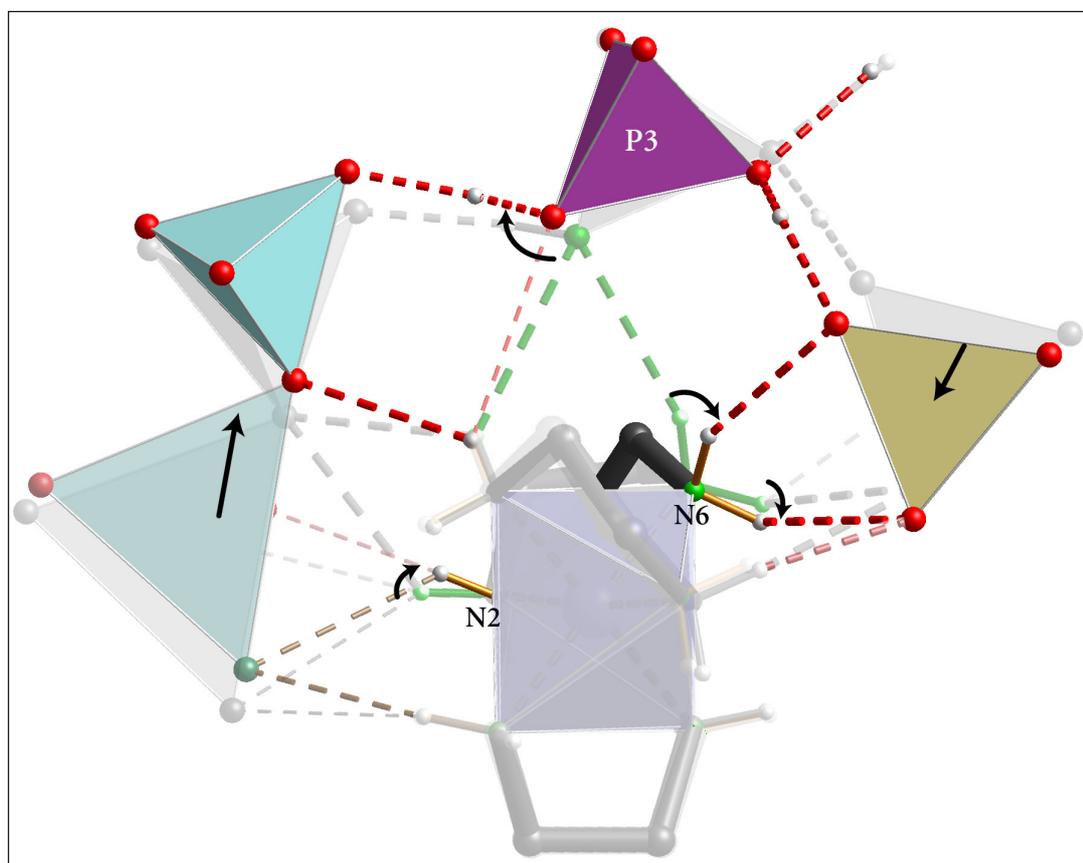
Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen H5A am Komplex zu O11 an P3 ist in UH-7 so lang, dass eine Wasserstoffbrückenbindung nur aufgrund der Stellung des Wasserstoffatoms wahrscheinlich erscheint: beide N-H $\cdots$ O Winkel an diesem Wasserstoffatom sind in etwa gleich (ca. 125° bzw. 135°, der kleinere Winkel bezieht sich auf das Sauerstoffatom an P3). Es kann sich aber auch um eine rein sterische Nähe handeln. Wie beschrieben sind auch die C-H $\cdots$ O-Abstände der beiden nach oben weisenden C<sub>2</sub>-Brücken ungewöhnlich kurz, was sicherlich ebenfalls ein sterischer Effekt ist.

Der auffälligste Unterschied zwischen den Situationen in UH-4 und UH-7 ist die Verdrehung des Phosphattetraeders um P3. Bei der Diskussion der Struktur von UH-4 wurde darauf hingewiesen, dass die Verdrehung des Phosphattetraeders aus der (symmetrischen) mittleren Lage durch die Wasserstoffbrückenbindungen zum Komplex unterstützt wird. Es wurde außerdem gezeigt, dass die mittlere Lage aus sterischen Gründen nicht eingenommen werden kann, da die über starke Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Sauerstoffatome der Zincophosphatketten sich zu nahe kämen. Im UH-7 fallen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Komplex und dem Phosphattetraeder um P3 weg. Dadurch entfällt ein Teil der bindenden Wechselwirkungen, die den Tetraeder aus der mittleren Lage herausziehen. Als Folge davon dreht sich der Phosphattetraeder etwas in die Richtung der mittleren Position. Dies lässt sich auch an den Donor-Akzeptor-Abständen der in Abb. 75 ebenfalls dargestellten PO-H $\cdots$ O-Brückenbindungen nachvollziehen. Im Vergleich zu UH-4 sind die zwei Brückenbindungen auf der rechten Seite von P3 im UH-7 etwas aufgeweitet, die Brückenbindung auf der linken Seite wird dagegen etwas kürzer.

Der Phosphattetraeder um P3 bildet zu beiden Seiten je eine starke, annähernd symmetrische Wasserstoffbrückenbindung zu den benachbarten Zinkphosphatketten aus. In UH-4 beträgt die Differenz der Brückenbindungsängen 0.13 Å, im UH-7 liegt sie bei nur noch 0.04 Å. Damit sind beide O···H···O-Brückenbindungen im UH-7 etwa gleich stark. Die Wasserstoffbrücken innerhalb der Zinkphosphatteilstruktur werden in Kapitel 4.1.3.4 eingehender diskutiert.

Die beiden Zinkphosphatketten rechts und links neben dem Komplex liegen in UH-7 und UH-4 nicht auf gleicher Höhe. Im UH-4 liegen die Ketten in *a*-Richtung direkt hintereinander, was sich aus der  $2_1$ -Symmetrie ergibt, denn die beiden Ketten werden über diese Operation ineinander überführt (die Achse liegt in *b*-Richtung, in Abb. 75 ist dies die Senkrechte). Dies kann ebenfalls als Folge der anderen Konformation des Komplexes angesehen werden.

Zur Verdeutlichung der Lageveränderungen, die mit dem hypothetischen Übergang von UH-4 zu UH-7 verbunden sind, ist in Abbildung 76 noch einmal ein detaillierter Vergleich beider Strukturen wiedergegeben. Die unterschiedliche Verdrehung des in Abb. 76 hinter dem Komplex liegenden Liganden führt dazu, dass die



**Abbildung 76: Strukturelle Änderungen beim Übergang von UH-4 zu UH-7.**

Die drei wichtigsten Phosphattetraeder und der gedrehte Ethylendiaminligand im UH-7 sind voll ausgezeichnet. Die Struktur von UH-4 ist in hellgrau unterlegt, die Wasserstoffatome, die im UH-7 eine andere Lage haben, sowie Wasserstoffbrückenbindungen zu P3 sind farblich hervorgehoben. zur Verdeutlichung geben Pfeile jeweils qualitativ die Richtung der Verlagerung der Gruppen wieder.

NH<sub>2</sub>-Gruppe um N6 im UH-7 im Uhrzeigersinn gegenüber ihrer Lage im UH-4 gedreht ist. Die Brückenbindung zu P3 bricht, an ihre Stelle tritt im UH-7 eine Brückenbindung zum seitlich benachbarten Phosphattetraeder. Die stärkere Wechselwirkung mit diesem Phosphattetraeder führt dazu, dass dieser wiederum auf die NH<sub>2</sub>-Gruppe zurückt. Im Vergleich mit UH-4 rückt die Zinkphosphatkette im UH-7 dadurch an den Komplex heran und in der Darstellung in Abb. 76 etwas nach unten. Durch den Verlust der Brückenbindung zu P3, vollzieht dieser Phosphattetraeder die schon erwähnte Lageänderung im Uhrzeigersinn, was auch den weitgehenden Verlust der zweiten N-H···O-Brückenbindung nach sich zieht. Am anderen Ende des Liganden wird unterdessen die NH<sub>2</sub>-Gruppe um N2 ebenfalls im Uhrzeigersinn gedreht. Diese Drehung, sowie die stärkere Brückenbindung der linken Zinkphosphatkette mit dem Phosphattetraeder um P3 veranlasst wiederum die Zinkphosphatkette, eine im Vergleich mit UH-4 nach oben verschobene Lage einzunehmen (bez. auf die Projektion in Abb. 76).

Die Folgen dieser Lageänderungen sind nicht nur lokale Änderungen der Bindungslängen und Winkel. Durch das Verrücken der Zinkphosphatketten ändern sich die Translationsrichtungen im Kristallgitter; insbesondere gehen die rechten Winkel und damit die monokline Zelle und mit ihr die Symmetrieelemente  $2_1$  und  $c$  verloren. Eine kleine Änderung der Konformation des Komplexes hat damit den Übergang von Raumgruppe  $P2_1/c$  in UH-4 zur Raumgruppe  $P\bar{1}$  im UH-7 zur Folge. Der beschriebene Phasenübergang ist rein hypothetisch. Obwohl die beschriebenen Lageveränderungen durch tatsächliche Atombewegungen in den Kristallen nachvollziehbar scheinen, wurde ein solcher Vorgang experimentell bislang nicht beobachtet.

In Abbildung 77 sind die Wasserstoffbrückenbindungen mit den entsprechenden Abständen NH···X wiedergegeben. NH···Cl-Abstände sind grün wiedergegeben. Neben der erwähnten Bindung zu O11 (an P3) ist nur eine NH···Cl-Bindung von der Länge her knapp über der Summe der van-der-Waals-Radien, diese wurde durchscheinend dargestellt.

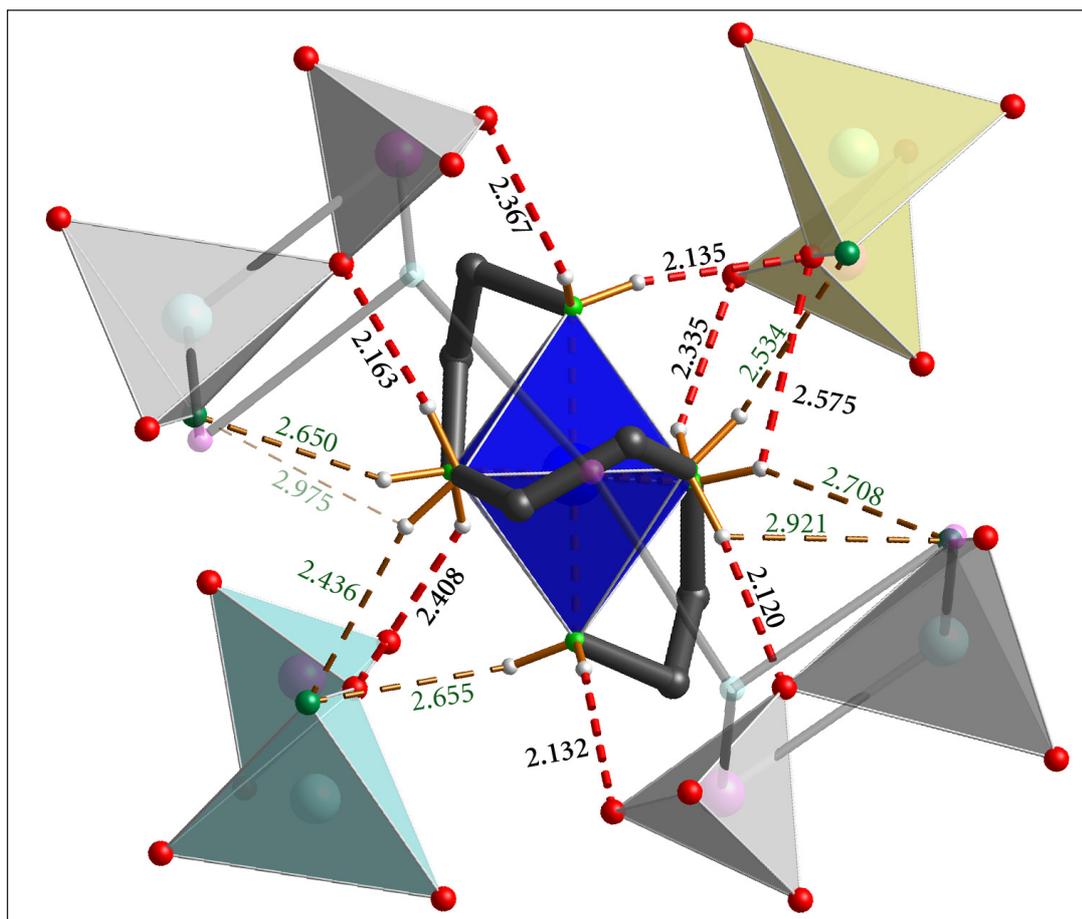


Abbildung 77: Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zur Wirtstruktur im UH-7. Die einzelnen Zinkphosphatketten wurden unterschiedlich eingefärbt. Zum Teil ist nur die Verknüpfung der Tetraederzentren wiedergegeben. Es sind die  $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Abstände in Å angegeben.

Die kleineren Gitterkonstanten im UH-7 schlagen sich verglichen mit UH-4 nicht in kürzeren  $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Abständen nieder. Ein Vergleich zeigt, dass im Gegenteil die Bindungslängen sich leicht erhöhen (Tabelle 13). Aus Abb. 77 geht keine erhöhte Tendenz zu gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen hervor. Vielmehr sind es nur drei Wasserstoffatome, die zweifach gegabelte Brückenbindungen eingehen. Mindestens einer der Bindungspartner ist jeweils Chlorid und in zweien der Fälle ist eine der Brückenbindungen deutlich stärker als die andere. Das relativ zu UH-4 häufigere Auftreten kleiner Winkel lässt sich damit im Wesentlichen auf sterische Effekte zurückführen.

**Tabelle 13: Vergleich der N–H···A-Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes im UH–4 und UH–7.**

Mit \* gekennzeichnete Atome bezeichnen symmetrieäquivalente Atome.

UH-4			UH-7		
Donor	Akzeptor	$d_{\text{H}\dots\text{A}}/\text{Å}$	Donor	Akzeptor	$d_{\text{H}\dots\text{A}}/\text{Å}$
N1–H1A	O3	2.100	N1–H1B	O3	2.121
N1–H1B	Cl1	2.474	N1–H1A	Cl2	2.533
N2–H2A	O2	2.263	N2–H2B	O2	2.132
N2–H2B	Cl2	2.749	N2–H2A	Cl1	2.654
N3–H3A	O10	2.235	N3–H3B	O10	2.366
N3–H3B	O8	2.127	N3–H3A	O4	2.134
N4–H4A	O7	2.131	N4–H4B	O7	2.164
N4–H4B	Cl2	2.430	N4–H4A	Cl1	2.436
N4–H4B	Cl2*	2.986	N4–H4A	Cl1*	2.976
N5–H5A	O4	2.392	N5–H5B	O8	2.410
N5–H5B	Cl2	2.641	N5–H5A	Cl1	2.652
N6–H6A	O11	2.422	N6–H6A	Cl2	2.710
N6–H6B	O8	2.604	N6–H6A	O4	2.574
			N6–H6B	O2	2.335

#### 4.1.3.3 Kontakthistogramme für den Strukturdirigenten

Der Distanzplot in Abbildung 78 zeigt zunächst das übliche Bild mit kurzen Distanzen zum umgebenden Zinkphosphat für die NH-Protonen und längeren für die CH-Atome. In der Ansicht links oben treten kurze Distanzen für CH-Atome auf. Dies sind die CH<sub>2</sub>-Gruppen, die zum Phosphattetraeder um P3 zeigen. An diesen Stellen kommen ungewöhnlicherweise die aliphatischen Wasserstoffatome des Komplexes dem Sauerstoffatom O11 am Phosphattetraeder um P3 näher als die benachbarten NH-Atome. Der Abstand CH···O beträgt 2.540 Å bzw. 2.542 Å, der NH···O-Abstand (von N6 aus) beträgt 2.785 Å. Das entsprechende NH-Atom findet in 2.408 Å Abstand einen anderen, deutlich näheren Akzeptor. Die Brückenbindung N6 zu O11 ist mit dem Abstand  $d_{\text{N}\dots\text{O}} = 3.386 \text{ Å}$  als sehr schwach einzuordnen. Abgesehen von dieser ungewöhnlichen Konstellation entspricht das Bild in Abb. 78 den Erwartungen.

Auch die Distanzhistogramme in Abbildung 79 entsprechen praktisch den Histogrammen von UH–4. Distanzen kürzer als  $-0.5 \text{ Å}$  werden nur bei NH-Protonen beobachtet. Die Verteilung für die NH-Protonen deckt den ganzen Bereich von

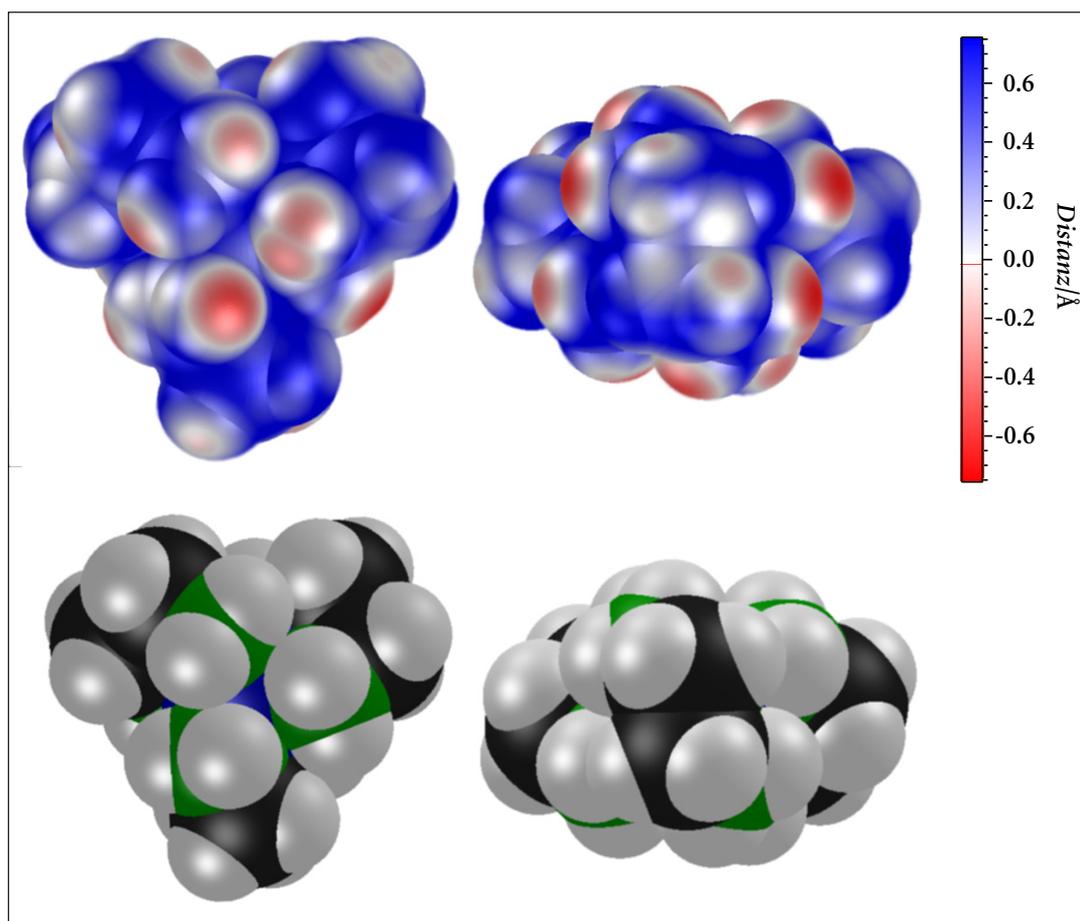


Abbildung 78: Distanzplot für den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex im UH-7.  
 Oben: Auf der van-der-Waals-Oberfläche des Komplexes wiedergegebene Verteilung der Distanzen zur Umgebung, darunter jeweils das Kalottenmodell des Komplexes in etwa gleicher Orientierung.

starken Wasserstoffbrückenbindungen bis zu reinen van-der-Waals-Wechselwirkungen mit Bevorzugung kurzer Distanzen ab, während die Verteilung für die CH- und C-Atome eine Bevorzugung längerer Distanzen im Bereich über Null und damit

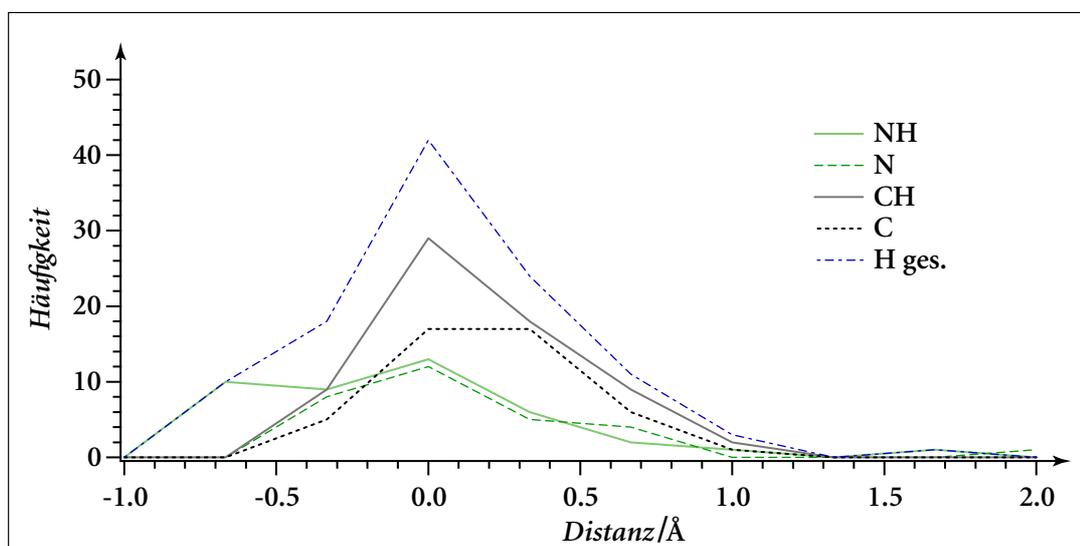


Abbildung 79: Distanz-Histogramme für die Atome des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes im UH-7.

im Bereich der van-der-Waals-Wechselwirkungen zeigen. Die Bevorzugung kurzer Distanzen lässt sich auch bei den Stickstoffatomen erkennen. Distanzen größer als 1.0 Å treten praktisch nicht auf, die meisten Distanzen liegen zwischen 0.0 Å und 0.5 Å, was die genaue Anpassung der Wirtstruktur an den Gast beweist.

Die Zahl der Nachbarn in der Umgebung ist wiederum für die CH-Atome größer als für die NH-Atome. Die Histogramme in Abbildung 80 weisen ungewöhnlich deutlich darauf hin, dass NH-Protonen wenige, kurze, mithin stark bindende Wechselwirkungen eingehen, während die CH-Atome viele, deutlich längere und somit unspezifischere Wechselwirkungen bevorzugen. Der Unterschied zu dem entsprechenden Histogramm für UH-4 (Abb. 61, S. 124) ist unerwartet deutlich ausgeprägt. Bei UH-4 liegt das Maximum der Verteilung für die CH-Atome bei vier bis sechs Kontakten, im UH-7 – welches im Wesentlichen die gleiche Struktur aufweist – liegt das Maximum bei sechs bis acht Kontakten. Sieben der zwölf CH-Atome, damit mehr als die Hälfte, fallen in diese Kategorie. Für die NH-Atome dagegen ergibt sich eine zu den NH-Atomen im UH-4 identische Verteilung. Hier äußert sich sicherlich die unterschiedliche Konformation des Komplexes bei fast gleicher Umgebung.

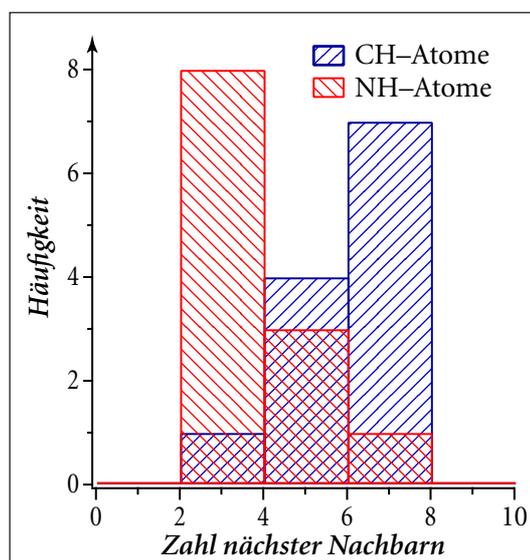


Abbildung 80: Histogramme über die Zahl der Kontakte der NH- und CH-Atome.

Betrachtet man nun die Abhängigkeit der  $\text{NH}\cdots\text{A}$ -Distanzen von den  $\text{N-H}\cdots\text{A}$ -Winkeln zu den entsprechenden Nachbarn in der Umgebung der Wasserstoffatome, wie sie in Abbildung 81 dargestellt ist, so wird klar, dass sich auch im UH-7 die Wasserstoffatome in ganz unterschiedlichen Bindungsverhältnissen befinden. Für die NH-Atome ist eine klare Tendenz zu kurzen Distanzen bei größeren Winkeln erkennbar. Für die CH-Atome liegt die Steigung der Regressionsgeraden im Rahmen des Fehlers. Der Unterschied beider Regressionsgeraden fällt damit etwas deutlicher aus als bei UH-4.

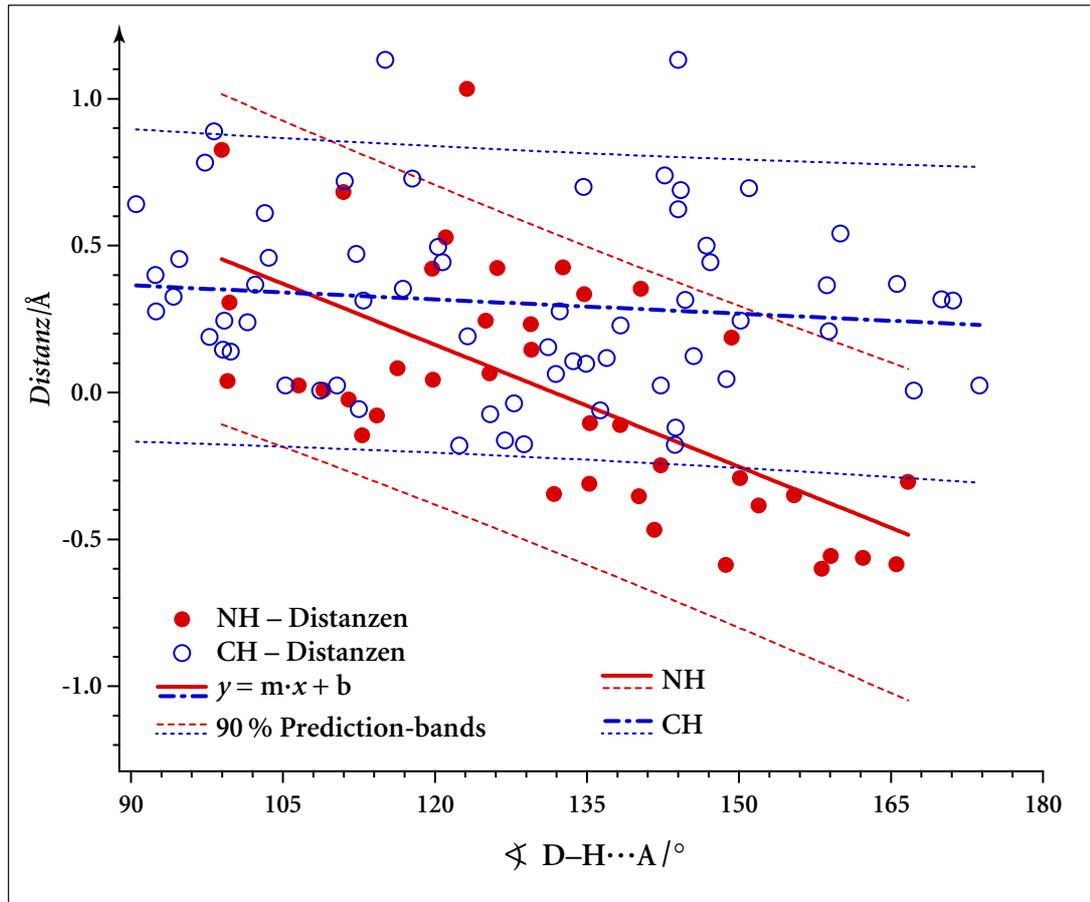


Abbildung 81: Auftragung der Distanzen H...A gegen die Winkel D-H...A des Komplexes im UH-7.

Parameter der linearen Regression für die NH-Atome:  $m = (-13.9 \pm 2.7) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/^\circ$ ;  $b = 1.8 \pm 0.4 \text{ \AA}$   
 für die CH-Atome:  $m = (-1.6 \pm 1.7) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/^\circ$ ;  $b = 0.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.3.4 Lokalisierung der Wasserstoffatome im Netzwerk

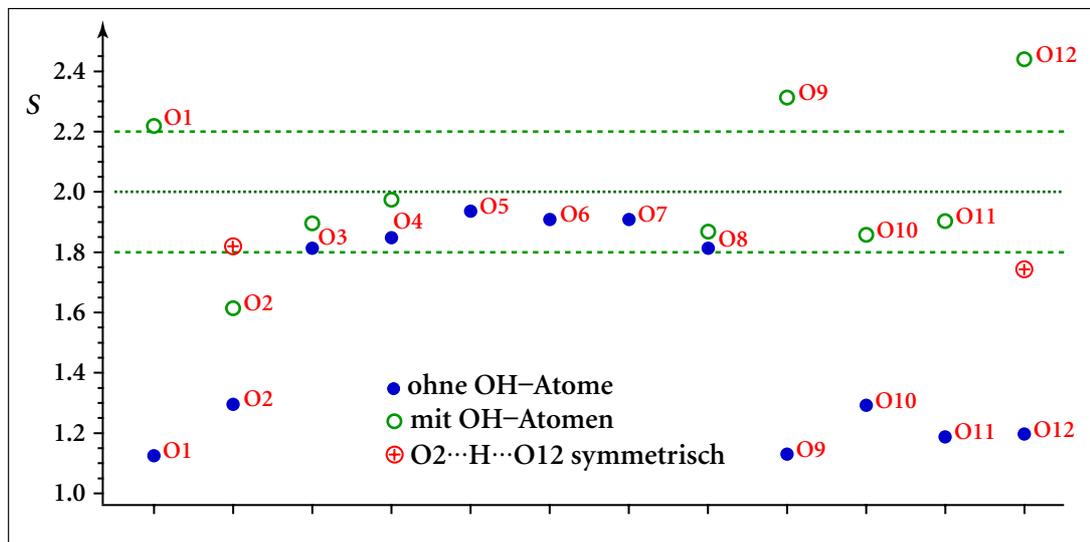


Abbildung 82: Ergebnisse der Bindungswertrechnung für die Sauerstoffatome im UH-7. Die Berechnung mit OH-Atomen berücksichtigt auch die vorhandenen Brückenbindungen.

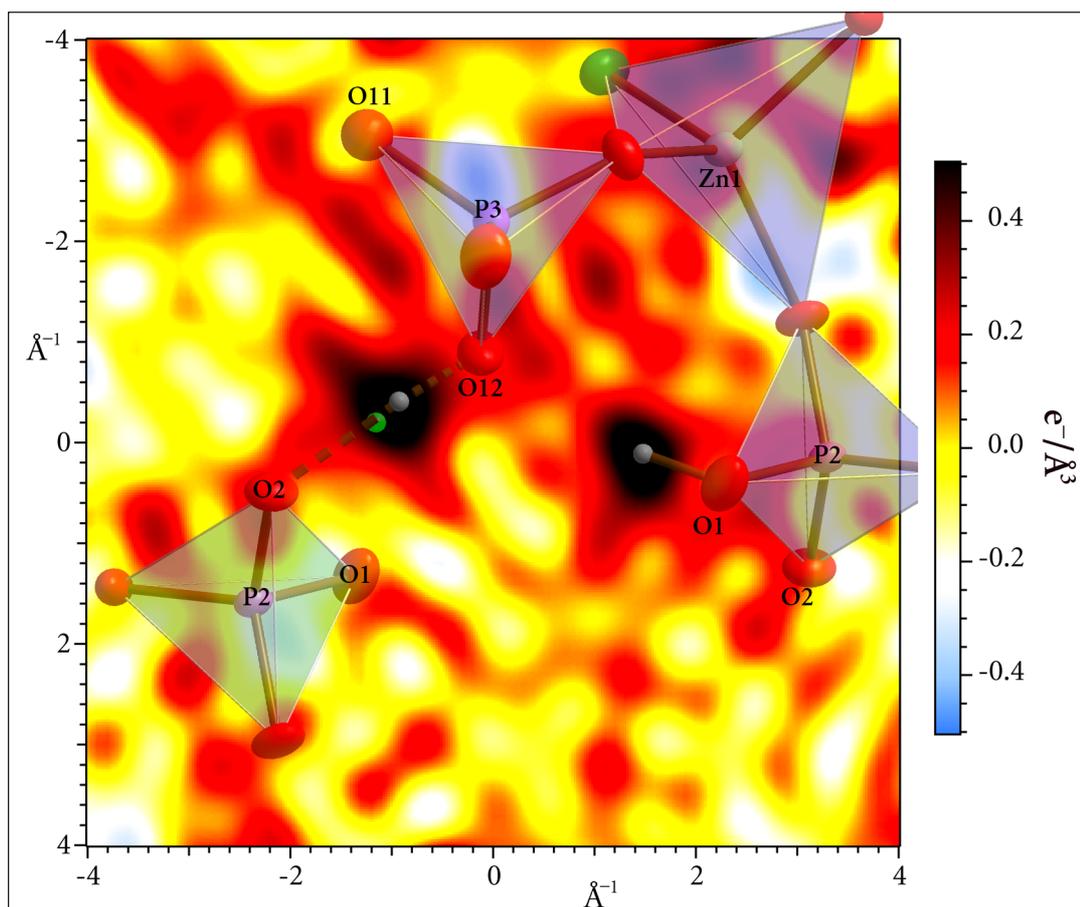
Abbildung 82 stellt die Ergebnisse der Bond-Valence-Rechnung dar. Alle Werte sind im Anhang C.5.1 aufgeführt. UH-7 besitzt die gleichen Wasserstoffbrücken, wie UH-4. Die Brückenbindungen zu dem Phosphattetraeder um P3 unterscheiden sich in beiden Strukturen jedoch in den Bindungslängen. Entsprechend finden sich hier die einzigen auffälligen Unterschiede zu den Ergebnissen für UH-4. In der Rechnung ohne Einbeziehung der Wasserstoffatome fallen alle nicht verbrückenden Sauerstoffatome mit deutlich zu niedrigen Werten heraus. Zunächst werden die Wasserstoffatome nach dem gleichen Schema verteilt wie im UH-4: O1 und O9 tragen demnach jeweils ein ganzes Wasserstoffatom. Wie im UH-4 ist die entsprechende O-H-Bindung im UH-7 offensichtlich aufgeweitet, was in der Strukturlösung nicht berücksichtigt ist. Die Werte für diese beiden Sauerstoffatome liegen damit etwas zu hoch.

Für die Zuordnung der beiden anderen Wasserstoffatome wurde jeweils ein Wasserstoffatom genau in der Mitte zwischen die beiden Sauerstoffatome positioniert und diese Anordnung einer Verfeinerungsrechnung unterzogen. Danach war jeweils das Wasserstoffatom an eines der beiden Sauerstoffatome herangerückt. Die entsprechenden Positionen werden mit hoher Reproduzierbarkeit in der Verfeinerung erreicht, wenn ein Wasserstoffatom an beliebiger Stelle zwischen den Sauerstoffatomen positioniert wird. Dies gilt auch dann, wenn das Atom am anderen Sauerstoffatom erzeugt wird. Die Wasserstoffatome dürften demnach nicht auf jeweils zwei Positionen verteilt, sondern an einer Position lokalisiert sein. Die entsprechenden Abstände gehen aus Tabelle 14 hervor. Die Bond-Valence-Rechnung mit diesen Positionen liefert für das Paar O10/O11 gute Werte. Für das Paar O12/O2 liefert sie einen deutlich zu kleinen Wert für O2 und einen viel zu großen Wert für O12.

Bei der Wasserstoffbrückenbindung zwischen O2 und O12 handelt es sich um diejenige, deren Analogon im UH-4 symmetrisch ist. Der Abstand der Sauerstoffatome ist im UH-7 deutlich größer, eine symmetrische Brückenbindung muss also nicht erwartet werden. Die Rechnung für eine symmetrische Bindung (H $\cdots$ O-Abstand 1.239 Å) liefert jedoch viel bessere Werte, als die Rechnung für den asymmetrischen Fall (in Abb. 82 in Form roter Kreise mit Kreuz wiedergegeben).

Tabelle 14: Wasserstoffpositionen im UH-7 nach der Verfeinerung.

H-Atom	O-Atom	$d_{\text{H}\cdots\text{O}} / \text{Å}$
H11	O11	1.01 (5)
H11	O10	1.53 (5)
H12	O12	0.83 (5)
H12	O2	1.67(5)



**Abbildung 83: Restelektronendichte zwischen den Atomen O1, O2 und O12.**  
 Zwischen O12 und O2 ist die mittlere Position ebenfalls dargestellt (grün eingefärbt).  
 Das Maximum zwischen O2 und O12 ist  $0.682 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  hoch (es liegt wie die Position von H12 etwa  $0.1 \text{ \AA}$  oberhalb der Papierebene), das bei O1  $0.671 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

Abbildung 83 gibt die Restelektronendichte um O12 wieder. Deutlich heben sich darin die Maxima ab, welche den (in der Rechnung fehlenden) Wasserstoffatomen entsprechen. Außerdem ist entlang der Brückenbindungen ein Anstieg der Restelektronendichte zu erkennen. Die Karte bestätigt die ermittelte Verteilung der Wasserstoffatome. Die verfeinerte Position von H12 liegt möglicherweise etwas zu nah an O12, wenn man die Anisotropie der Elektronendichte dort betrachtet. Die (grün eingefärbte) mittlere Lage, welche einer symmetrischen Brückenbindung entspräche, liegt jedoch zu weit von O12 entfernt. Die tatsächliche Lage wird also im Mittel zwischen diesen beiden Positionen liegen, was auch durch die Bond-Valence-Rechnung bestätigt wird. Auch gemessen am Abstand der Sauerstoffatome von  $2.481 \text{ \AA}$  sollte hier eine gerade nicht mehr symmetrische Brückenbindung vorliegen. Interessant ist dennoch die Tatsache, dass das Wasserstoffatom hier offensichtlich nur eine Position besetzt.

Die in Abbildung 84 dargestellte Restelektronendichteverteilung um O10 ergibt ein recht ähnliches Bild. Die Elektronendichte der fehlenden Wasserstoffatome lässt sich eindeutig erkennen, wenn auch die Elektronendichte bei O9 relativ gering ist. Auch

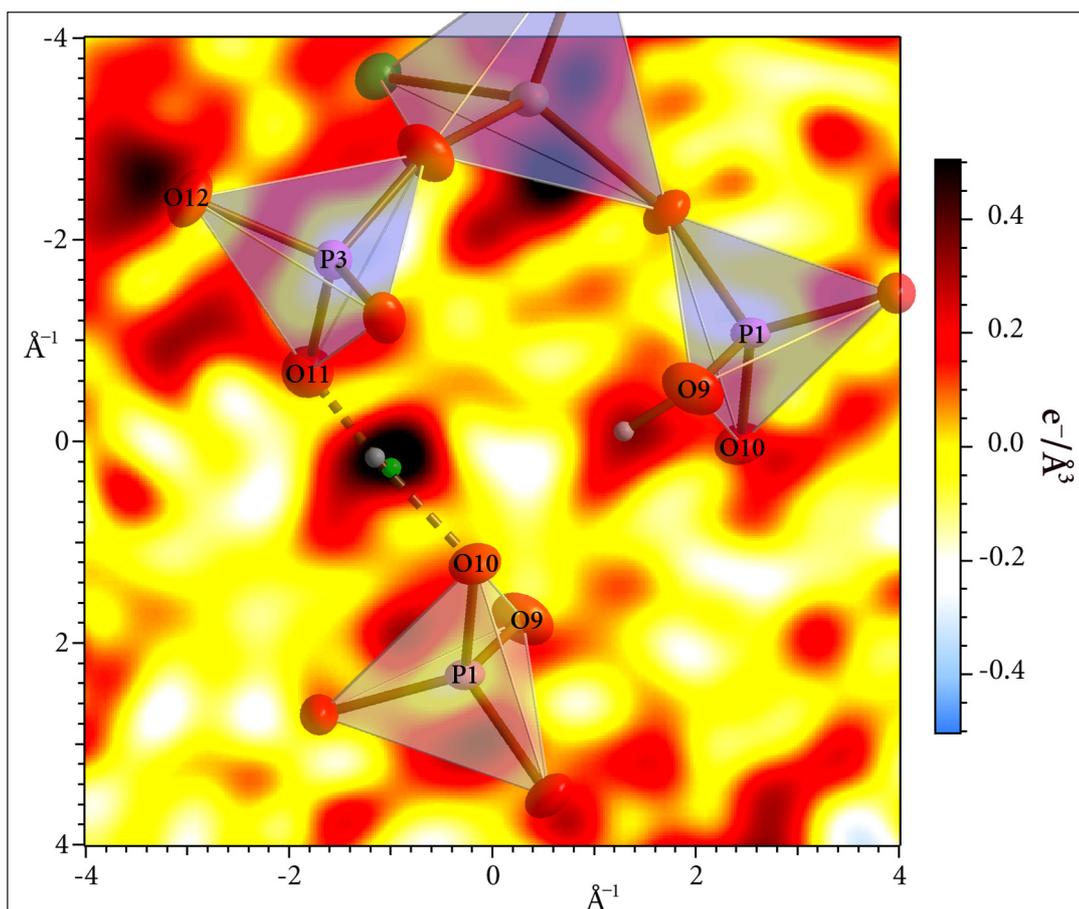


Abbildung 84: Restelektronendichte zwischen den Atomen O9, O10 und O11.

Zwischen O10 und O11 ist die mittlere Position ebenfalls mit angegeben (grün eingefärbt). Die Karte ist um  $-0.1 \text{ \AA}$  in Betrachtungsrichtung verschoben. H11 liegt in der Papierebene (also oberhalb von O9, O10 und O11), O9 liegt darunter. Die Maxima sind  $0.662 \text{ e}/\text{\AA}^3$  und  $0.349 \text{ e}/\text{\AA}^3$  hoch.

ein Anstieg der Restelektronendichte im Verlauf der Brückenbindungen lässt sich nachweisen. Für beide Wasserstoffatome gibt es nur ein Maximum in der Elektronendichte und entsprechend nur eine mögliche Position. Die Position von H11 liegt oberhalb der Papierebene, es ist daher etwas weiter von der dargestellten mittleren Position entfernt, als die Abbildung vermuten lässt. Auch in diesem Fall ist die Bindung O11–H11 nach der Restelektronendichteverteilung etwas zu kurz, die mittlere Position – abgesehen von der Verschiebung in Betrachtungsrichtung – jedoch zu weit entfernt. Auch in diesem Fall handelt es sich also, dem Sauerstoffabstand von  $2.522 \text{ \AA}$  entsprechend um eine gerade nicht mehr symmetrische Brückenbindung, in der das Wasserstoffatom offensichtlich auf einer einzigen Position lokalisiert ist.

#### 4.1.3.5 Pulverdiffraktogramm von UH-7

In Abbildung 85 sind das gemessene Pulverdiffraktogramm sowie das aus den Daten der Strukturlösung berechnete Pulverdiffraktogramm dargestellt. Während die Reflexlagen übereinstimmen gibt es teilweise deutliche Abweichungen in den -

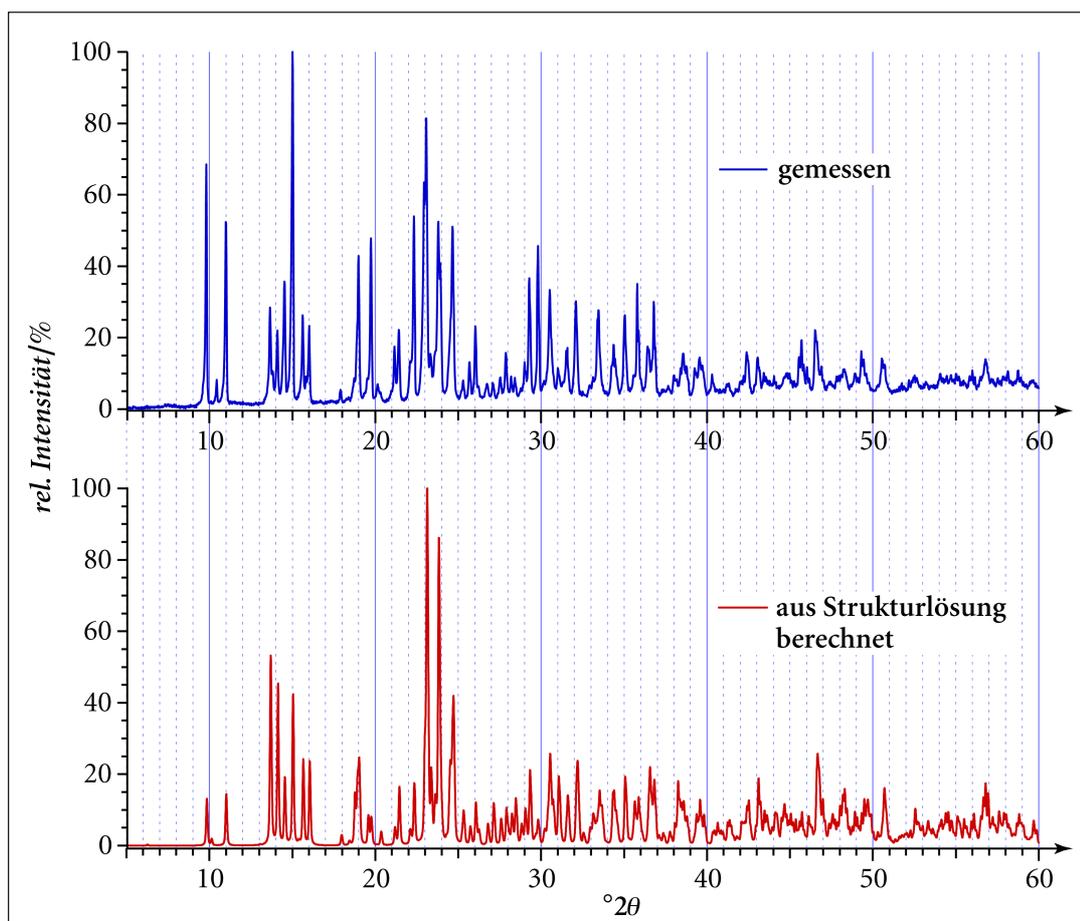


Abbildung 85: Das Pulverdiffraktogramm von UH-7.

Oben: in Reflexion in dünner Schicht bei konstanter, bestrahlter Probenfläche gemessen;  
 unten: aus den Daten der Strukturlösung berechnetes Diffraktogramm.

relativen Intensitäten bei einzelnen Reflexen. Vor allen Dingen im Bereich höherer Winkel stimmt das gemessene Diffraktogramm jedoch gut mit dem berechneten überein. Für die Abweichungen kommen neben Textureffekten, die bei der Messung einer dünnen Probenschicht stets einen Einfluss haben, vor allen Dingen leichte Verunreinigungen mit UH-4 in Frage. Wie Abb. 86 zeigt, lassen sich Reflexe von UH-4 im Diffraktogramm von UH-7 nachweisen. Aufgrund der sehr ähnlichen Struktur (mit entsprechend ähnlichen Gitterkonstanten) überlagern sich die Reflexe selbstverständlich teilweise. Das Präparat ist also nicht vollständig phasenrein, wenn auch UH-7 bei weitem das Hauptprodukt ist. In Anbetracht der sehr ähnlichen Darstellungsweise verwundert dieser Befund nicht.

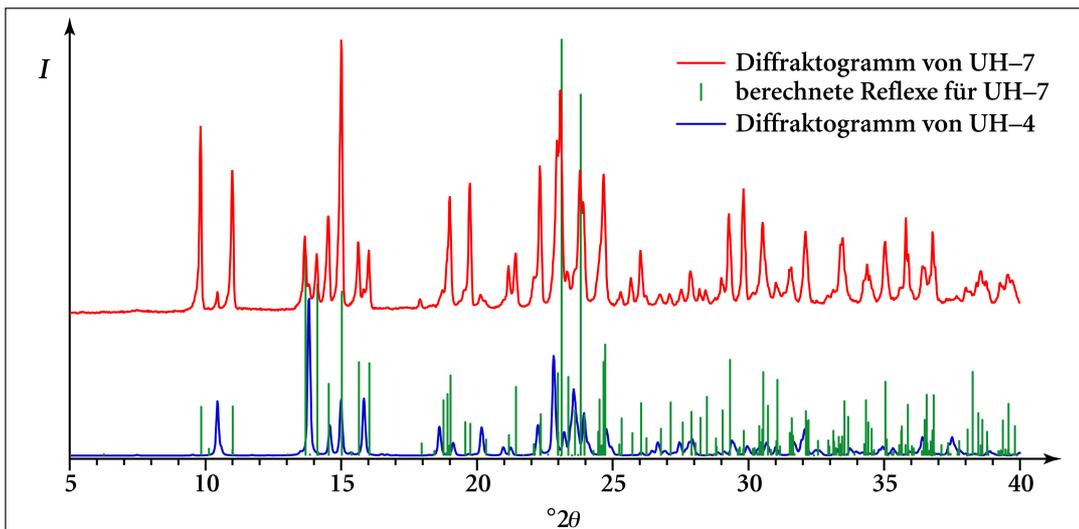


Abbildung 86: Vergleich der Diffraktogramme von UH-7 und UH-4.  
Das berechnete Diffraktogramm von UH-7 ist der Übersichtlichkeit halber nur in Form der Reflexlagen und -Intensitäten wiedergegeben.

#### 4.1.3.6 UV-Vis-Spektrum von UH-7

Abbildung 87 gibt die UV-Vis Spektren von UH-7 und dem Komplexhalogenid wieder. Es ist die bereits von UH-3 und UH-4 bekannte Blauverschiebung der Absorptionsbanden festzustellen. Die *Charge-Transfer*-Bande ist etwas weiter blauverschoben. Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, ist die relative Intensität dieser Bande auch geringer als bei UH-3 und UH-4. Bei diesen lagen die *d*-Banden bei relativen Intensitäten von 13-15 %, bei UH-7 sind es etwa 23 % bzw. 28 %, also fast doppelt so hoch. Dies kann eine Intensivierung der *d*-Banden bedeuten, was vermutlich auf eine Symmetrierniedrigung durch starke Verzerrung des Koordinationspolyeders zurückzuführen wäre (die *d*-Banden sind dann stärker erlaubt). Allerdings kann es

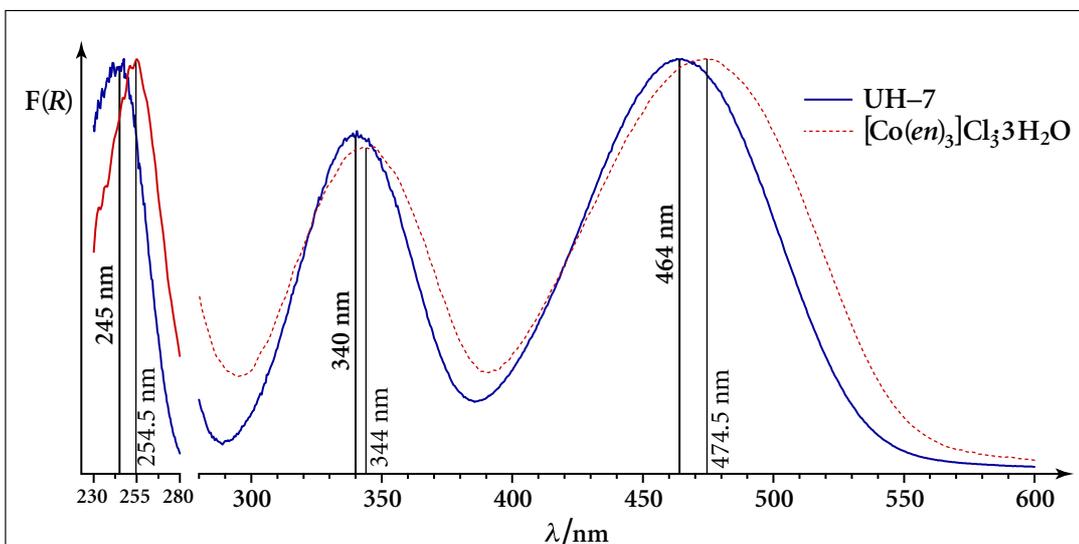


Abbildung 87: Das UV-Vis-Spektrum von UH-7.  
Die sehr intensiven Charge-Transfer-Banden wurden gesondert skaliert.

auch bedeuten, dass die *Charge-Transfer*-Bande tatsächlich an Intensität verloren hat oder es sich aufgrund der stärkeren Verschiebung um ein Artefakt handelt (die Bande befindet sich am unteren Ende des von der Lichtquelle des Spektrometers zur Verfügung gestellten Spektralbereichs).

Tabelle 15: UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-7 und  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

UH-7		$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.	$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.
245.0	1.000	254.5	1.000
340.0	0.229	344.0	0.514
464.0	0.282	474.5	0.655

#### 4.1.3.7 IR-Spektrum von UH-7

Das in Abbildung 88 wiedergegebene Infrarotspektrum zeigt wie das der anderen Zincophosphate eine Blauverschiebung der  $\nu\text{-C-H}$ - und  $\nu\text{-N-H}$ -Schwingungen gegenüber dem Chloridhydrat. Die Verschiebung der  $\nu\text{-N-H}$ -Schwingungen ist dabei im Mittel um einige Wellenzahlen stärker als bei UH-4, was sich zwanglos mit den im Vergleich schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen erklären lässt. Die Verschiebung der  $\nu\text{-C-H}$ -Schwingungen im UH-7 gegenüber denen im Chloridhydrat ist dagegen praktisch identisch. Die Form der Absorptionsbande bei  $2906\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei etwas höheren Wellenzahlen entspricht der Absorptionsbande im UH-3, welches das gleiche Konformer enthält.

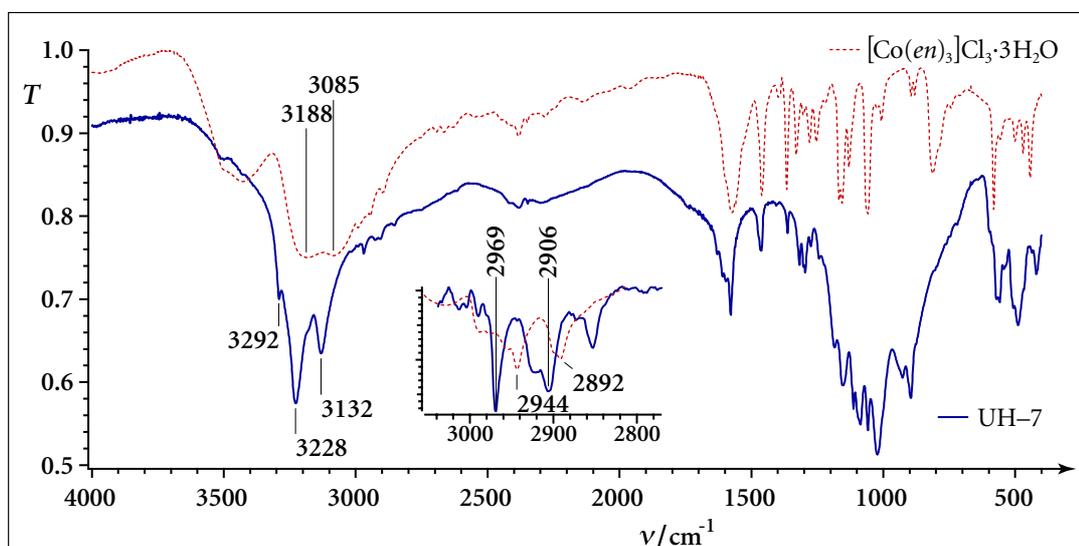


Abbildung 88: Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-7.

Der Bereich der  $\nu\text{-C-H}$ -Schwingungen wurde nach Abzug des Untergrundes vergrößert dargestellt.

#### 4.1.4 UH–5: Ein chirales Zincophosphat mit dem $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex?

##### 4.1.4.1 Beschreibung

UH–5 kristallisiert aus einer Lösung mit enantiomerenreinem  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]-Tartrat aus. Da als Phosphatquelle Kaliumhydrogenphosphat verwendet wurde, kristallisieren Kaliumhydrogentartrat („Weinstein“) und UH–5 nebeneinander aus. UH–5 fällt dabei in Form gelber, kugelig verwachsener Kristalle aus. Die Aggregate sind dabei sehr klein, die einzelnen Kristalle sind selbst im Rasterelektronenmikroskop kaum zu erkennen.

Die Charakterisierung der Phase ist entsprechend schwierig. Eine Trennung von UH–5 und dem (chiralen) Tartrat ist praktisch nur mechanisch möglich (dies könnte aufgrund der deutlich unterschiedlichen Kristallgrößen durch einfaches Sieben oder aufgrund des Dichteunterschieds durch fraktionierte Sedimentation aber erfolgen). Der Nachweis der Chiralität steht noch aus. Die starke Verwachsung der Kristallite kann als Hinweis auf ein intrinsisches Kristallfeld, mithin für ein permanentes Dipolmoment und damit einer nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe der Struktur interpretiert werden.<sup>[76, 126-128]</sup>

Ein weiteres Indiz ist, dass bei erhöhter Temperatur (ab 60 °C) oder nicht ausreichender Enantiomerenreinheit des Eduktes einzelne Kristalle von UH–4 entstehen. Diese fallen im Gemisch sofort durch ihre Regelmäßigkeit und Größe auf. Der geringe Anteil an Racemat kristallisiert also bei den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit und Anwesenheit von Hydrogentartrat) als UH–4 in regelmäßigen (den Qualitätsansprüchen einer Einkristallanalyse entsprechenden) Kristallen. Die Tatsachen, dass mit UH–5 eine weitere Phase immer dann entsteht, wenn ein Enantiomerenüberschuss vorhanden ist und die Phase stark verwachsene Kristallaggregate bildet, lässt sich am ehesten damit erklären, dass hier das reine  $\Lambda$ -Enantiomer des Komplexes eingebaut wird.

Abbildung 89 gibt das REM-Bild einer UH–5-Probe wieder. Die kugeligen Kristallaggregate haben augenscheinlich eine recht schmale Größenverteilung. Eine Partikelanalyse einer REM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung ergab die in Abbildung 90 wiedergegebene Größenverteilung. Die Verteilung lässt sich gut mit einer Gauß-Funktion annähern. Demnach liegt das Maximum bei  $d = 37.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$  und die Halbwertsbreite bei  $8.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$ . Die Größenverteilung ist also homogen und zeigt, dass dieser Teil des Produktgemisches einheitlich ist, die Kristallisation aller Partikel dieser Phase in etwa gleichzeitig einsetzt und dass nach Beginn der Kristallisation keine weitere Keimbildung mehr stattfindet oder zur Kristallisation führt. Das

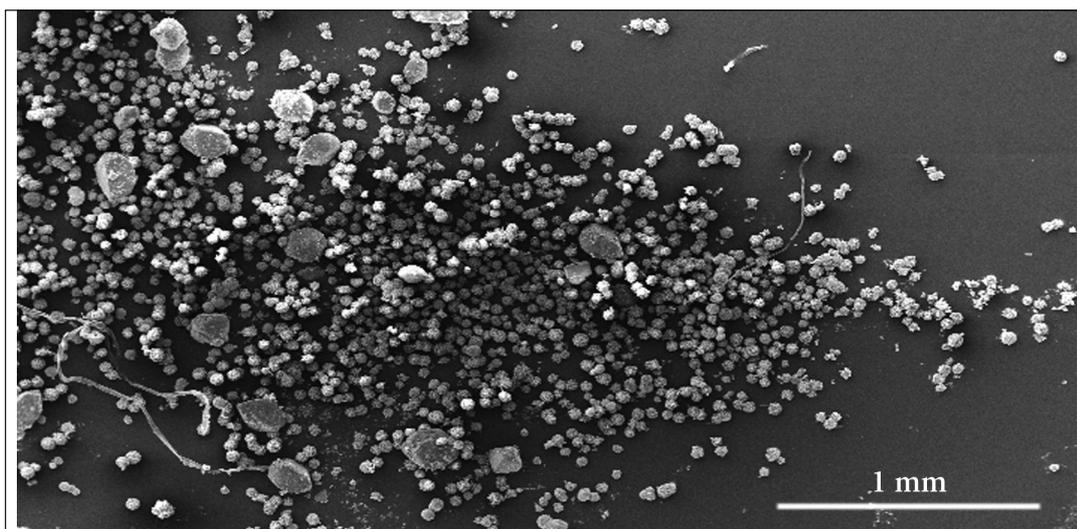


Abbildung 89: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von UH-5.

Bei den größeren Kristallen handelt es sich um Kaliumhydrogentartrat. Die Kügelchen bestehen aus UH-5; sie haben jeweils einen Durchmesser von ca. 40  $\mu\text{m}$ .

entspricht dem üblichen Kristallisationsverhalten und ist keine Besonderheit des UH-5.

Unter stärkerer Vergrößerung (Abbildung 91) lassen sich in den Aggregaten einzelne Kristallite erkennen, die bei noch stärkerer Vergrößerung selbst als stark verwachsene Kristalle angesehen werden müssen. Zudem zeigt sich in Abb. 91 rechts, dass es zusätzlich

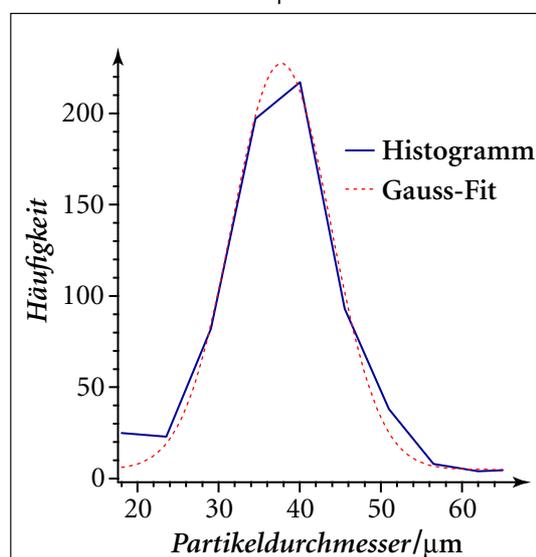


Abbildung 90: Größenverteilung der Aggregate in einer Probe von UH-5.

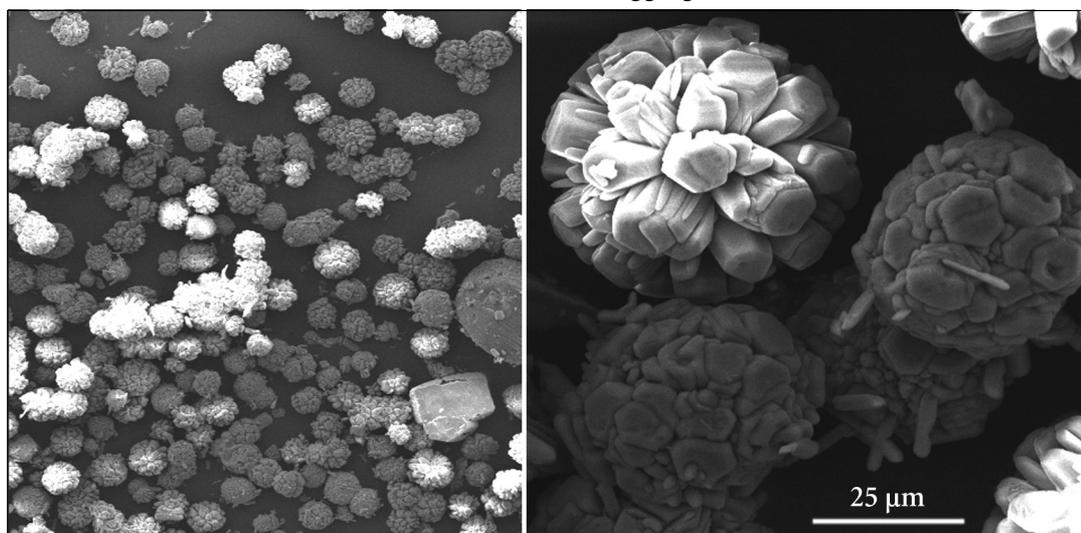


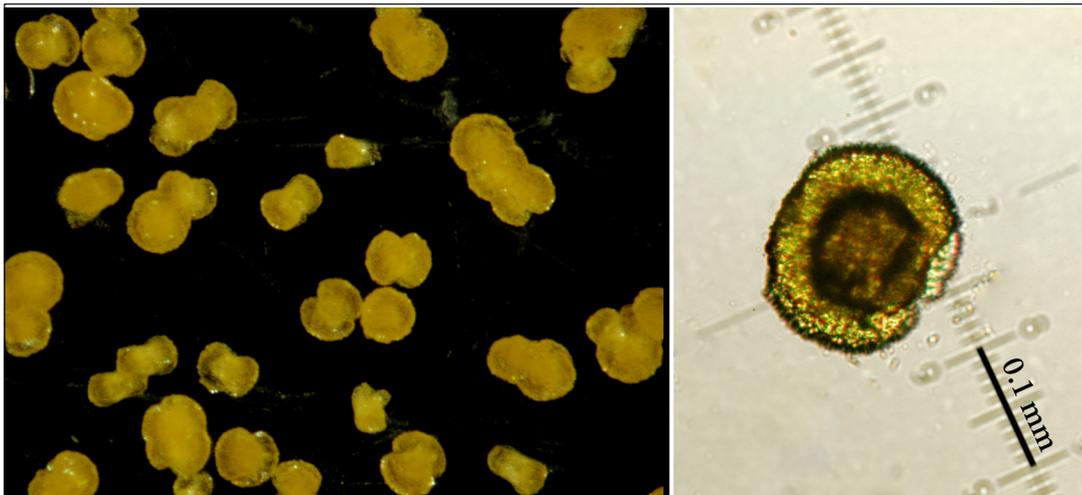
Abbildung 91: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von UH-5 unter stärkerer Vergrößerung.

Die Aggregate sind sehr homogen aufgebaut, die Kristallite sind jeweils von ähnlicher Größe.

Aufwachsungen auf den kugeligen Aggregaten gibt. Der Habitus der Kristallite erscheint hexagonal.

Die Kristallite weisen zunächst offenbar eine ebenso homogene Größenverteilung auf wie die Aggregate selbst. Zwischen den Kristalliten, die offensichtlich strahlenartig von einem Zentrum aus wachsen, kommt es bei weiterem Wachstum offensichtlich zur Aufwachsung kleinerer Kristalle, welche die entstehenden Hohlräume füllen.

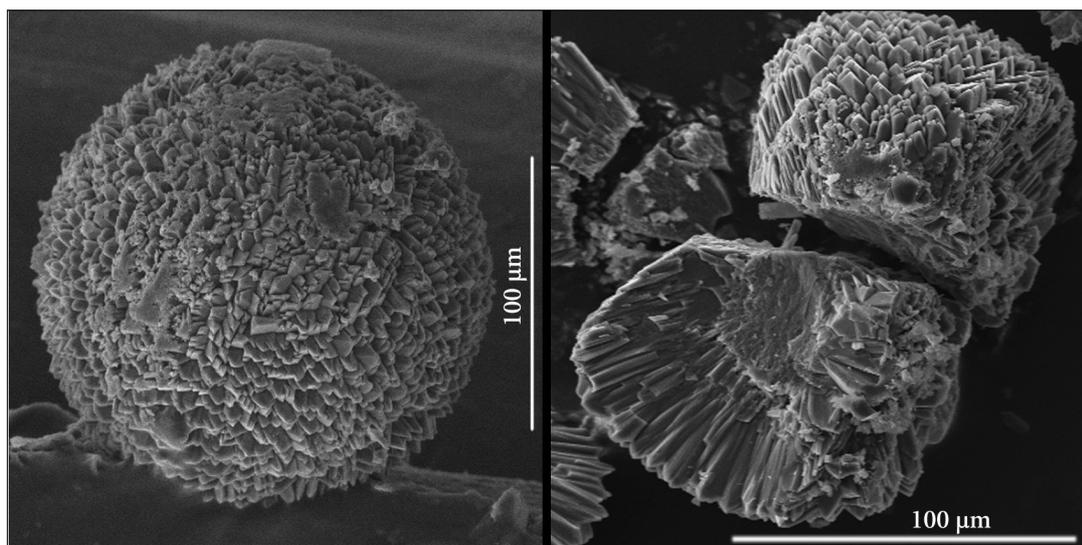
Abbildung 92 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen eines Ansatzes, der bei Raumtemperatur etwa 160  $\mu\text{m}$  große, hantel- bis kugelförmige Aggregate ergab. Bereits in der linken Aufnahme ist ein trüber Kern in den außen klaren Aggregaten zu erkennen. Unter dem Mikroskop zeigt sich die Kompartimentierung in einen „Kern“ und eine „Schale“ noch deutlicher. An der Bruchstelle des Kugelaggregates lässt sich ein strahliger Aufbau der Schale erahnen, über die Natur des Kernes lässt sich erst durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen etwas aussagen.



**Abbildung 92: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines anderen Ansatzes mit größeren Aggregaten von UH-5.**

Links: Neben kugeligen kommen auch hantelförmige Aggregate vor, Halbkugeln waren ursprünglich an der Gefäßwand gewachsen. Rechts: Die Aggregate teilen sich deutlich in Kern und Schale.

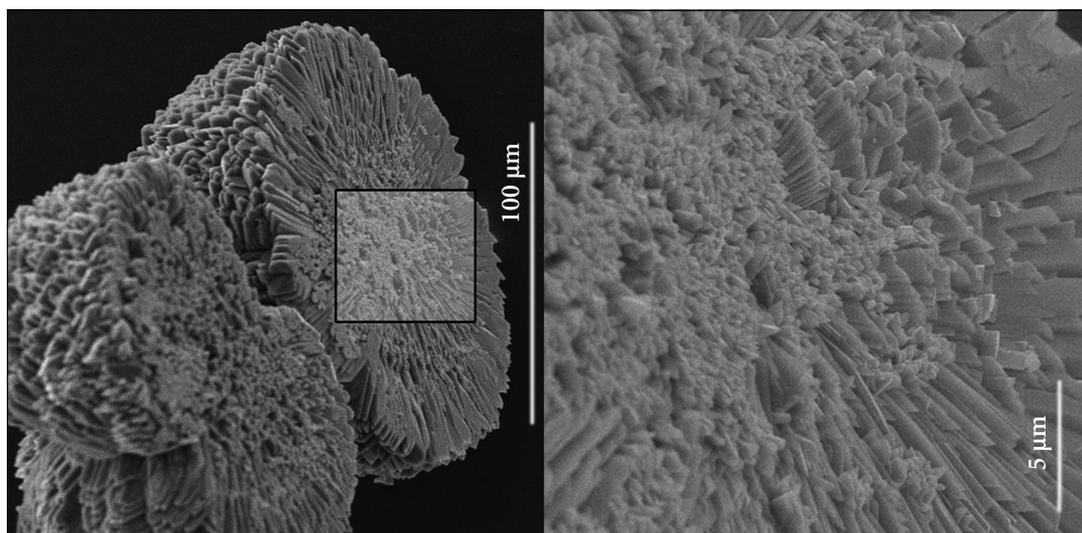
Zwei elektronenmikroskopische Bilder von Aggregaten desselben Ansatzes sind in Abbildung 93 wiedergegeben. Sie zeigen kugelige Aggregate mit einer Oberflächenstruktur, die stark an Litschi-Früchte erinnert. Diese Textur äußert sich auch in der optischen Mikroskopie in Abb. 92 rechts. Wie in Abb. 93 rechts zu sehen ist, besitzen die Aggregate keine größeren Hohlräume. Die Schale der Partikel ist offensichtlich kristallin. Die Kristalle wachsen dabei nicht unbedingt senkrecht auf der Oberfläche des Kernes auf, sind also keine einfache Fortsetzung eines im Kern begonnenen Kristallisations- und Verwachsungsmusters. Dies und die ungewöhnlich scharfe Grenze



**Abbildung 93:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen größerer UH-5 Partikel.  
Links: fast perfekt kugeliges Aggregat, rechts: ein zerbrochenes Aggregat desselben Ansatzes.

zwischen Kern und Schale deuten zunächst darauf hin, dass es sich möglicherweise um verschiedene Phasen handelt.

Die meisten der Aggregate dieses Ansatzes wuchsen auf der Oberfläche des Glasgefäßes auf, in dem die Kristallisation stattfand. Abbildung 94 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen entsprechender Aggregate. An der Wandung entstehen halbkugelförmige Partikel, die ebenfalls einen Aufbau aus Kern und Schale zeigen. Das Innere der Partikel besteht offensichtlich ebenfalls aus kristallinem Material mit jedoch viel kleineren Kristalliten als in der Schale. Die Grenze zwischen Kern und Schale ist bei diesen Aggregaten recht verschwommen, da einige der viel größeren Kristalle der Schale sich bis in den Kern fortsetzen. Da man in Abb. 94 direkt auf die

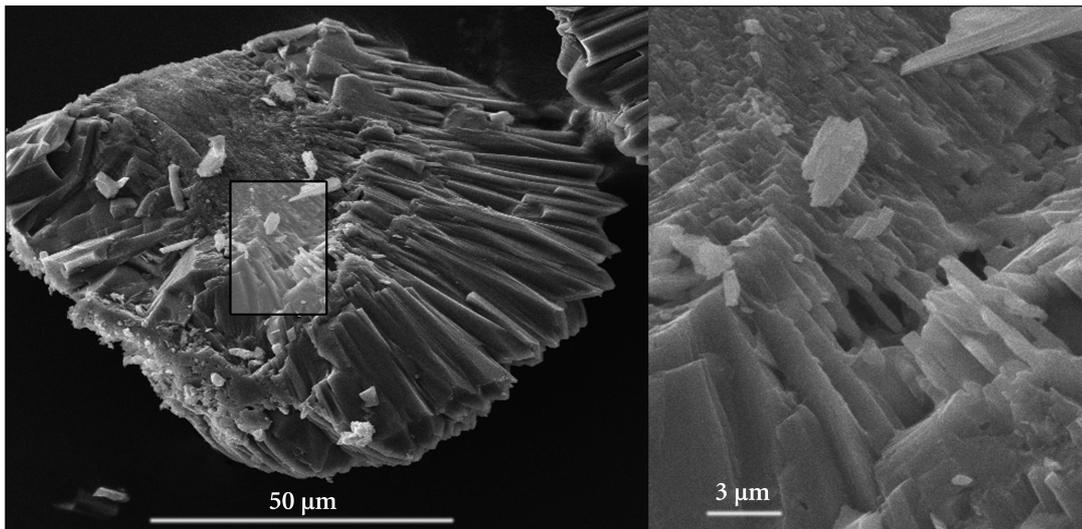


**Abbildung 94:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Aggregaten von der Wandung des Reaktionsgefäßes.

Der links markierte Ausschnitt ist rechts stark vergrößert dargestellt.

ehemalige Grenzfläche zum Reaktionsgefäß blickt, ist dies sicherlich mit der besonderen Situation an der Oberfläche zu erklären.

In Abbildung 95 ist das aufgebrochene Innere eines Partikels unter starker Vergrößerung zu sehen. Auch in diesem Aggregat besteht der Kern aus offensichtlich kristallinem Material. An der Grenze zwischen Kern und Schale treten Hohlräume auf, die jedoch auch auf die mechanische Beanspruchung des Partikels zurückzuführen sein können. Die Ausrichtung der Kristallite im Inneren des Aggregates scheint ebenso strahlig zu sein wie in der Schale. Dabei bedingt die Ausrichtung der Kristallite im Kern zugleich die bevorzugte Ausrichtung der Kristallite in der Schale. In Abb. 95 links ist in der Schale auch zu erkennen, dass es neben Kristallen, welche von ihrem Ansatz am Kern bis zur Oberfläche reichen, auch Kristalle gibt, die in der äußeren Hülle zwischen der äußeren Oberfläche und dem Kern des Partikels beginnen (oder enden). Sobald beim Wachsen des Aggregats auf der Oberfläche zu große Löcher entstehen, wachsen dort offenbar neue Kristalle, was letztlich zu einer geschlossenen Oberfläche führt.

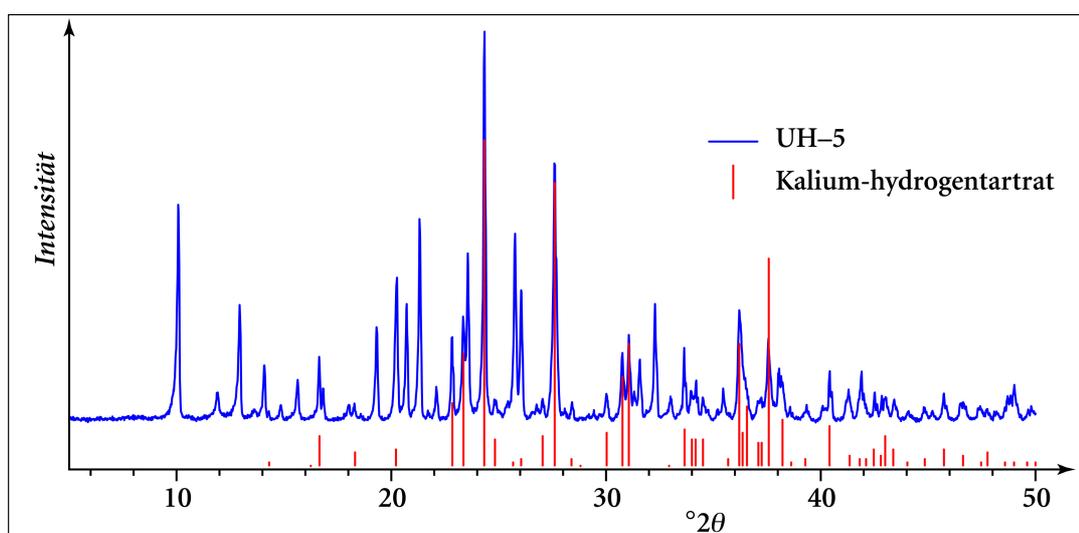


**Abbildung 95: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Inneren eines aufgebrochenen UH-5-Aggregates.**

Der links markierte Ausschnitt ist rechts stark vergrößert wiedergegeben.

#### 4.1.4.2 Pulverdiffraktogramm von UH-5

Da UH-5 mit Kaliumhydrogentartrat gemeinsam ausgefallen ist, enthält das in Abbildung 96 gezeigte Diffraktogramm von UH-5 auch die Reflexe von Weinstein. Der erste Reflex des Zincophosphates erscheint bei etwa  $10.12^\circ 2\theta$ . Er liegt damit in einem für zeotype Materialien üblichen Bereich, der einem Netzebenenabstand von etwa zehn Ångström entspricht. Da die Reflexe mit ungeraden Indizes oft durch systematische Auslöschungen wegfallen, sind die tatsächlichen Gitterkonstanten meist größer (vergl. UH-4). Eine passende Indizierung des Diffraktogramms konnte bislang nicht gefunden werden.



**Abbildung 96: Das Pulver-Röntgendiffraktogramm von UH-5.**  
Das Diffraktogramm weist neben den Reflexen von UH-5 die Reflexe des Nebenproduktes Weinstein auf.

#### 4.1.4.3 UV-Vis-Spektrum von UH-5

Abbildung 97 stellt die UV-Vis-Spektren von UH-5 und dem Chloridhydrat des Komplexes dar. Sie beweisen zunächst, dass der Komplex unzersetzt in UH-5 eingebaut ist. Es fällt auf, dass, während die Verschiebung bei allen bisher vorgestellten Strukturen in etwa gleich groß ist, bei UH-5 eine etwas stärkere Blauverschiebung der Banden stattfindet. Dies gilt auch für die *Charge-Transfer*-Bande. Auch wenn der Unterschied jeweils nur einige Nanometer in der Wellenlänge ausmacht, ist er im Vergleich mit den anderen hier diskutierten Zincophosphaten auffällig. Der Komplex im UH-5 muss also ein stärkeres Kristallfeld erfahren, als in den anderen Zincophosphaten.

Die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Noch stärker als bei UH-7 zeichnet sich für das UH-5 darin eine Intensitätserhöhung der *d*-Banden verglichen mit den Zincophosphaten UH-3 und UH-4 ab. Da

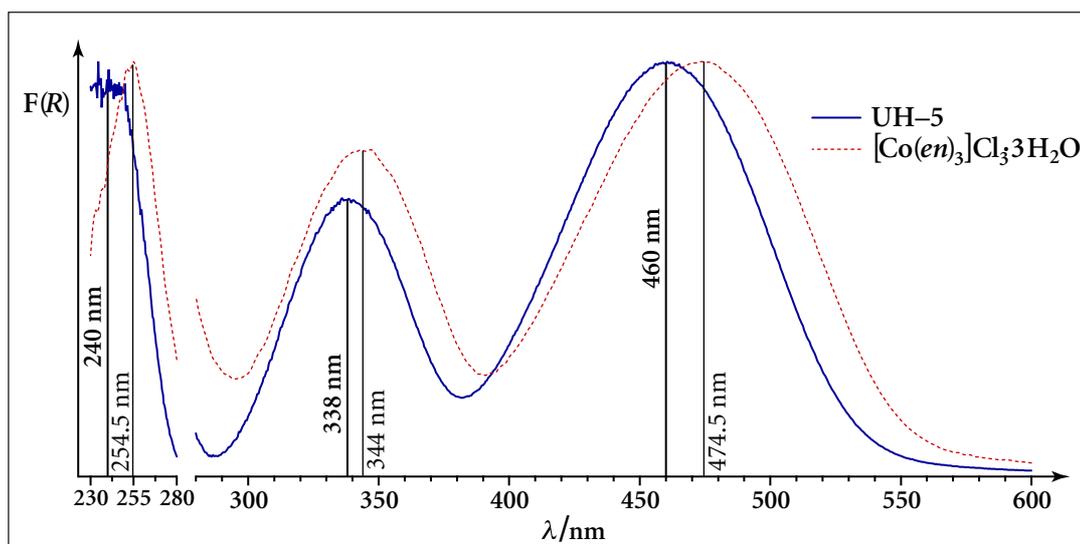


Abbildung 97: Das UV-Vis-Spektrum von UH-5.  
Die sehr intensiven Charge-Transfer-Banden wurden gesondert skaliert.

als Nebenphase Kaliumhydrogentartrat enthalten ist, und dieses andere Reflexionseigenschaften haben dürfte als Bariumsulfat (insbesondere durch die unterschiedliche Kristallgröße), kann es sich hierbei allerdings auch um ein Artefakt handeln.

Tabelle 16: UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-5 und  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

UH-5		$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.	$\lambda/\text{nm}$	$F(R)$ rel.
240.0	1.000	254.5	1.000
338.0	0.333	344.0	0.514
460.0	0.498	474.5	0.655

#### 4.1.4.4 IR-Spektrum von UH-5

Das in Abbildung 98 wiedergegebene Infrarotspektrum von UH-5 ist durch die Anwesenheit größerer Mengen von Weinstein nur schwer zu interpretieren. Der Fingerprintbereich wird weitgehend von den organischen Komponenten dominiert. Die Gitterschwingungen des Phosphates sind darunter nur als breiter Untergrund nachzuweisen, sind jedoch deutlich vorhanden. Ähnlich sieht es im Bereich der  $\nu\text{-O-H}$ - und  $\nu\text{-N-H}$ -Schwingungen aus. Die für die hier beschriebenen Systeme charakteristische leichte Blauverschiebung der N-H- und C-H-Schwingungen ist dennoch nachweisbar. Auch die Unterschiede in der Form der Banden (Breite und etwaige Schultern) relativ zum Chloridhydrat entsprechen denen der anderen Zincophosphate.

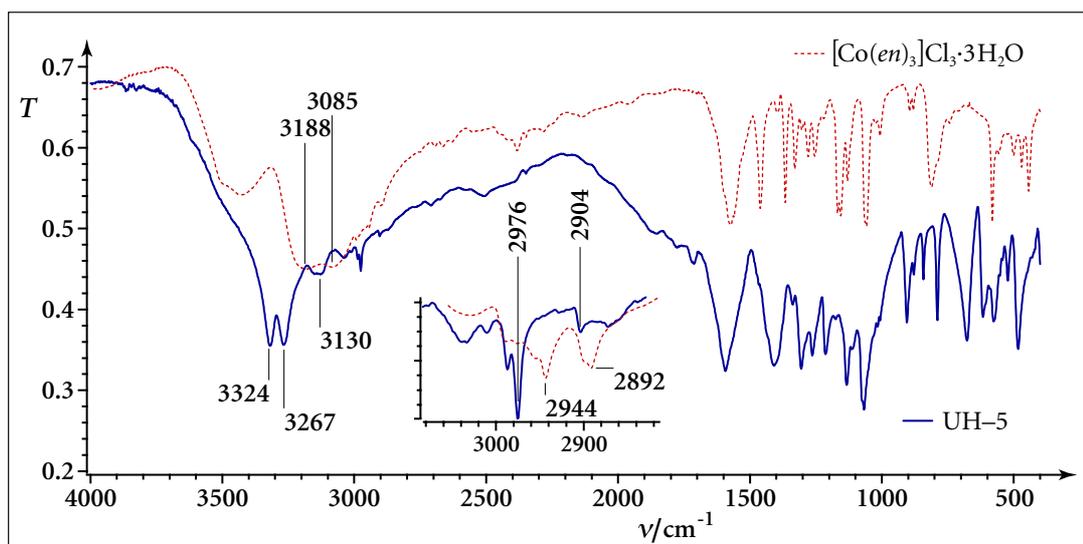


Abbildung 98: Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-5.  
Das Spektrum wird erheblich überlagert vom enthaltenen Kaliumhydrogentartrat.

## 4.2 Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Synthesen

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, können mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verschiedene Strukturen erhalten werden. Zu den hier vorgestellten Zincophosphaten kommen noch weitere Strukturen, die von PANZ<sup>[50]</sup> und XU<sup>[98]</sup> erhalten wurden. Um den Einfluss bestimmter Reaktionsparameter zu bestimmen, wurde ein Synthesefeld aus Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Wassergehalt des Synthesegemisches erarbeitet. Es wurden dazu Ansätze mit 1.0 eq  $\text{ZnCl}_2$ , 2.2 eq  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 1.4 eq des Komplexes nach Tabelle 17 vorbereitet und durchgeführt. In der Tabelle sind auch die jeweiligen Produkte der Synthesen aufgeführt. Sie werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Die Phase UH-4 ist in dieser Arbeit synthetisiert und bereits intensiv beschrieben worden. LMU-6 wurde erstmalig 1999 von PANZ<sup>[50]</sup> beschrieben und vom Autor bei 120 °C mit 250 eq Wasser und mit einer Reaktionszeit von drei Tagen (nach drei Tagen Alterung bei RT) erhalten. XU und Mitarbeiter berichteten 2001<sup>[98]</sup> von einer Phase mit derselben Struktur. Sie schreiben dem Cobaltatom des Komplexes darin allerdings die Oxidationsstufe +II zu. Eine SQUID-Messung am LMU-6 ergab dagegen nur einen sehr schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus (VAN-FLECK oder PAULI-Magnetismus), wie er für low-spin-Co(III)-Komplexe zu erwarten ist.<sup>[125]</sup> LMU-6 enthält somit ausschließlich Cobalt der Oxidationsstufe +III.

Im gleichen Artikel stellten XU und Mitarbeiter eine als „Phase I“ bezeichnete Struktur vor, welche sie mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex bei 150 °C mit 150 eq Wasser erhielten. Sie verwendeten dabei allerdings Zinkacetat und Phosphorsäure als Quellen für das Zinkphosphat. Diese Phase wurde im hier benutzten System mit  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  nicht erhalten. Vielmehr trat bei 150 °C regelmäßig eine Hydrolyse des Komplexes ein.

Die Produkte dieser Synthesen sind interessanterweise keine dichten Phasen, sondern Cobalt-Zincophosphate, deren Strukturen von den zuvor als Liganden gebundenen Ethylendiaminmolekülen dirigiert werden. Im Produktgemisch konnten zwei Phasen per Einkristallanalyse und Pulverdiffraktometrie eindeutig identifiziert werden. Die eine wurde 1994 von J. M. THOMAS und Mitarbeitern im Davy Faraday Research Laboratory in London als reines Cobaltphosphat erhalten und mit DAF-2 bezeichnet.<sup>[38]</sup> Sie wird mit dieser Arbeit zum ersten Mal als Cobalt-Zincophosphatphase vorgestellt. Die zweite  $\text{CoZnPO}$ -Phase, die bei 150 °C erhalten wurde, ist 1998 von D. CHIDAMBARAM und S. NATARAJAN als reines Zincophosphat gefunden,<sup>[129]</sup> von diesen jedoch falsch beschrieben worden, da die Fehlordnung eines Phosphattetraeders und eines Wassermoleküls nicht erkannt wurde. Diese Fehlord-

Tabelle 17: Ansätze in einem Synthesefeld für  $[\text{Co}(\text{en})_3]$ -ZnPOs.

Ansatz	Temperatur	Reaktionszeit	Wassergehalt	Produkt
1	RT	12 h	150 eq	UH-4
2	RT	3 d	150 eq	UH-4
3	RT	7 d	150 eq	UH-4
4	RT	12 h	250 eq	UH-4
5	RT	3 d	250 eq	UH-4
6	RT	7 d	250 eq	UH-4
7	RT	12 h	500 eq	Hopeit
8	RT	3 d	500 eq	Hopeit
9	RT	7 d	500 eq	Hopeit
10	80 °C	12 h	150 eq	UH-4
11	80 °C	3 d	150 eq	UH-4
12	80 °C	7 d	150 eq	UH-4
13	80 °C	12 h	250 eq	LMU-6
14	80 °C	3 d	250 eq	LMU-6
15	80 °C	7 d	250 eq	LMU-6
16	80 °C	12 h	500 eq	LMU-6
17	80 °C	3 d	500 eq	LMU-6
18	80 °C	7 d	500 eq	LMU-6
19	150 °C	12 h	150 eq	LMU-6 + GOVFOM
20	150 °C	3 d	150 eq	GOVFOM + DAF-2
21	150 °C	7 d	150 eq	GOVFOM + DAF-2
22	150 °C	12 h	250 eq	LMU-6 + GOVFOM
23	150 °C	3 d	250 eq	GOVFOM + DAF-2
24	150 °C	7 d	250 eq	DAF-2 + ?
25	150 °C	12 h	500 eq	LMU-6 + DAF-2
26	150 °C	3 d	500 eq	GOVFOM + ?
27	150 °C	7 d	500 eq	DAF-2 + ?

nung konnte anhand einer eigenen Einkristallanalyse nachgewiesen werden. Die korrekte Struktur wurde 2002 als Cobalt-Zincophosphatphase von Zhao et al. beschrieben.<sup>[130]</sup> Da beide Autoren die Struktur nicht weiter benannten, soll hier im Weiteren der ICSD-Datenbankcode der Phase „GOVFOM“ benutzt werden. Beide Phasen wurden von den Autoren jeweils bei höheren Temperaturen (170-190 °C) und mit Reaktionszeiten zwischen 1.5 (GOVFOM) und 3 Tagen (DAF-2) hergestellt.

Es wurden in den Produkten der Ansätze bei 150 °C weitere Phasen im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen, diese konnten jedoch nicht identifiziert werden. Da sie blau, rosa oder farblos waren, handelte es sich jeweils mit Sicherheit nicht um

Zincophosphate, die den unzersetzten Komplex enthalten. Die unterschiedliche Farbe und Farbintensität hängt sicherlich mit der allmählich steigenden Konzentration an freiem  $\text{Co}^{2+}$  in der Lösung zusammen.

Obwohl das hier bearbeitete Synthesefeld mit diesen 27 Ansätzen keinesfalls als vollständig charakterisiert angesehen werden kann, lassen sich doch allgemeine Trends erkennen, die gut mit dem erwarteten Verhalten übereinstimmen.

So fällt zunächst auf, dass bei Raumtemperatur UH-4 entsteht, wenn die Konzentrationen der Edukte dazu ausreichen (wobei zweifellos der SDA-Komplex die wichtigste Rolle spielen dürfte). Bei 500 eq Wasser unterbleibt die Kristallisation von UH-4 und als Produkt wird Hopeit erhalten. Es sei daran erinnert, dass bei einer Löslichkeitsverringerung durch Zugabe von Ethanol UH-7 kristallisierte.

UH-4 entsteht auch bei 80 °C, wenn die Chloridkonzentration hoch ist. UH-4 enthält ausschließlich  $\text{ZnClO}_3$ -Tetraeder, eine hohe Chloridkonzentration verschiebt das Hydrolysegleichgewicht der Zn-Cl-Bindung zu Gunsten der Rückreaktion und fördert damit die Entstehung von UH-4 gegenüber LMU-6. Letztere Phase ist bei 80 °C ansonsten das bevorzugte Produkt, auch bei kurzen Reaktionszeiten und geringen Konzentrationen.

Auch bei 150 °C entsteht offensichtlich zunächst LMU-6, welches im weiteren Verlauf der Reaktion, mit der beginnenden Hydrolyse des Komplexes in der Lösung und der Kristallisation der Ethylendiamin-Zincophosphate, aufgelöst wird. Von den nun kristallisierenden Cobalt-Zincophosphaten kristallisiert GOVFOM offenbar schneller als DAF-2. Tatsächlich wurde GOVFOM von den Autoren bei 170 °C in 36 Stunden erhalten,<sup>[129]</sup> während DAF-2 in der Originalarbeit<sup>[38]</sup> bei 190 °C innerhalb von drei Tagen kristallisierte. DAF-2 scheint damit bei den hier gewählten Bedingungen thermodynamisch stabiler zu sein. Im Synthesefeld äußert sich also sehr exemplarisch die Ostwaldsche Stufenregel, nach der unter kinetischer Reaktionskontrolle zunächst thermodynamisch metastabile Produkte (in diesem Falle aufgrund ihrer häufig schnelleren Kristallisation) erhalten werden, die sich dann sukzessive in das thermodynamisch stabile Endprodukt umwandeln lassen.

Im Laufe der Reaktionen kommt es damit mindestens einmal zu einer Phasenumwandlung. Zunächst fällt Hopeit aus, eine dichte Zinkphosphatphase ( $\rho = 3.05 \text{ g/cm}^3$ ). Abbildung 99 zeigt einen Ausschnitt aus der Hopeitstruktur. Sie lässt sich als ein Zinkphosphat interpretieren, dessen Struktur von hydratisierten Zinkionen dirigiert wird. Die Gastspezies ist in diesem Fall zwar kovalent gebunden, doch ist der prinzipielle Aufbau aus Zinkphosphatschichten der Stöchiometrie  $[\text{ZnPO}_4]^-$  und oktaedrisch koordinierten Gastspezies (formal  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{2/2}]^{2+}$ ) unverkennbar. Da

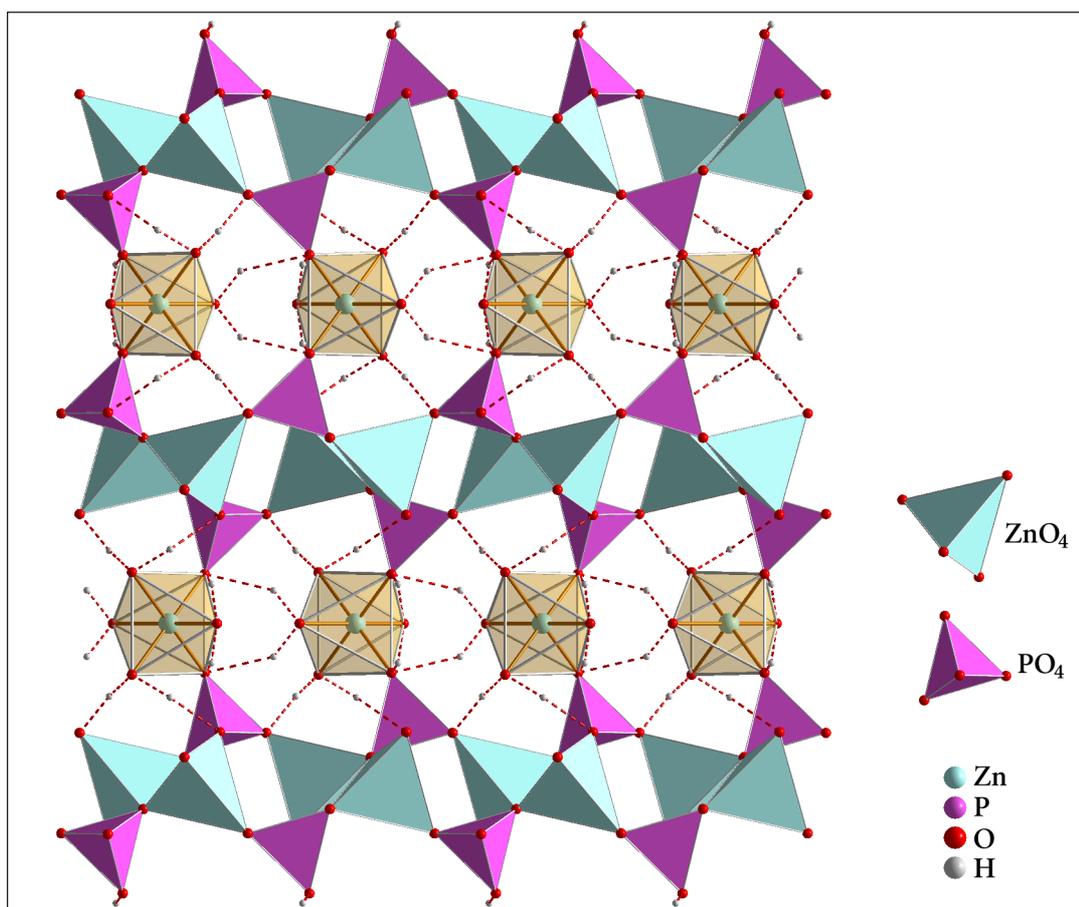


Abbildung 99: Ausschnitt aus der Struktur von Hopeit:  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . Die Koordinationspolyeder der oktaedrisch koordinierten Zinkionen sind zur besseren Unterscheidung anders eingefärbt worden. Der dargestellte Ausschnitt entspricht zwei nebeneinander liegenden Elementarzellen. Blick entlang  $c$ .

keine PO–H-Gruppen vorhanden sind, ist das Netzwerk als vollständig kondensiert anzusehen. Dennoch ist dies unter Anwesenheit der strukturdirigierenden Spezies offensichtlich keine thermodynamisch stabile Phase. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache erwähnenswert, dass Hopeit als stabiles Zinkphosphat-Mineral in der Natur vorkommt<sup>[131]</sup> und insofern eine entsprechend hohe (wenn auch nicht unbedingt absolute) Stabilität besitzt.

Im weiteren Verlauf der Reaktion wird mit beginnender Kristallisation der Produktphase, der Hopeit zugunsten des Produktes aufgelöst. Abbildung 100 zeigt das Foto eines Reaktionsgefäßes während der Kristallisation von LMU–6. Es zeigt feinkristallinen Hopeit

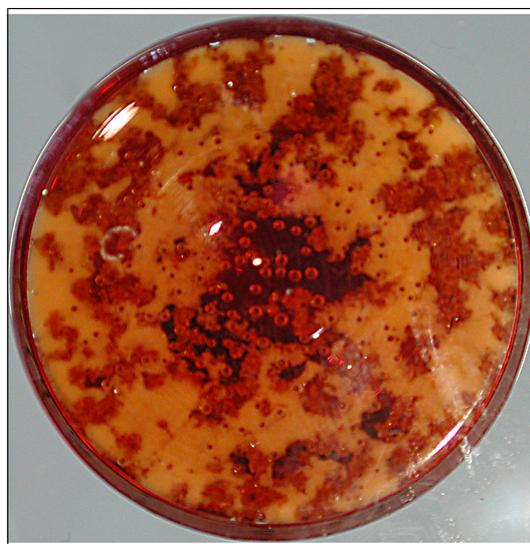


Abbildung 100: Beginnende Kristallisation des Produktes in einem LMU–6-Ansatz.

(er erscheint aufgrund der farbigen Lösung gelb), sowie – neben Luftblasen, die sich aufgrund der Erwärmung auf Reaktionstemperatur bilden – größere, orangefarbene Kristalle von LMU-6. Um die LMU-6-Kristalle verschwindet der Hopeit, was direkt zeigt, dass der Hopeit als Zinkphosphatquelle für das LMU-6 dient.

Dass hier eine dichte Phase als Edukt für eine Zeotypsynthese dient, ist zunächst ungewöhnlich, kann aber mit der Wirkung des Strukturdirigenten erklärt werden. Die dichte Phase ist nur so lange thermodynamisch stabil, wie die Konzentration etwaiger Strukturdirigenten niedrig genug ist. DAVIS wies nach, dass die entropische Komponente der Bildungsenthalpie eines Zeolithen so groß werden kann, dass sogar Quarz als Edukt für die Synthese von ZSM-5 möglich wird.<sup>[132,133]</sup> Es verwundert daher auch nicht, dass der Hopeit bei den Synthesen mit 500 eq Wasser bei Raumtemperatur nicht zugunsten von UH-4 aufgelöst wird.

Entsprechend dem bereits festgestellten, allgemeinen Trend nimmt das SDA:Zn:P Verhältnis und damit allgemein die Dichte mit steigender Temperatur zugunsten des Zinkphosphatgehaltes zu, wie Abbildung 101 beispielhaft anhand der Strukturen UH-4, LMU-6<sup>[33]</sup> und der (hier allerdings nicht erhaltenen) „Phase I“<sup>[98]</sup> zeigt. Neben der Dichte und dem SDA:Zn:P-Verhältnis nimmt auch die Konnektivität in dieser Reihe zu: UH-4 bildet eindimensionale Zinkphosphatstränge aus, LMU-6 besteht aus Zinkphosphatschichten und in der „Phase I“ werden Schichten schließlich zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. In UH-4 sind alle Phosphattetraeder nur zweifach, die Zincattetraeder nur dreifach in das Netzwerk eingebunden. In LMU-6 sind die Phosphattetraeder dreifach eingebunden und die Zincattetraeder vollständig. In „Phase I“ sind schließlich beide Tetraedersorten vollständig in das Netzwerk eingebunden. Mit steigender Temperatur nimmt also sowohl die Dimensionalität als auch die Konnektivität der Zinkphosphatteilstruktur

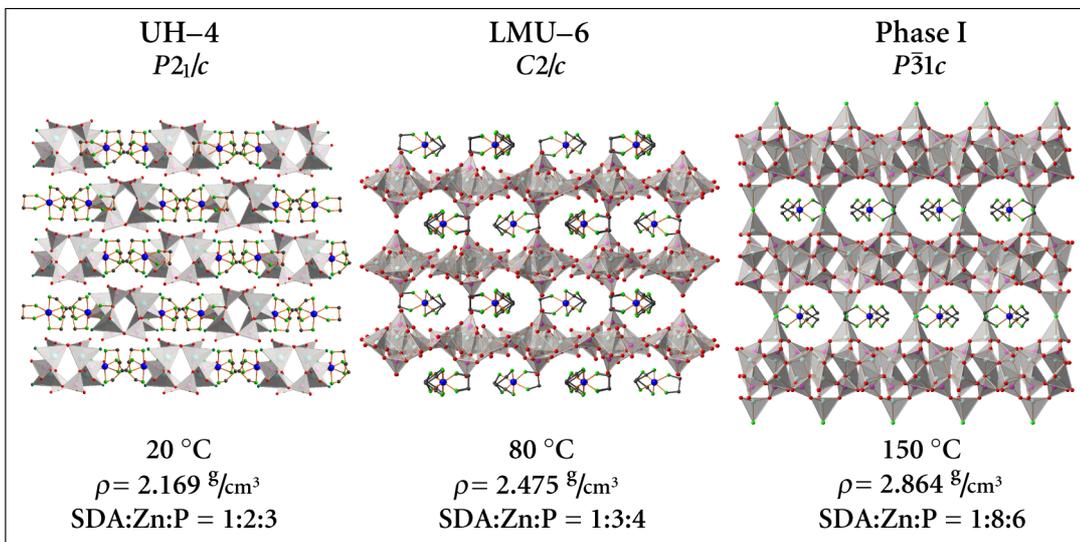


Abbildung 101: Einfluss der Temperatur auf die Synthese der Zinkphosphate.  
Die Strukturen sind jeweils im gleichen Maßstab wiedergegeben.

zu. Mit der Konnektivität des Netzwerkes sinkt selbstverständlich die Zahl der PO–H-Gruppen und damit der formale Wassergehalt der Zinkphosphatstruktur.

Üblicherweise sollten mit höherer Temperatur und längeren Reaktionszeiten die Phasen anfallen, welche eine höhere thermodynamische Stabilität haben. Dies scheint im hier vorgestellten Synthesefeld absolut erfüllt zu sein. Die Produkte der Synthesen bei höheren Temperaturen zeichnen sich in der Regel durch höhere Dichten, größere Konnektivität, geringeren Wassergehalt, höhere Dimensionalität und schließlich eine höhere Symmetrie aus. Diese Faktoren sind nicht vollständig unabhängig voneinander. So bedingt eine höhere Konnektivität im Netzwerk einen geringeren Wassergehalt desselben, da die Zahl möglicher OH-Gruppen abnimmt.

Im vorliegenden Fall stimmt sogar die Abfolge der Symmetrien mit den Erwartungen überein, da eine sukzessive Symmetrieerhöhung stattfindet. Dabei sollte auch darauf hingewiesen werden, im LMU–6 die zweizählige und in „PhaseI“ die dreizählige Drehachse jeweils durch den SDA-Komplex läuft. In beiden Phasen sitzt der Komplex damit auf der besetzten Position mit der höchsten Lagesymmetrie. „PhaseI“ ist dabei die einzige bekannte Phase, bei der die dreizählige Drehachse eines Aminkomplexes auf das Composit übertragen wird. Da der Komplex in dieser Struktur sich zudem auf einer zweizähligen Achse befindet, wird die höchste Symmetrie, welche der Komplex besitzen kann, auf das Netzwerk übertragen. In diesen Fällen kann also von einer Symmetrieübertragung von dem Komplex auf das Composit gesprochen werden. Wie beschrieben wird dies bei der Raumtemperaturphase UH–4 knapp nicht erreicht.

### 4.3 Vergleichende Diskussion der mikrostrukturierten Zincophosphate

Nachdem die neuen Zincophosphatstrukturen vorgestellt und intensiv analysiert wurden, bietet sich ein Vergleich mit Produkten anderer strukturdirigierender Synthesen an. Außerdem soll die strukturdirigierende Wirkung der hier eingesetzten Aminkomplexe mit den weit verbreiteten Aminen bzw. Ammoniumkationen verglichen werden. Es ist eine unüberschaubare Vielzahl an strukturdirigiert hergestellten Zincophosphaten bekannt, die mit verschiedenen Aminen (bzw. Ammoniumkationen) hergestellt wurden. Zumeist kann ein bestimmtes Amin dabei für verschiedene Strukturen benutzt werden, abhängig von pH-Wert, Synthesetemperatur, Lösungsmittel und Reaktionszeit. Im  $\text{SiO}_2$ -System ist zwar eine große Anzahl unterschiedlicher Strukturen, jedoch selten die Lage des Strukturdirigenten in den Hohlräumen bekannt, da dieser meist fehlgeordnet ist. Obwohl dies jeweils den Vergleich erschwert, ist das unterschiedliche Verhalten der Systeme bereits ein erster Hinweis auf die unterschiedlichen Wirt-Gast-Beziehungen in ihnen.

Zunächst ist ein Vergleich mit den anderen Zincophosphaten zwingend, welche ebenfalls mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex synthetisiert werden. In Abbildung 102 sind in einer Übersicht alle Phasen noch einmal dargestellt. Auf die beiden Phasen LMU-6<sup>[50]</sup> und die „Phase I“<sup>[98]</sup> wurde bereits verwiesen. Beide Zincophosphate sind Schichtstrukturen, die in der interlamellaren Domäne den SDA-Komplex enthalten. Da in beiden Fällen das Racemat eingesetzt wurde, sind jeweils beide Enantiomere in der Struktur vorhanden. Sie liegen jeweils in „enantiomerenreinen Schichten“ vor. Als Besonderheit der „Phase I“ sind die Zinkphosphatschichten über Chloridionen miteinander verknüpft. Im LMU-6 geschieht dies – ähnlich wie bei UH-4 über starke Wasserstoffbrückenbindungen.

Mit diesen beiden Phasen sind insgesamt fünf Strukturen bekannt, die mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex synthetisiert werden können. Dabei sind in UH-3 und UH-4 mit den Konformeren  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}/\Lambda_{\lambda\delta\delta}$  sowie in LMU-6 und UH-7 mit  $\Delta_{\lambda\delta\delta}/\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$  jeweils die gleichen Konformere des Komplexes eingebaut. Die Frage, welche Struktur gebildet wird, hängt dabei von den Syntheseparametern Temperatur und Konzentration (sowie eventuell dem pH-Wert der Lösung) ab. Die Reaktionszeit spielt indes nur eine untergeordnete Rolle. Es konnte auch bei längeren Reaktionszeiten keine Umwandlung von UH-4 in LMU-6 beobachtet werden. Dies gilt interessanterweise auch, wenn UH-4 im Synthesegemisch auf 80 °C erhitzt wird, eine Temperatur, bei der LMU-6 entstehen müsste. Eine solche Umwandlung wird – in der einen oder der anderen Richtung – sicherlich stattfinden, benötigt jedoch offensichtlich sehr viel Zeit (was dafür spricht, dass die Löslichkeiten jeweils annähernd gleich und die Strukturen entsprechend energetisch einander annähernd äquivalent sind). Eine

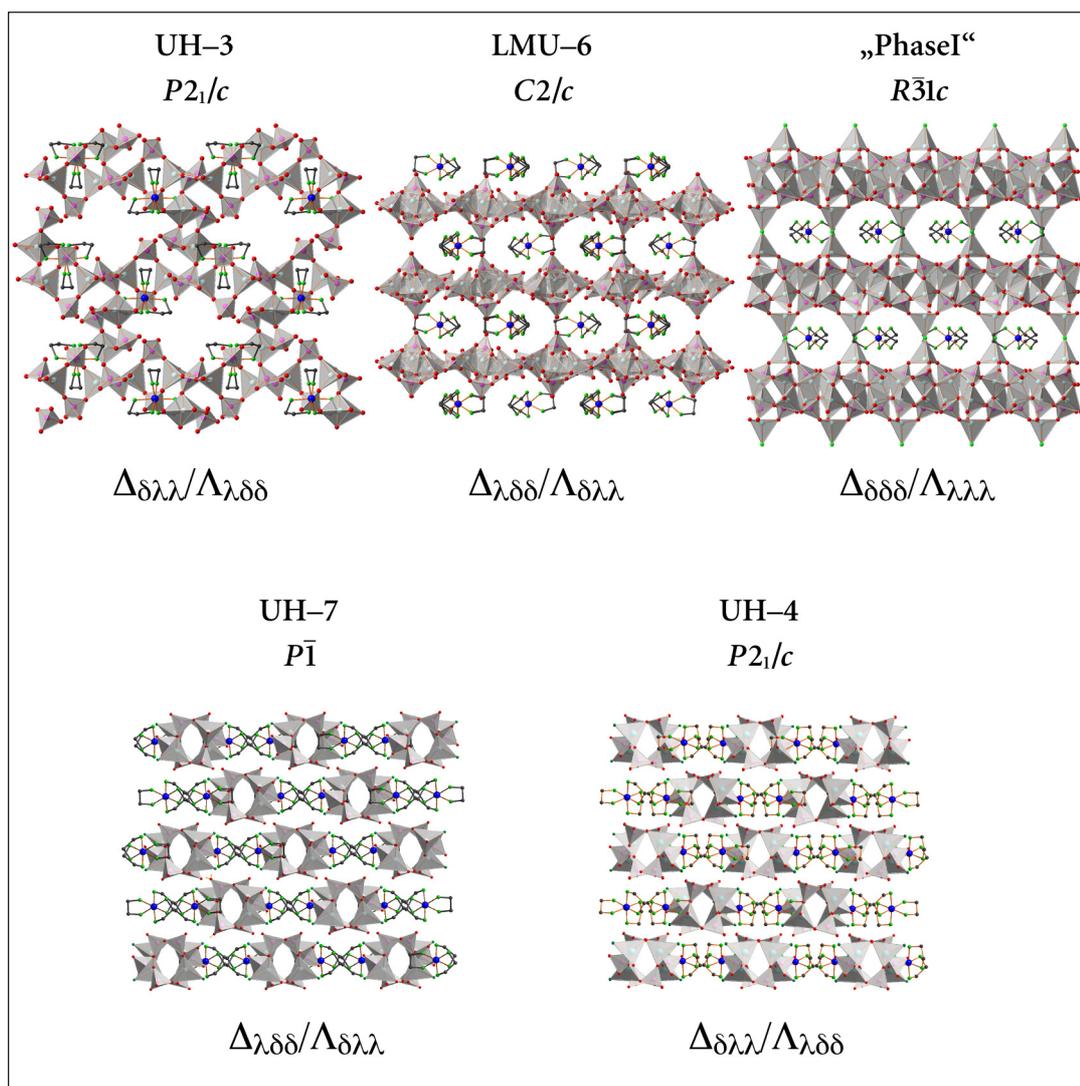


Abbildung 102: Übersicht über die  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Zincophosphate.

Die Strukturen sind jeweils im gleichen Maßstab wiedergegeben. Die Kristallwassermoleküle in UH-3, LMU-6 und „Phase I“ sind der Übersicht halber nicht dargestellt. Unter den Strukturen sind die Konformationen der eingebauten Komplexe angegeben. Bei allen Strukturen wurde jeweils das Racemat des Komplexes eingesetzt.

Umwandlung über die Lösung wurde nur beobachtet, wenn der Komplex zerstört wurde, und das Ethylendiamin als konkurrierender Strukturdirigent in der Lösung auftauchte.

Es fallen bei den Synthesen in aller Regel phasenreine Produkte an (abgesehen von den Phasenumwandlungen bei 150 °C; vergl. Kapitel 4.2). Lediglich in der Synthese von UH-7 wurde eine geringe Menge UH-4 als Nebenprodukt gefunden.

Die SDA-Produkt-Beziehung ist also für ein gegebenes Set von Syntheseparametern eindeutig. Somit dirigieren auch unterschiedliche Konformere des Komplexes immer verschiedene Strukturen. Dagegen können verschiedene Strukturen wie UH-3 und UH-4 mit dem gleichen Konformer hergestellt werden (ungeachtet etwaiger

Verzerrungen der idealen Geometrie). Einerseits scheinen damit die Wirt-Gast-Wechselwirkungen sehr spezifisch zu sein, andererseits scheint eine leichte Änderung der Synthesebedingungen ausreichender Anlass zu sein für die Ausbildung einer anderen Struktur.

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Fall von UH-4 und UH-7, die zwar die gleiche Topologie der Zinkphosphatteilstruktur, jedoch verschiedene Konformere des Komplexes enthalten. Der  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex kann also keinesfalls als echtes Templat bezeichnet werden. Allerdings handelt es sich bei beiden Strukturen um Kettenzincophosphate, die entsprechend flexibel auf Änderungen der Konformation und der Stellung der NH-Wasserstoffatome reagieren können. Wie beschrieben geschieht dies in diesem Fall im Wesentlichen durch das Verschieben der Ketten gegeneinander, was eine unterschiedliche Raumgruppensymmetrie der beiden Strukturen zur Folge hat. In einem dreidimensionalen Netzwerk sind der Anpassung des Wirtgerüsts an unterschiedliche Konformationen des Gastes deutlich engere Grenzen gesetzt. Eine andere Konformation des Komplexes kann daher in einem mehrdimensionalen Netzwerk nur zu einer anderen Topologie führen.

In Kapitel 2.2 wurde der Befund von FREEDMAN et al.<sup>[112]</sup> wiedergegeben, nach dem höhere Konzentration des Gegenanions über Wasserstoffbrückenbindungen mit den NH-Protonen die nach der DFT-Rechnung der Autoren energetisch ungünstigeren Konformere fördern können. Das Chloridsalz kristallisiert interessanterweise in der  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ - bzw.  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Konformation (das gilt auch für das in dieser Arbeit hergestellte Tartrachlorid mit dem  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Konformer). Das ließe sich entsprechend mit den hohen Chloridkonzentrationen, wie sie beim Einengen der Lösung natürlicherweise auftreten, erklären.

In „Phase I“ wird das nach der DFT-Rechnung von FREEDMAN et al. stabilste Konformer eingebaut, was als Hinweis auf die größere thermodynamische Stabilität dieser Phase gewertet werden darf. Die Abfolge der Konformere in den Zincophosphaten UH-3 und UH-7, die aus verdünnter Lösung gewonnen wurden, und denen in UH-4 und LMU-6 aus konzentrierteren Lösungen lässt sich allerdings nicht mit den Ergebnissen von FREEDMAN et al. erklären. Die „Phase I“ fällt möglicherweise aus dieser Reihe heraus, da mit Zinkacetat als Zinkquelle eine viel geringere Chloridkonzentration zu erwarten ist.

Die Frage, welches Konformer letztlich in das Composit eingebaut wird, ist in dieser Form aber vielleicht falsch gestellt, da jeweils die bei den Reaktionsbedingungen am schnellsten kristallisierende Struktur gebildet wird, die dann eines der Konformere aus der Lösung enthält. In der Lösung liegen vermutlich alle Konformere (und deren Enantiomere) vor. Es wurde bereits auf den leichten Wechsel der

Komplexkonformationen hingewiesen, sowie auf die Möglichkeit einer Beeinflussung des Gleichgewichtes durch Solvens oder Gegenanionen. Als Gegenanion mit großem sterischen Einfluss tritt hier das Zinkphosphatgerüst auf. Dieses hat über Wasserstoffbrückenbindungen durchaus die Möglichkeit, den Komplex in der für die jeweilige Struktur oder Kristallisationsvorstufe besten Konformation zu stabilisieren. Dies erinnert stark an die molare Erkennung in biologischen Enzymen. Auch dort beeinflussen sich Wirt und Gast gegenseitig („*induced-fit*“-Modell).

Die Frage muss also eher lauten: warum unterscheidet sich die Keimbildungsgeschwindigkeit der einzelnen Phasen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen so deutlich (so deutlich, dass nahezu keine gemischten Produkte auftreten)?

In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Strukturen jeweils aus einem Zusammenspiel zwischen den Wechselwirkungen des Zinkphosphates mit den NH-Protonen (in Form von Wasserstoffbrückenbindungen) wie auch mit den aliphatischen Bereichen des Strukturdirigenten zu erklären ist. P. M. RODGER und Mitarbeiter<sup>[133]</sup> kamen zu dem gleichen Ergebnis bei der Kraftfeld-Simulation der Wechselwirkungen in GTex-2  $[\text{Co}(1,3\text{-propandiamin})_3][\text{Al}_3(\text{PO}_4)_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[56]</sup> einer den hier vorgestellten Systemen sehr ähnlichen Alumophosphatstruktur. Demnach ist die entsprechende Struktur des GTex-2 nur dann stabilisiert, wenn in der Rechnung sowohl die Wasserstoffbrückenbindungen als auch die van-der-Waals-Wechselwirkungen der aliphatischen Einheiten des Komplexes berücksichtigt werden. Auch in diesem Fall entsteht die Struktur also aus dem *Zusammenspiel* zwischen dem sterisch definierten Raumbedarf und den ebenso definierten Positionen und Raumrichtungen der N–H···O-Brückenbindungen.

Auf die unterschiedlichen sterischen Ansprüche, die sich aus der Stellung der NH-Protonen ergeben, wurde bei der Auswertung der Strukturen besonders eingegangen. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Wirtstruktur in jedem Fall eine sehr gute Passgenauigkeit erreicht. Die Hohlräume des Netzwerkes formen also regelrecht einen Negativabdruck der SDA-Spezies nach. Schon aus diesem Befund wird deutlich, dass das Netzwerk in einem solchen Fall für den Einbau jeder Konformation des Komplexes eine neue Struktur bereitstellen muss.

Um die Ladungsneutralität trotz des negativ geladenen Zinkphosphatnetzwerkes zu wahren, müssen in jedem Falle Kationen in das Composit aufgenommen werden. Im Hopeit wird offensichtlich der  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex eingebaut und durch Kondensation kovalent mit dem Netzwerk verbunden. Die benutzten SDA-Komplexe besitzen zwar eine positive Ladung mehr, sind aber auch deutlich voluminöser. Entsprechend schwieriger – strukturell gesehen – ist der Einbau derselben.

Das Netzwerk bevorzugt deutlich eine alternierende Verknüpfung der Zincat und Phosphattetraeder, was sich mit der daraus resultierenden, gleichmäßigen Ladungsverteilung erklären lässt. Zwar sind Zincophosphate eher in der Lage, Dreiering mit Zn–O–Zn Verknüpfung zu bilden, als dies bei Alumosilicaten oder Alumophosphaten der Fall ist,<sup>[47,134]</sup> doch ist dieser Zustand als energetisch ungünstig zu bewerten. Hieraus ergibt sich wiederum, dass das Verhältnis Zn:P nicht weit von 1:1 abweichen kann. In den hier beschriebenen Strukturen liegt es zwischen 1 $\frac{1}{3}$ :1 („Phase I“) und 1:1 $\frac{2}{3}$  (UH–3). Für einen vierfach in das Netzwerk eingebundenen ZnO $\frac{4}{2}$ -Tetraeder ergibt sich eine Ladung von –2, für die Phosphattetraeder ergibt sich entsprechend +1. Mit den unterschiedlichen Zn:P Verhältnissen reicht die mittlere Ladung, welche rechnerisch auf jeden Netzwerktetraeder kommt, von – $\frac{2}{3}$  bis – $\frac{1}{3}$ . Es ist sicherlich kein Zufall, dass UH–3 die Struktur mit dem höchsten Phosphatanteil und zugleich den größten Fenstern im Netzwerk darstellt.

Das Netzwerk wird von den N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken des Komplexes dirigiert, für die selbstverständlich gilt, dass ein möglichst kurzer Abstand einen maximalen Enthalpiegewinn bedeutet. Gleichzeitig muss Ladungsneutralität und möglichst die alternierende Verknüpfung der Tetraederzentren gewahrt bleiben. Die Hohlräume im Netzwerk können daher nach dem oben beschriebenen Zusammenhang zwischen Tetraederzahl und Ladung des Netzwerkes nicht beliebig groß werden, da dies den Einbau weiterer Tetraeder bedingen würde, was letztlich zu einer Ladungserhöhung führt. Das Netzwerk muss also aus mehreren Gründen der äußeren Form des Komplexes eng folgen: den Positionen der NH-Protonen aufgrund der Enthalpie der N–H $\cdots$ O-Wechselwirkungen, den aliphatischen Bereichen aus Gründen der Ladungsbilanz (lokal wie global), sowie der van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Der Enthalpiegehalt von Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere von gegabelten, ist nur über theoretische Rechnungen zu bestimmen, deren Ergebnisse jedoch nur als relative Richtwerte angesehen werden können.<sup>[104]</sup> Als grobe Richtwerte werden von JEFFREY<sup>[135]</sup> für die mäßig starken N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen mit  $d_{A\cdots D}$  zwischen 2.5 Å und 3.2 Å Dissoziationsenergien von 4 bis 15 kcal/mol entsprechend etwa 17 bis 63 kJ/mol angegeben. Zurückhaltend kann man überschlagsmäßig mit etwa 20 kJ/mol für jedes Wasserstoffatom rechnen (gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen werden als eine einzige gezählt). Das ergibt für jeden Komplex eine Wechselwirkungsenergie von gut 200 kJ/mol, einen Enthalpiebetrag also, der in der Größenordnung von normalen Bindungsenergien liegt. Zur energetischen Stabilisierung der Strukturen tragen zudem die teilweise starken Wasserstoffbrückenbindungen im Zinkphosphatgerüst selbst bei. Auch wenn berücksichtigt werden muss, dass sowohl der Komplex, als auch das kondensierende Zinkphosphatgerüst solvatisiert sind (der Energieinhalt der vorhandenen Bindungen ist nicht der Energiegewinn bei ihrer Bildung), so ist die Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbin-

dungen offenbar dennoch so stark, dass die Struktur zusammenbricht, sobald diese zum Beispiel durch Calcination verloren gehen, was auch durch das Ergebnis der Thermoanalyse bestätigt wird.

Hohlräume, die trotzdem entstehen (bzw. entstehen würden), werden oft mit Kristallwassermolekülen gefüllt. Bei den hier diskutierten Systemen trifft dies auf UH-3, „Phase I“ und LMU-6 zu. In den Strukturen von UH-1<sup>[88]</sup> und LMU-7<sup>[50]</sup> führen oktaedrisch koordinierte  $Zn^{2+}$  bzw.  $K^+$ -Ionen stellenweise zur ‚Aufblähung‘ des Netzwerkes, was wiederum der Anpassung an die Form des Gastes dient. Durch den Einbau von Fremdionen kann auch die Ladungsbilanz beeinflusst werden. Im Falle der „Phase I“ werden Chloridionen verbrückend in das Netzwerk inkorporiert, wodurch dessen negative Ladung sinkt („Phase I“ ist die Phase mit dem höchsten Zink- und dem geringsten Komplexgehalt). Umgekehrt können Unterbrechungen im Netzwerk in Form von P-O<sup>-</sup>-Gruppen die negative Ladung erhöhen.

Vom thermodynamischen Standpunkt her sind für die Bildung einer Compositstruktur nicht allein die frei werdenden Bindungsenthalpien (neben den ionischen Wechselwirkungen vor allen Dingen Wasserstoffbrückenbindungs-Enthalpie), sondern auch der Entropiegewinn durch das Ersetzen der Solvathülle des SDAs (durch das Netzwerk) entscheidend!<sup>[132, 136]</sup> Der Entropiegewinn durch maximale Kondensation des Netzwerkes (Freisetzen der Wassermoleküle) fördert zusätzlich eine möglichst enge Passform. Mit steigender Temperatur wird der entropische Term größer und die Kondensation des Netzwerkes gefördert. Dies erklärt die zunehmende Dichte, Konnektivität und Dimensionalität der Produktphasen mit steigender Temperatur. Damit kann auch erklärt werden, dass das Synthesegemisch für UH-3 zumindest kurzfristig auf 80 °C erhitzt werden muss. Bei einer reinen Raumtemperatursynthese entsteht eines der beiden Kettenzincophosphate UH-4 und UH-7. Wesentliche Schritte der Keimbildung der Raumnetzstruktur von UH-3 laufen offensichtlich nur bei erhöhter Temperatur ab.

Auf der anderen Seite nimmt mit der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu und die Bedeutung des Enthalpieterms ab. Bereits gebildete Bindungen werden leichter wieder hydrolysiert und das System kann (zeitlich) eher die günstigste Passform zwischen Wirt und Gast finden. Dementsprechend tritt Symmetrieübertragung vom Strukturdirigenten auf das Wirtgerüst bislang nur in Phasen auf, die bei erhöhter Temperatur synthetisiert wurden. Es wurde gezeigt, dass die bei Raumtemperatur gebildeten Strukturen UH-4 und UH-7 die zweizählige Symmetrie des Komplexes nicht übernehmen können, sich ihr jedoch sehr weit annähern. Die Übertragung der zweizähligen Drehachse gelingt erst in LMU-6, dessen Kristallisation nicht unter 80 °C erfolgt.

Abbildung 103 zeigt die Distanz-Plots der Komplexe in den bekannten Phasen und gibt die jeweilige Konformation des Strukturdirigenten im Composit an. UH-3 und UH-7 werden jeweils unter besonderen Bedingungen (Ethanolzugabe zur verdünnten Synthelösung) erhalten. Beim Vergleich fällt der Komplex in „Phase I“ sofort aufgrund der kurzen Distanzen auf, die auch bei den CH-Atomen auftreten. Diese kurzen CH-Kontakte gehören zu einer von den Autoren als Kristallwassermolekül interpretierten Lage, die jedoch mit 2.243 Å ungewöhnlich nah (im Bereich mäßig starker Wasserstoffbrückenbindungen) an den CH-Atomen des Komplexes, mit 3.013 Å dagegen vergleichsweise weit von den Sauerstoffatomen des Netzwerkes entfernt liegt. Da es keine bindenden Wechselwirkungen zum Komplex gibt und darüber hinaus die Auslenkungsparameter recht groß sind, ist diese Lage sicherlich nicht korrekt beschrieben. Dennoch scheint sich – auch im Vergleich zwischen UH-3, UH-4 und UH-7 mit LMU-6 – ein Trend zu kürzeren Distanzen bei höheren Temperaturen abzuzeichnen.

Die Stärke und Spezifität der Wirt-Gast Wechselwirkungen ist in allen der vorgestellten Zincophosphatstrukturen vergleichbar. In Abbildung 104 sind die Distanzhistogramme für die Zincophosphate mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex dargestellt. Die

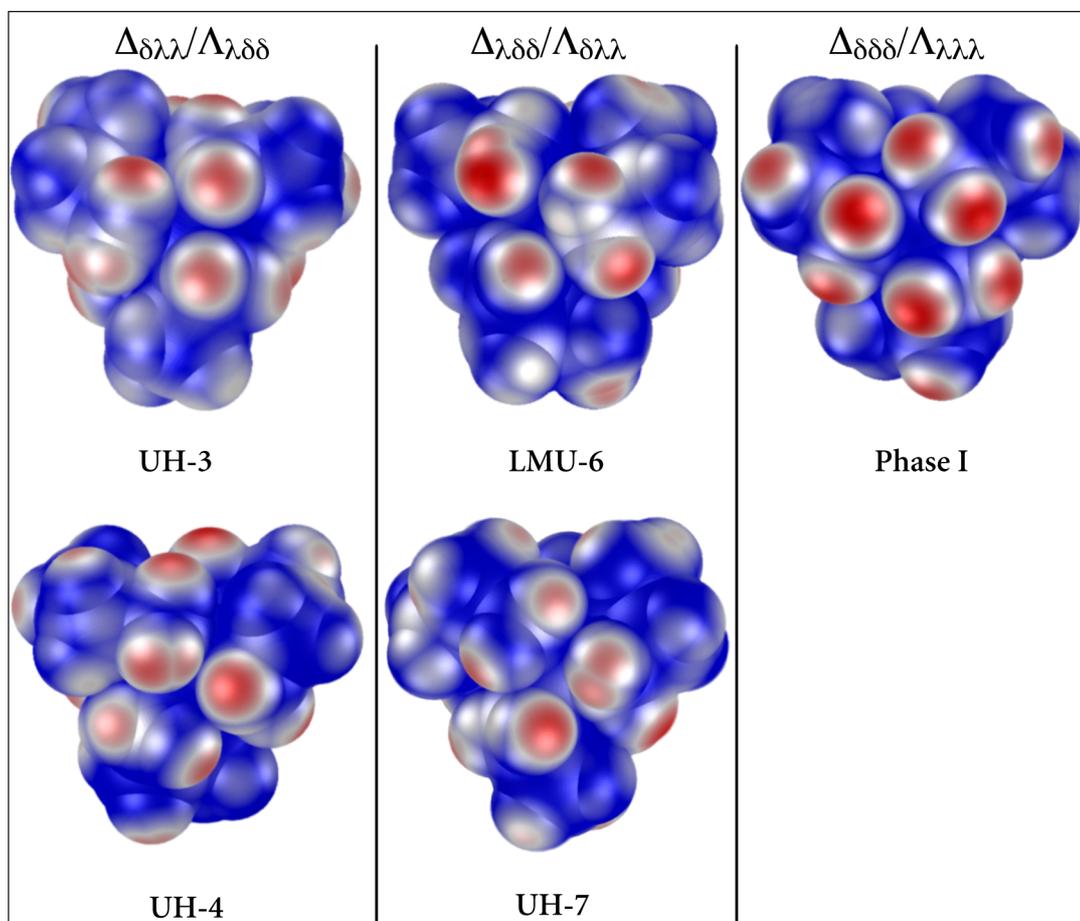


Abbildung 103: Distanzplots für die SDA-Komplexe in den bekannten  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -ZnPOs. Im Spaltentitel ist jeweils das Konformer im Composit angegeben. UH-3, UH-4 und UH-7 werden bei Raumtemperatur erhalten, LMU-6 bei 80 °C und „Phase I“ bei 150 °C.

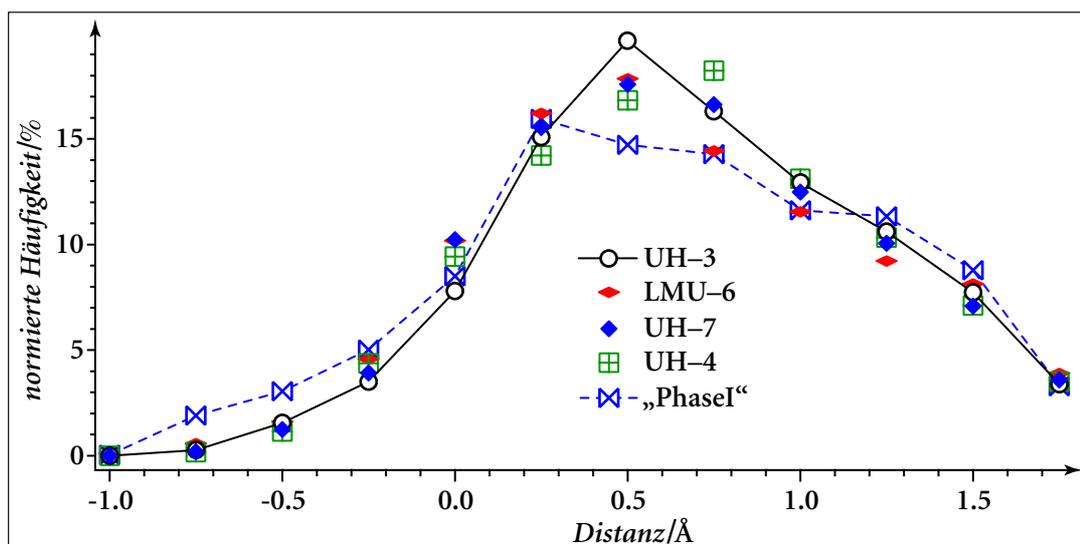


Abbildung 104: Vergleich der Distanzhistogramme verschiedener Zincophosphate. Gezeigt ist das Histogramm über die gesamte van-der-Waals-Oberfläche.

Kurven liegen jeweils übereinander. Das Zincophosphatgerüst passt sich also in allen Strukturen in etwa gleich gut dem Gast an. Die Kurven für UH-3 und die „Phase I“ sind besonders hervorgehoben. Im Vergleich dieser Kurven zeigen sich die größten Unterschiede. Sie bestehen in der Breite der Verteilung (und damit, da sie auf das Integral normiert sind, auch der Höhe des Maximums) sowie der Häufigkeit kurzer Distanzen. Damit bestätigen die Kurven den optischen Eindruck, den man beim Betrachten der Distanzplots in Abb. 103 bereits bekommt: Das Netzwerk kommt dem Komplex in „Phase I“ im Mittel etwas näher. Die Unterschiede sind jedoch nur sehr gering, was auch bei der Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Strukturen deutlich wurde.

Auch für Zincophosphate, die mit anderen Aminkomplexen oder einfachen Aminen bzw. Ammoniumkationen hergestellt werden, liegen die Distanzverteilungen praktisch übereinander. Dies selbstverständlich mit der Einschränkung, dass mit dem NH:CH-Verhältnis die Zahl kurzer Distanzen steigt. Auch dieser Effekt ist aber so gering, dass die Wirt-Gast-Wechselwirkungen als gleich stark angesehen werden müssen. Dies zeigt Abbildung 105, in der die Distanzhistogramme des  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]^{3+}$ -Silicats LMU-2<sup>[60]</sup> und eines Nonasils mit dem  $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Komplex<sup>[50]</sup> exemplarisch den Zincophosphaten UH-3 und UH-4 gegenübergestellt sind. Die Maxima der Histogramme liegen jeweils an gleicher Stelle und die Breite der Verteilungen ist praktisch identisch, die van-der-Waals-Oberfläche der SDA-Komplexe hat also in beiden Systemen jeweils in etwa den gleichen Abstand vom Netzwerk. Auch der NH $\cdots$ O-Abstand ist in diesen Systemen in der gleichen Größenordnung. Dies gilt offensichtlich unabhängig von der Art des SDA und des Wirtgerüsts! Die Wirt-Gast-Wechselwirkungen sind also in allen Systemen prinzipiell identisch. Die Stärke der strukturdirigierenden Wirkung, die Wahrscheinlichkeit der Übertragung

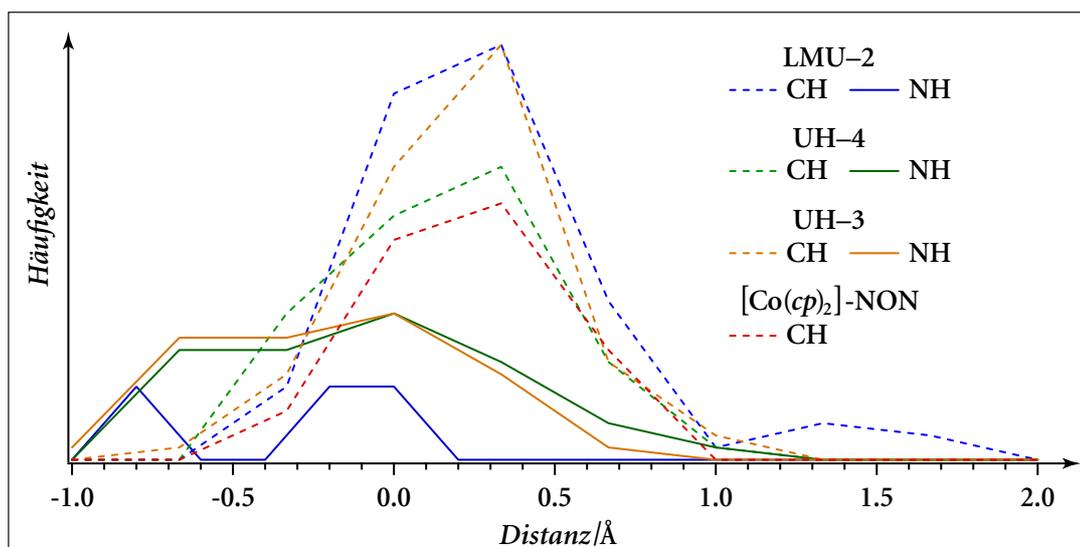


Abbildung 105: Vergleich der Distanzhistogramme für SDA-Komplexe in verschiedenen Wirtssystemen.

bestimmter Merkmale auf das Netzwerk hat also weniger mit der Wahl von Wirt und Gast, als vielmehr mit der Wahl der Synthesebedingungen zu tun. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für die Herstellung von Zeosilen deutlich höhere Temperaturen notwendig sind. Etwa vorhandene spezifische Wechselwirkungen werden bei hohen Temperaturen leichter durch die stärkere thermische Bewegung „verwaschen“. Es kommt daher in Phasen die bei hohen Temperaturen synthetisiert werden, leichter zur Fehlordnung des Gastes.

Dies lässt sich sehr gut am Beispiel des Cyclopentadienyl-Komplexes als SDA im SiO<sub>2</sub>-System erkennen.<sup>[30]</sup> Dieser Komplex besitzt keine N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungskapazität und wirkt im Wesentlichen als durch die van-der-Waals-Oberfläche begrenzter Ladungsträger. Das Netzwerk findet mit der Nonasil-Struktur (NON) auch in diesem Fall eine gute Passform für den Komplex. Interessanterweise entsteht mit dem gleichen [Co(cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplex unter etwas veränderten Synthesebedingungen (namentlich einer geringeren Konzentration von SDA und dem Mineralisator NaOH, sowie einer 40 °C höheren Reaktionstemperatur) die DOH-Struktur, in der keine Symmetrieübertragung mehr stattfindet, sondern der Komplex stark (dynamisch) fehlgeordnet auf der sechszähligen Drehachse des Netzwerkes liegt.

Der Komplex hat  $D_{5d}$ -Symmetrie. Damit hat er, fairerweise, nicht die Möglichkeit zur Übertrag der fünfzähligen Drehachse auf das Netzwerk, eine symmetrieübertragende Wirkung kann jedoch auch im negativen Sinne stattfinden. Beim Einsatz chiraler Komplexe wird letztlich das Fehlen der Spiegelsymmetrie übertragen.<sup>[133]</sup> Im UH-4 und UH-7 kann die Rotationssymmetrie des Komplexes aus sterischen Gründen nicht auf das Netzwerk übertragen werden. Entsprechend kann man die

Bildung der DOH-Struktur mit dem Cyclopentadienyl-Komplex bei höherer Temperatur interpretieren. Die Stärke der Symmetrieübertragenden Wirkung hängt jedoch auch hier von den Synthesebedingungen ab: bei niedrigerer Temperatur entsteht die NON-Struktur, in der es durchaus eine enge Wirt-Gast-Beziehung mit Symmetrieübertragung gibt.

Ebenso findet Symmetrieübertragung im LMU-2 statt. In diesem Fall wird mit dem Co(III)-Triazacyclononan-Komplex ein Aminkomplex als SDA verwendet. Obwohl dieser nur halb so viele NH-Protonen besitzt wie der Ethylendiaminkomplex, liegt der Komplex im Composit (dieses kristallisiert in  $R\bar{3}c$ ) sowohl auf der  $C_3$ -Achse als auch auf dem Inversionszentrum; damit wird die Symmetrie des Komplexes im LMU-2 vollständig auf das Netzwerk übertragen.

Bei Verwendung einfacher Amine im  $SiO_2$ -System oder bei Aluminiumphosphaten entsteht klassischerweise ein großer Hohlraum, in dem das Amin stark fehlgeordnet und nur selten in einer Strukturlösung zu lokalisieren ist. Die Anpassungsfähigkeit der  $SiO_2$ -Netzwerke ist im Allgemeinen deutlich geringer als die der Metallophosphate. Dies lässt sich auf mehrere Ursachen zurückführen, unter anderem auf die geringe Basizität der Sauerstoffatome des Netzwerkes, die daher nicht für stärkere Wasserstoffbrücken zur Verfügung stehen. Das voll kondensierte  $SiO_2$ -Gerüst ist deshalb hydrophob.<sup>[36, 138]</sup> Darüber hinaus besitzt das  $SiO_2$ -Netzwerk keine Ladung. Ein Ladungsausgleich beim Einsatz geladener Strukturdirigenten ist daher nur möglich, wenn Gegenanionen (z. B. Fluorid) ebenfalls eingelagert werden oder durch Unterbrechungen des Netzwerkes (formal entspricht dies der Einlagerung von  $OH^-$ -Ionen). Häufig findet die Ladungskompensation auch an Kristalldefekten statt. Das  $SiO_2$ -Netzwerk zeigt eine starke Neigung zur vollständigen Kondensation, was ein zusätzliches Hindernis beim Einbau geladener SDAs darstellt. Die Tatsache, dass die Wirt-Gast-Wechselwirkungen im LMU-2 dennoch stark genug sind und sogar zur Ausbildung eines unterbrochenen Gerüsts führen, zeugt von der starken strukturdirigierenden Wirkung, die von den NH-Atomen ausgeht.

Der Vorteil, den die Verwendung von Aminkomplexen im Zincophosphatsystem gegenüber dem Einsatz einfacher Amine bietet, ist die Kontrolle über die Symmetrie des Strukturdirigenten, einschließlich der Chiralität. Aminkomplexe, insbesondere von Iridium<sup>[59]</sup> und Cobalt,<sup>[52-57]</sup> sind bereits mehrfach erfolgreich als Strukturdirigenten in Synthesen anderer Metallophosphate benutzt worden, namentlich von Alumophosphaten und Gallophosphaten. Mit LMU-2 konnte HUFNAGEL<sup>[60]</sup> auch eine Hybridstruktur aus dem  $SiO_2$ -System synthetisieren. Dabei berichten alle Autoren von einer sehr guten Anpassung zwischen Wirt und Gast. Tatsächlich ergibt sich für alle diese Systeme eine ähnlich gute Anpassung zwischen Wirt und Gast – nicht nur in Form einer guten Annäherung der äußeren Form des SDAs, sondern oft

auch in Form einer Symmetrieübertragung durch die Wechselwirkungen mit den NH-Protonen.

Ob die Übertragung der Chiralität des eingesetzten Strukturdirektors auch bei UH-5 auftritt, konnte noch nicht geklärt werden. Vieles spricht aber dafür. UH-4 bildet sich bei den gleichen Reaktionsbedingungen spontan, sehr schnell und selbst beim Erhitzen irreversibel. Die Tatsache, dass aus den Ansätzen mit chiralem Strukturdirektor eine andere Phase erhalten wird, als bei Einsatz des Racemates, kann am einfachsten mit der Bildung eines Zincophosphates mit dem chiralen Komplex erklärt werden. Damit wäre mit hoher Wahrscheinlichkeit auch die Zinkphosphat-Wirtstruktur chiral.

Eine extrem starke Tendenz zur Verwachsung der Kristalle bis hin zur Bildung kugelliger Aggregate zeichnet die Textur von UH-5 aus. Die Kristalle scheinen einen hexagonalen Habitus zu zeigen (für solche Kristalle gilt, wie bei der Diskussion der Textur von UH-3 geschrieben wurde, die Beschränkung auf eine stetige Änderung der Ausrichtung nicht; sie müssen daher nicht dem „Satz vom Igel“ folgen und können regelmäßige sphärische Aggregate bilden). Es wurde gezeigt, dass die Verwachsungen bereits im Maßstab weniger Mikrometer zu kugelligen Aggregaten führen. KNIEP und Mitarbeiter<sup>[126-128]</sup> fanden bei der biomimetischen Kristallisation von Fluorapatit Kristalle, die ein sukzessives, fraktales Verwachsungsmuster zeigten, welches über hantelförmige Kristallbüschel zu kugelligen Aggregaten führte. Die Autoren führen dieses Wachstum auf ein elektrisches Feld zurück, welches durch ein permanentes Dipolmoment der Kristalle (eventuell im Zusammenspiel mit anderen Komponenten des Reaktionsgemisches) entsteht. Die Kristalle wachsen demnach annähernd entlang der elektrischen Feldlinien.

Die größeren Aggregate von UH-5 zeigen eine äußere Form, die denen der Fluorapatit-Aggregate von KNIEP und Mitarbeitern sehr ähnelt. Der entsprechende innere Aufbau ist jedoch viel stärker verwachsen. Es konnten auch keine Zwischenstufen gefunden werden, so dass das Verwachsungsmuster, welches zu den Aggregaten von UH-5 führt, nicht mit dem von KNIEP gefundenen verglichen werden kann. Das Verwachsungsmuster muss bereits in sehr frühem Stadium zu kugelförmigen Aggregaten führen (die kleinsten, bereits kugelförmigen Aggregate von UH-5 sind nur 25 µm groß).

Es handelt sich bei allen hier hergestellten Netzwerken um unterbrochene Netze, die im Allgemeinen nicht calcinationsstabil sind.<sup>[137,5]</sup> Es hat sich gezeigt, dass die hier dargestellten Phasen UH-3 und UH-4 auch gegen Röntgenstrahlung nicht stabil sind. Dies ließe sich sicherlich auch auf andere hochenergetische Strahlung übertragen. Eine solche Instabilität ist für anorganisch chemische Verbindungen recht

ungewöhnlich, noch dazu, wenn die Verbindung an sich nicht redox-anfällig ist, der Komplex jedoch offensichtlich durch Reduktion zerstört wird. Noch interessanter wird dieser Effekt durch die Tatsache, dass UH-4 betroffen ist, UH-7 jedoch nicht. Eine genauere Untersuchung dieses Zersetzungsprozesses und der entstehenden Abbauprodukte könnte daher weitere interessante Einblicke in die Wirt-Gast-Wechselwirkungen dieser Strukturen bieten.



# 5 Die Glycolsynthese zur Darstellung mikroporöser Aluminiumphosphate

## 5.1 Stabilisierung kritischer Reaktionsparameter

### 5.1.1 Bestimmung und Untersuchung der kritischen Reaktionsparameter

In Kapitel 2.4 wurden die Probleme bei der Alumophosphatsynthese sowohl im Allgemeinen als auch in Bezug auf die angedachte Verwendung empfindlicher Spezies als Gäste geschildert. Es wurde eine von C. PANZ<sup>[50]</sup> entwickelte Synthesemethode vorgestellt, welche in Ethylenglycol als hochsiedendem Lösungsmittel in einem offenen System arbeitet. Versuche, die Darstellungsmethode zu reproduzieren, scheiterten zunächst. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigte sich daher mit der Reproduktion und Weiterentwicklung dieser Synthesemethode.

Die praktische Vorgehensweise wurde bereits im Experimentellen Teil (Kapitel 3.4) detailliert beschrieben. Da die Glycolmethode an sich wie beschrieben viele Vorteile bietet, war die wichtigste Fragestellung in dieser Arbeit, ob sich die Syntheseprozedur als Standardmethode zur Darstellung größerer Mengen phasenreiner Alumophosphate eignet. Als solche müsste sie nicht nur eine hohe Reproduzierbarkeit besitzen, sondern auch die Kontrolle und Steuerung kritischer Reaktionsparameter erlauben um verschiedene Produkte bei verschiedenen Bedingungen herstellen zu können. Letzteres dürfte bei der Glycolmethode ein besonders kritischer Punkt sein, da es sich um ein offenes Synthesystem handelt. Im Gegensatz zu klassischen Zeotypsynthesen, in denen die Konzentrationen im Reaktionsgemisch genau bekannt sind, sind beispielsweise Dampfdrücke der aus dem offenen System entweichenden Spezies schwierig zu messen. Die Konzentrationen sind daher weitaus schwieriger einzustellen und zu halten. Hier liegt sicherlich das hauptsächliche Problem bei der Reproduktion der Synthese.

Um diese Probleme auszuschalten und die Synthese für die routinemäßige Nutzung zur Verfügung zu stellen, müssen zunächst die kritischen Reaktionsparameter bestimmt werden. Gemeint sind diejenigen Parameter, bei denen eine geringe Änderung bereits merklichen Einfluss auf Produktzusammensetzung, -reinheit oder allgemein auf den Syntheserfolg hat. Dabei dürfen nicht nur die klassischen Reaktionsparameter wie Temperatur, Konzentration, Druck und Zeit untersucht werden. Vielmehr müssen auch ungewöhnliche Reaktionsparameter in Betracht gezogen

werden, da die offene Glycolsynthese in hohem Maße dynamisch ist. So wäre zu prüfen, welchen Einfluss Temperaturschwankungen während der Synthese haben, welche Rolle die Konzentration der Edukte im Reaktionsmedium spielt, und welche Rolle die Zugabegeschwindigkeit oder die Rührgeschwindigkeit spielen. Leider muss sich der Wissenschaftler hier im Wesentlichen auf seine Intuition verlassen, da die Zahl der Parameter, welche eine Rolle spielen könnten, sehr hoch ist.

Das Schema in Abbildung 106 zeigt eine Auswahl von Parametern, für die ein Einfluss auf den Syntheseerfolg angenommen werden kann. Wenn für diese Faktoren geprüft werden soll, inwiefern sie Einfluss nehmen auf den Ausgang der Reaktion, werden für gewöhnlich alle Parameter festgehalten und der interessierende in sinnvollem Maße kontrolliert verändert. Im Falle dieser Synthese ergibt sich jedoch das Problem, dass einige Parameter schwer zu kontrollieren sind und viele miteinander in Zusammenhang stehen. So bestimmt die Geschwindigkeit der Zugabe von Synthesegel zum Reaktionsmedium nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch die Menge des Strukturdirigenten, der sich während der Keimbildung im Glycol befindet, sowie den Anteil, der während der Reaktion mit dem Glycol verdampft und der Reaktion folglich nicht mehr zur Verfügung steht. Die Reaktionstemperatur wird nach oben von der Siedetemperatur des Reaktionsmediums bestimmt, ob sie erreicht und über den gesamten Reaktionsverlauf eingehalten werden kann, ist jedoch von der Heizleistung des Rührers und der Geschwindigkeit der Zugabe des wasserhaltigen Synthesegels abhängig. Die sich verflüchtigenden Anteile an Strukturdirigenter, Isopropanol und Mineralisator wären nur durch aufwändige Apparaturen messbar und praktisch nicht zu beeinflussen (abgesehen von Rückflusskühlung).

Aus den genannten Gründen wurde zunächst versucht, so viele Parameter wie möglich einer Steuerung zugänglich zu machen oder konstant zu halten. Dazu muss bei der Geometrie des Reaktionsgefäßes begonnen werden, die viele Parameter beeinflusst:

- Je größer die Öffnung ist, desto mehr Reaktionsmedium wird verdampfen (das gilt ebenso für alle anderen flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches).
- Je größer die Bodenfläche bzw. die beheizte Fläche ist, desto mehr Energie kann dem System zugeführt werden, desto gleichmäßiger kann die Energie dispergiert werden.
- Je höher das Gefäß ist, desto größer ist der Rückfluss durch die Luftkühlung der Gefäßaußenflächen.
- Je breiter das Gefäß ist, desto geringer ist die Höhe des Flüssigkeitsspiegels. Ein zu geringer Flüssigkeitsstand kann die

Temperaturmessung ungenau machen; durch das Rühren des Mediums kann die Bodenfläche des Gefäßes freigelegt werden.

Da die evaporierten Anteile nur schwer zu bestimmen sind, wurde darauf verzichtet, ihren Einfluss nachzuweisen. Stattdessen sollte ein hohes Gefäß mit möglichst kleiner Öffnung gewählt werden (der Wasseranteil des Synthesegels soll nach wie vor aus der Lösung entweichen können). Auch der Einfluss der Umgebungstemperatur muss berücksichtigt werden, da sie direkten Einfluss auf die Evaporation des Reaktionsmediums und seiner flüchtigen Bestandteile hat. Da hohe Siedepunkte vorliegen, wirkt die geringere Temperatur der Wand des Reaktionsgefäßes sehr effektiv; die Kühlwirkung hängt wiederum ab von der Umgebungstemperatur.

In den ersten Versuchen wurde beobachtet, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches stark absinkt, wenn ein Tropfen des Eduktgemisches zugegeben wurde (um zeitweise bis zu 20 K). Hier spielt neben der Verdampfungsenthalpie der zugeführten Wassermenge auch die Heizleistung bzw. der Wärmeübertrag vom Heizrührer eine Rolle, da die entzogene Wärme nicht schnell genug nachgeliefert werden kann. Ein normaler Erlenmeyerkolben hat nur wenig Kontakt mit einer Heizplatte. Die Verwendung von Brennern, die sich jeder Geometrie anpassen würden, verbietet sich aufgrund der großen Mengen verdampfenden organischen Lösungsmittels von selbst.

Die Reaktionszeit der ersten zugegebenen Mengen ist eine deutlich längere, als diejenige der letzten. Die Reaktionszeit ist also sehr inhomogen. Dies ist sicherlich eine charakteristische Eigenschaft dieser Synthese und kann daher kaum geändert

<b>Reaktionsparameter</b>	→	<b>mögliche Fehlerquellen bei der Reproduktion</b>
Reaktionstemperatur	→	inhomogenes Temperaturprofil im Reaktionsgefäß
Konzentration des SDA	↘	im Synthesegel im Glycol, abhängig von Glycolvolumen, und Dampfdruck des SDA
Volumen des Glycols	→	Verdampfen während der Synthese
Reaktionsdauer	→	Abhängig von Zugabegeschwindigkeit und Heizleistung des Heizrührers
Geometrie des Reaktionsgefäßes	→	Öffnung, Bodenfläche
Alterungszeit des Synthesegels	→	Dauer; offen oder geschlossen (Verdampfen des entstehenden Isopropanols)
Konzentration des Mineralisators	→	eventuell Verdampfen des Ammoniumfluorides

Abbildung 106: Reaktionsparameter bei der offenen  $\text{AlPO}_4$ -5-Synthese.

werden. Allerdings hängt die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Zugabegeschwindigkeit ab. Diese wiederum kann nicht beliebig hoch gewählt werden, da die zugeführte Heizleistung begrenzt ist. Sehr wichtig ist daher die Entkoppelung von Temperatur, Heizleistung und Zugabegeschwindigkeit. Die Gesamtreaktionszeit kann durch anschließendes Tempern beliebig verlängert werden. Eine Verkürzung der Reaktionszeit kann abgesehen von der Steigerung der Heizleistung (bei gleicher Reaktionstemperatur) durch eine Volumenverringerung von Reaktionsmedium und Eduktgemisch erreicht werden.

### 5.1.2 Aufbau eines Systems mit stabilen Reaktionsparametern

Als Reaktionsgefäß wurde ein 100-mL-Erlenmeyerkolben mit schmalem Hals gewählt. Mit einer kleinen Öffnung und einer großen Bodenfläche (Kontakt zum Heizmedium) ist dies die optimale Geometrie für ein Reaktionsgefäß in der offenen Synthese. Der Erlenmeyerkolben wurde stets wiederverwendet, nach den Synthesen jedoch mit einer halbkonzentrierten Natronlauge ausgewaschen, um zu vermeiden, dass eventuell vorhandene Kristallkeime die Reaktion beeinflussen. Da im Verlauf der Untersuchungen keine leichtere Kristallisation von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass das Gefäß nach dieser Behandlung frei von Kristallisationskeimen ist.

Da kein geeigneteres Reaktionsgefäß (denkbar wäre die Verwendung von Teflon ausgekleideten Stahlgeräten, wie sie auch als Autoklaven eingesetzt werden) zur Verfügung stand, wurde als Heizmedium schließlich ein Metallbad gewählt. Dieses hat neben einer optimalen Kontaktfläche zum Reaktionsgefäß eine hervorragende Wärmeübertragung und darüber hinaus als Metall eine sehr hohe Wärmekapazität, so dass die erforderliche Energie sofort zur Verfügung steht und mit ausreichender Heizleistung in das Reaktionsmedium zugeführt werden kann. Bei ersten Versuchen mit dem Metallbad blieben die Änderungen der Reaktionstemperatur bei Zutropfen von Eduktgemisch auf weniger als ein Kelvin beschränkt. Um den Einfluss der Umgebungstemperatur zu minimieren, wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie umwickelt (ausgenommen die beheizte Fläche).

Außerdem erfüllt die Verwendung eines Metallbades eine der Hauptforderungen aus den vorangegangenen Überlegungen, nämlich die Entkoppelung von Heizleistung und Reaktionstemperatur. Da die Energie gleichmäßig durch die Außenfläche des Reaktionsgefäßes zugeführt wird, kann die Heizleistung problemlos so eingeregelt werden, dass bei der gewünschten Zugabegeschwindigkeit die gewünschte Temperatur beibehalten wird. Um die Einregelung nicht erst bei Zugabe des Reaktionsgemisches vornehmen zu müssen, können die Einstellungen zunächst mit einer

entsprechenden Menge von Wasser oder einer dem Eduktgemisch entsprechenden Lösung getestet werden. Eine elektronische Regelung der Heizung wäre sicherlich eine sinnvolle Ergänzung dieses Aufbaus.

Während im Originalverfahren die Zugabe des Eduktgemisches bei voller Heizleistung des Rührers von Hand mit der Pasteurpipette erfolgte, wurde nun ein Spritzenautomat verwendet, um eine genaue Dosierung des Eduktgemisches zu ermöglichen. Aufgrund der geringen Reibung wurde eine geschliffene Glasspritze verwendet und über einen Siliconschlauch, an dessen Ende sich eine ausgezogene Glaskanüle aufstecken ließ, das Synthesegel in das Reaktionsmedium getropft. Das Synthesegel setzt sich – besonders dann, wenn es nicht über Nacht gealtert ist – im Lauf der Zeit ab. Um das zu verhindern, sollte es unbedingt altern. Offensichtlich verringert sich während der Alterungszeit der Anteil an größeren Aggregaten im Synthesegel. Auf den Erfolg der Synthese hat die Alterung indess nur geringen Einfluss. Ein sofort eingesetztes Synthesegel kann allerdings zu einem inhomogenen Produkt mit zum Beispiel amorphen Bestandteilen führen. Von Zeit zu Zeit wird die Spritze um 180° gedreht, um das Absetzen zu erschweren. Da an der Kanüle über dem Reaktionsgefäß verdampftes Glycol kondensiert, muss die Fließgeschwindigkeit in diesem Teil der Kanüle groß genug sein, um ein Sieden in der Kanüle zu verhindern. Dies kann mit einem entsprechend kleinen Durchmesser erreicht werden.

Der benutzte Aufbau ist bereits in Kapitel 3.3 vorgestellt worden und soll hier nicht noch einmal wiederholt werden. Mit der gewählten Methode lassen sich die Parameter Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Zugabegeschwindigkeit vorgeben und in engen Grenzen konstant halten. Die Konstanz der genannten Parameter zieht darüber hinaus auch eine erhöhte Stabilität davon abhängiger Reaktionsparameter nach sich, beispielsweise den Anteilen, welche durch Verdampfen verloren gehen können. Erst durch diese reproduzierbaren Bedingungen kommen die Vorteile einer offenen Synthese zum Tragen. Mit diesem System kann nun der Einfluss der genannten und weiterer Reaktionsparameter überprüft werden.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass das offene System es ermöglicht, die Temperatur des Synthesegemisches direkt zu kontrollieren. In Autoklavensynthesen ist dies in der Regel nicht möglich. Hier wird stattdessen die Temperatur des Umluftofens gemessen. Damit gehen Informationen über eine inhomogene Temperaturverteilung selbstverständlich verloren.

## 5.2 Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Produkte der Synthese

Die Temperatur ist, wie im vorigen Kapitel angemerkt, einer der kritischsten Reaktionsparameter. Mit der Stabilisierung dieses Parameters kann eine systematische Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Erfolg der Synthese sowie auf Eigenschaften der Produkte erfolgen. Abbildung 107 zeigt die Ergebnisse einer Studie zum Einfluss der Synthesetemperatur. In dieser Versuchsreihe wurden Ansätze nach der Vorschrift in Kapitel 3.4.2 mit 1.4 eq Tripropylamin (bezogen auf eingesetztes Aluminiumisopropylat ( $\text{Al}(\text{isoprop})_3$ ) als SDA bei den angegebenen Temperaturen in ein Glycol/Wasser-Gemisch gegeben. Es stellt sich heraus, dass die günstigste Synthesetemperatur bei 160 °C liegt. Oberhalb von 170 °C finden sich bereits größere Mengen einer unbekanntenen Nebenphase. Unterhalb von 140 °C bleibt das Produkt amorph.

In Abbildung 108 sind die Ausbeuten der in Abb. 107 dargestellten Synthesen wiedergegeben. Interessanterweise ergibt sich für die nach Abb. 107 günstigste Synthesetemperatur ein Ausbeuteminimum. Die Reaktionsgeschwindigkeit (sie

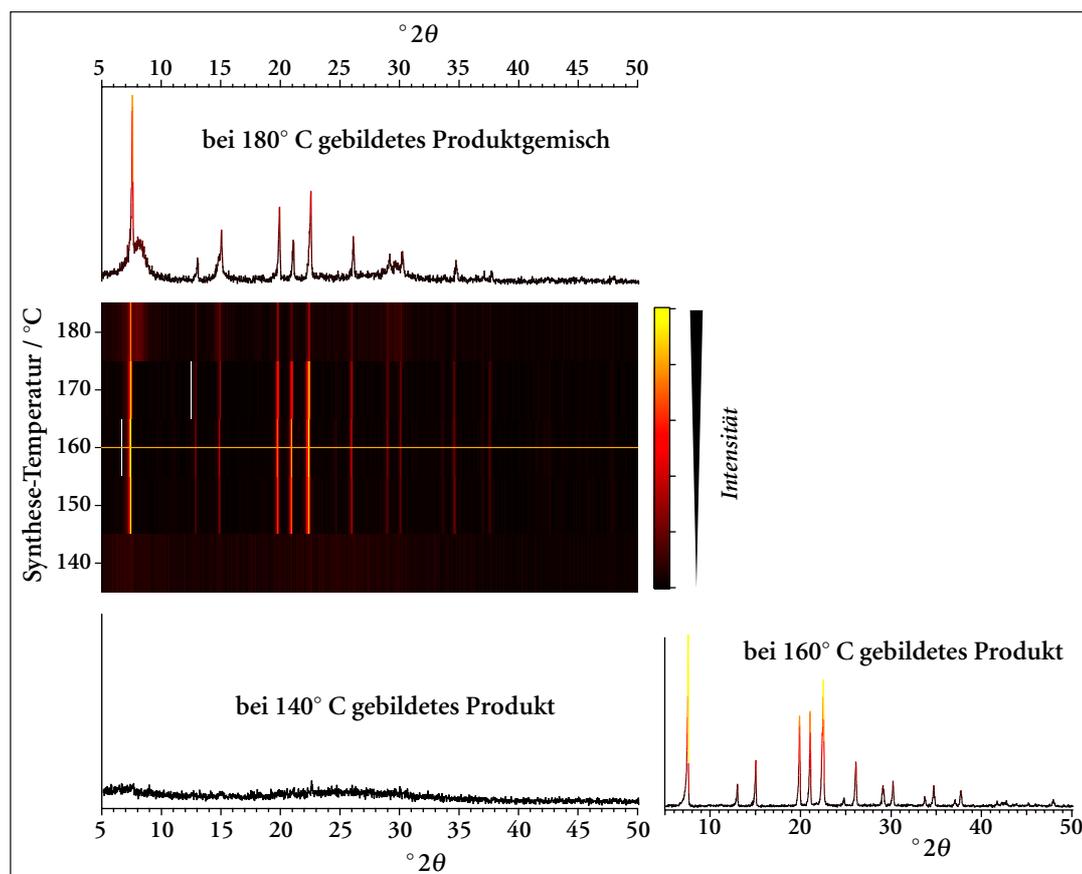


Abbildung 107: Einfluss der Synthesetemperatur auf die Produkte der Glycolsynthese. In der zweidimensionalen Darstellung sind die absoluten Intensitäten der Diffraktogramme wiedergegeben; gelb steht für hohe Intensität, schwarz für niedrige. Die Farbskala der dargestellten Diffraktogramme entspricht derjenigen in der 2D-Darstellung. Das Diffraktogramm des Produktes bei 160 °C entspricht dem des reinen  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

entspricht hier nach einer Induktionszeit zur Keimbildung im Wesentlichen der Kristallisationsgeschwindigkeit) nimmt mit der Synthesetemperatur zu. Damit wird der Anstieg der Ausbeute bei niedrigen Temperaturen verständlich, denn ein größerer Anteil des amorphen Gels gelangt in das Produkt. Ansätze aus dem unteren Temperaturbereich sind auch auffallend schlechter zu filtrieren, da sie die Poren des Filters zusetzen (dieser Umstand tut sicherlich ein Übriges, die „Ausbeute“ zu erhöhen, da auch lösliche Bestandteile im Produkt verbleiben können). Bei

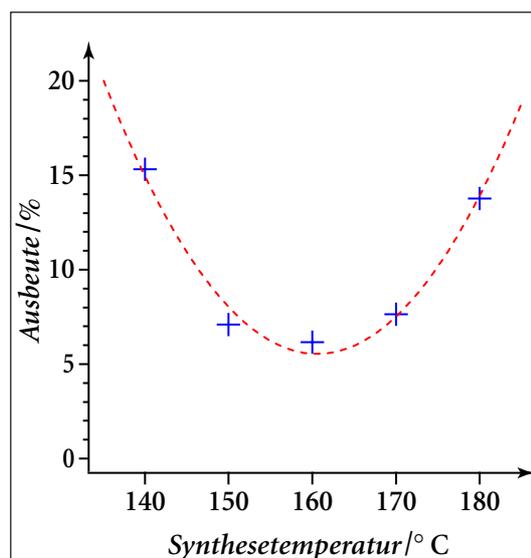


Abbildung 108: Einfluss der Synthesetemperatur auf die Ausbeute der Glycolsynthese.

höheren Temperaturen entsteht zunehmend eine unbekannte Phase, die in diesem Bereich zusätzlich zum gewünschten Produkt anfällt und mit diesem abfiltriert wird.

Im Vergleich mit einer Autoklavensynthese sind zwei Unterschiede besonders entscheidend: die erhöhte Dynamik der Suspension durch das Sieden des Lösungsmittel-Wasser-Gemisches (sie führt beispielsweise dazu, dass nur wenige Mikrometer große Kristalle – also Pulver – entstehen), sowie das Verdampfen sowohl des Lösungsmittels als auch anderer flüchtiger Komponenten, insbesondere des Strukturdirektors. Während das Entweichen des Wassers aus dem Synthesegemisch durchaus gewollt sein kann, kann die Verflüchtigung des Strukturdirektors ein ernstes Problem darstellen. Es sollte deshalb geprüft werden, inwiefern die Synthese auf die Menge des SDAs empfindlich reagiert.

Da Triethylamin leichter flüchtig ist als Tripropylamin, reagiert die offene Synthese mit Triethylamin als SDA sicherlich empfindlicher. Es wurden daher mit dem Triethylamin als Strukturdirektor exemplarische Ansätze in einem Synthesefeld aus Synthesetemperatur und SDA-Menge durchgeführt. Es wurde mit 0.9-1.1 eq der untere Bereich der SDA-Konzentrationen bearbeitet. Zum Einen, weil das System in diesem Bereich besonders kritisch auf den Verlust weiteren Strukturdirektors reagieren dürfte. Zum Anderen ist der Strukturdirektor die teuerste Chemikalie in den Ansätzen und die Verringerung der SDA-Menge insofern wirtschaftlich geboten. Die Reaktionszeit betrug jeweils etwa zwanzig Minuten. Die Reaktion wurde nach beendeter Zugabe abgebrochen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 109 grafisch zusammengefasst.

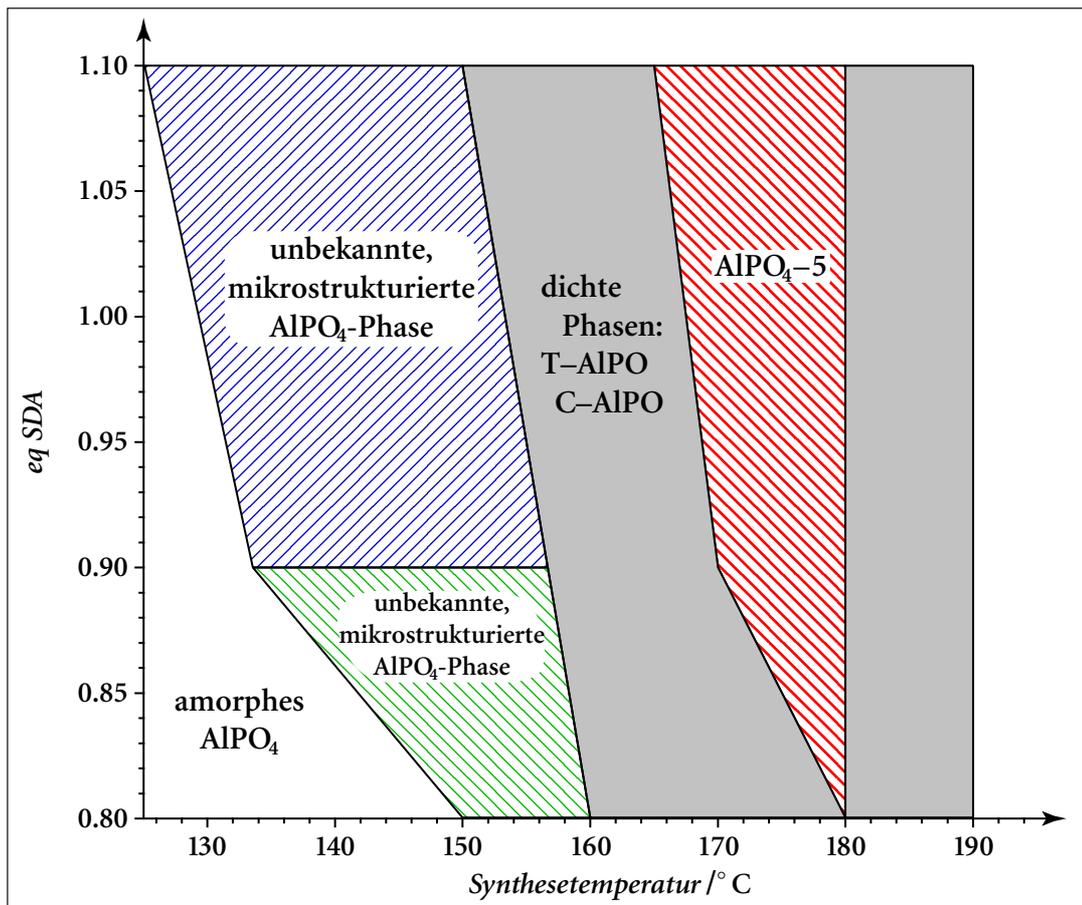


Abbildung 109: Synthesefeld für Al-P-O-Phasen aus der Glycolsynthese.

Es wurde Triethylamin als SDA verwendet. Die Grenzen zwischen den hier dargestellten Bereichen sind fließend. In reiner Form wird nur  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  erhalten. Dazu muss ein Ansatz in der Mitte des hier ausgewiesenen Synthesebereiches gewählt werden.

In vielen Ansätzen wurden Produktgemische erhalten. In diesen Fällen wurde das Verhältnis der Phasen zueinander aus den Intensitäten im Diffraktogramm abgeschätzt und dies in der Grenzziehung der Synthesefelder berücksichtigt.

Der  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  kristallisiert von den im Synthesefeld vorkommenden Phasen am besten, was sich an den ausgesprochen schmalen Reflexen zeigt. Damit dürften die Kristalle, auch wenn sie sehr klein sind, gut ausgebildet sein.

Das Synthesefeld des  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  wird begrenzt von Bereichen, in denen es zur Ausbildung dichter Phasen kommt. Abbildung 110 zeigt die Diffraktogramme dieser Phasen. Die Phase, die im oberen Diffraktogramm dargestellt ist, wurde auch von M. WARK et al. als Nebenprodukt bei hohen Temperaturen in einer Mikrowellensynthese erhalten und von diesen als das Aluminiumphosphat-Analogon zu Tridymit identifiziert ( $\text{T-AlPO}_4$ ).<sup>[65,139]</sup> Daneben wird – zumeist im Gemisch mit der Tridymitphase auch ein Aluminiumphosphat mit Cristobalit-Struktur<sup>[140]</sup> ( $\text{C-AlPO}_4$ ) gefunden, wie das untere Diffraktogramm zeigt. Meist fallen beide Phasen zusammen und mit jeweils sehr breiten Reflexen an.

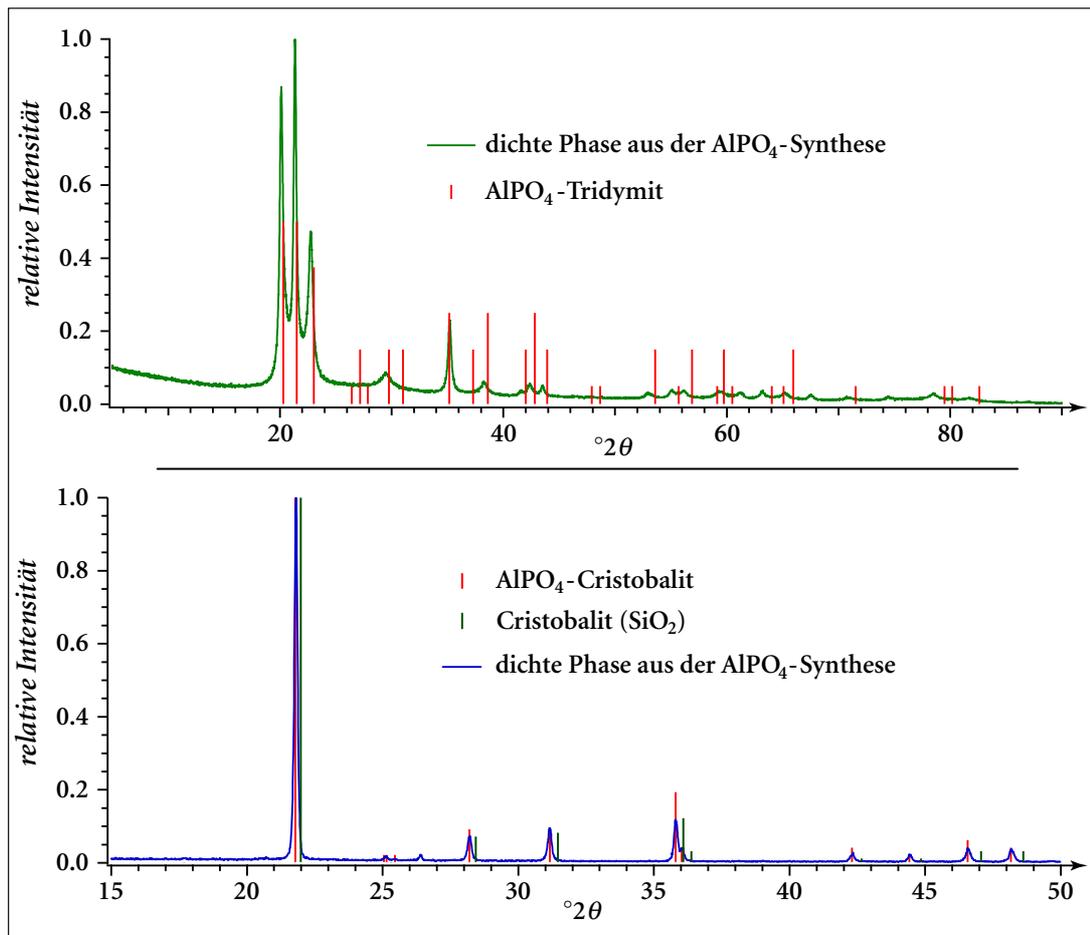


Abbildung 110: Diffraktogramme der dichten Phasen aus der Glycolsynthese.

Das obige Produkt wurde bei 185-195 °C in der Glycolsynthese erhalten, das im unteren Diffraktogramm bei 180 °C in drei Tagen im Autoklaven. Die Ansätze enthielten jeweils 2.7 eq Tripropylamin.

Bei niedrigen Temperaturen werden mit Triethylamin in diesem Konzentrationsbereich des Strukturleiters Phasen erhalten, die sehr breite Reflexe aufweisen, jedoch nicht weiter identifiziert werden konnten. Möglicherweise handelt es sich um noch unbekannte Strukturen. Abbildung 111 zeigt die Diffraktogramme dieser Phasen. Auch sie fallen in der Regel als Gemisch an. Mit Halbwertsbreiten von etwa  $1^\circ 2\theta$  für den ersten Reflex (was etwa 1.75 Å im Netzebenenabstand entspricht) sind diese Phasen ähnlich schlecht strukturiert, wie die mesoporösen MCM-Materialien. Entsprechend muss davon ausgegangen werden, dass hier in der Nahordnung amorphes Material auf mittlerer Längenskala strukturiert ist. Dafür spricht auch eine große Variationsbreite in den  $d$ -Werten der Reflexe, welche zwischen den Produkten aus unterschiedlichen Ansätzen gefunden wird. Möglicherweise stellen sie nicht vollständig kondensierte kinetische Vorstufen der dichten  $\text{AlPO}_4$ -Phasen dar.

Das hier vorgestellte Synthesefeld wurde nur mit 33 Ansätzen charakterisiert und stellt insofern nur eine grobe Annäherung dar, zumal die Grenzen fließend sind und über sehr breite Bereiche gemischte Produkte auftreten. Die grundlegenden Tendenzen werden jedoch deutlich. Bei der Betrachtung des Synthesefeldes fällt auf,

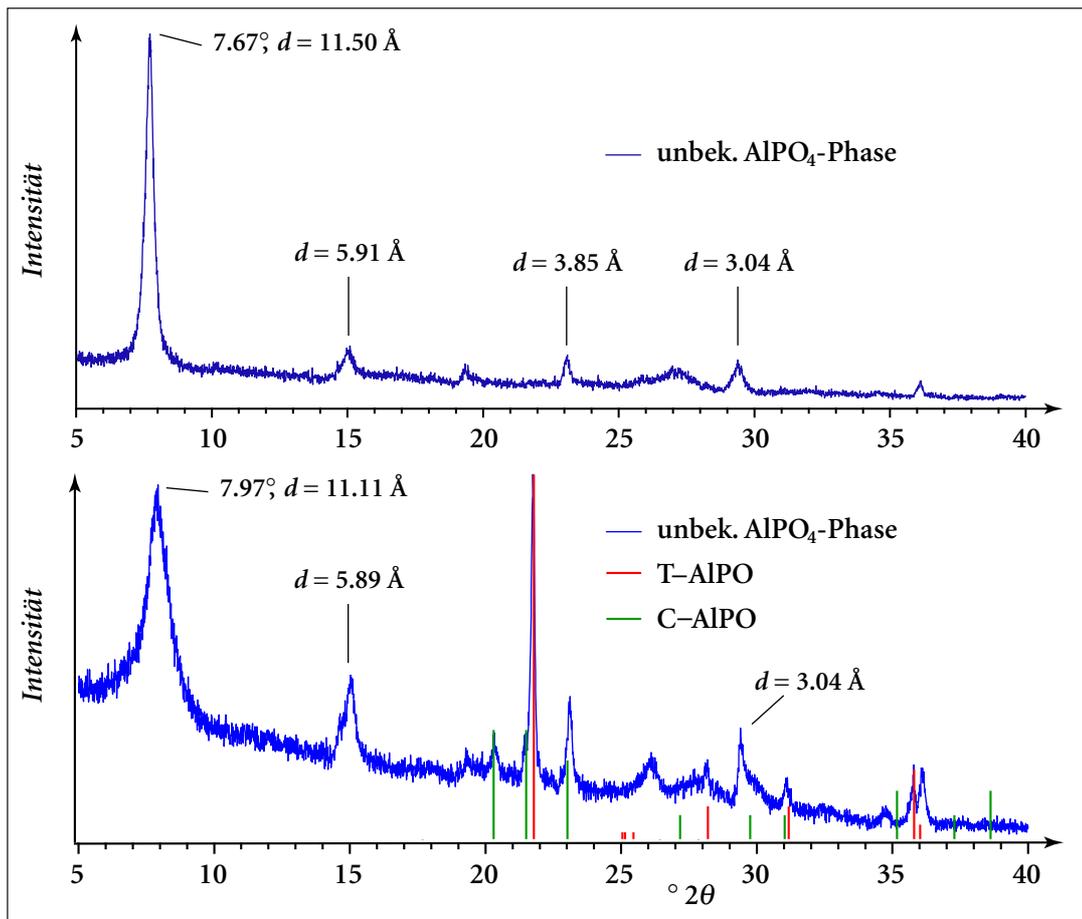


Abbildung 111: Diffraktogramme der bei niedrigen Temperaturen entstehenden Phasen. Beide Phasen sind sich offensichtlich sehr ähnlich und fallen meist gemeinsam an. Die unten wiedergegebene Phase mit höherem  $d$ -Wert wurde nicht in reiner Form erhalten.

dass die Grenzen im Wesentlichen senkrecht verlaufen. Das System reagiert also auf eine Änderung der Temperatur wesentlich empfindlicher als auf eine Änderung der SDA-Konzentration. Bei geringerer SDA-Konzentration sollte bei höherer Temperatur gearbeitet werden (höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und damit kürzere Kristallisationszeiten), was mit den Ergebnissen von Huo und Xu<sup>[85]</sup> konform ist.

Die Produktmorphologie wird ebenfalls von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Die Reaktionstemperatur und -dauer werden hier zunächst sicherlich die mittlere Kristallgröße beeinflussen. Abbildung 112 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Produkten, die bei verschiedenen Temperaturen mit Tripropylamin als SDA hergestellt wurden. Die Bilder in der linken Spalte zeigen, dass mit steigender Reaktionstemperatur (in Abb. 112 von oben nach unten) die Größe der Kristalle zunimmt. Bei 140 °C (Abb. 112 oben links) liegen wenige Mikrometer große Kristalle in großen Mengen röntgenamorphem Material vor. Zwischen den länglichen Kristallen, sind auf dieser Aufnahme auch sternförmig verwachsene, noch kleinere Kristalle zu erkennen. Das Diffraktogramm dieser Probe weist noch keine kristallinen Bestandteile aus, was zeigt, dass ihre Menge gegenüber dem amorphen

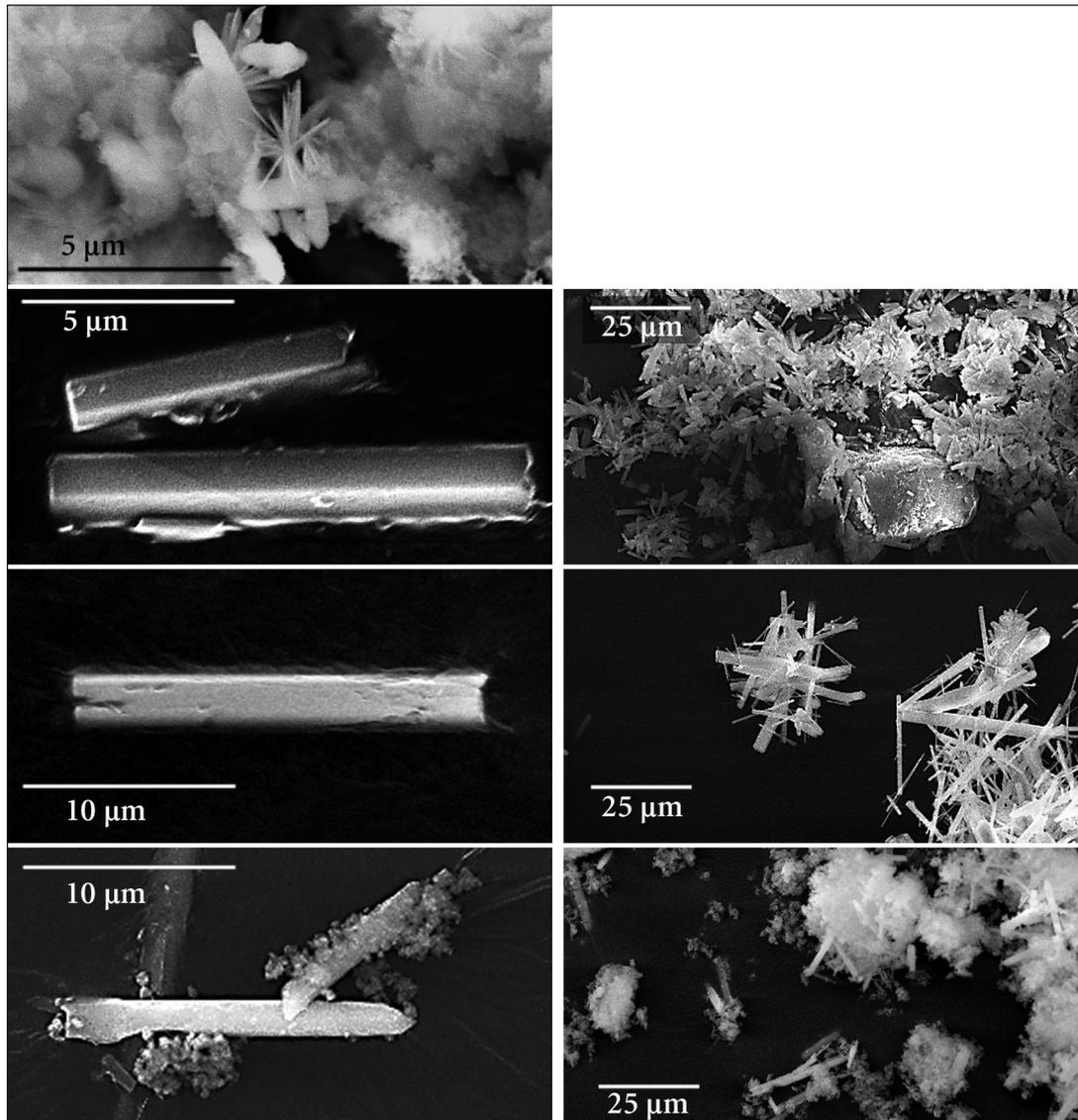


Abbildung 112: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{AlPO}_4$ -Produkten aus der Glycolsynthese bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. Reaktionstemperaturen: von oben nach unten: 140 °C, 150 °C, 160 °C und 180 °C. Rechts ist jeweils ein repräsentatives Bild der Probe, links ausgewählte Kristalle im Vergleich.

Anteil veranschwindend gering ist. Die Kristallisation hat jedoch begonnen, daher sollte eine längere Reaktionszeit zu einem kristallinen Produkt führen. Dies konnte auch im Experiment bestätigt werden (siehe unten).

Abbildung 113 zeigt ein rasterelektronenmikroskopisches Bild einer Probe, die ebenfalls bei 140 °C mit Tripropylamin als SDA hergestellt wurde. Dieser Ansatz wurde jedoch nach der Zugabe (ca. 20 min.) im Umluftofen (ungerührt) noch 30 min. auf Reaktionstemperatur gehalten. Im nach beendeter Eduktzugabe abgebrochenen Ansatz (Abb. 112 oben links) ist eine beginnende Kristallisation erkennbar. Diese schreitet wie zu erwarten bei längerer Reaktionszeit fort und führt zu sehr kleinen  $\text{AlPO}_4$ -5-Kristallen. Das Produkt ist allerdings verunreinigt mit einer der bereits bei der Behandlung des Synthesefeldes beschriebenen mikrostrukturierten Aluminium-

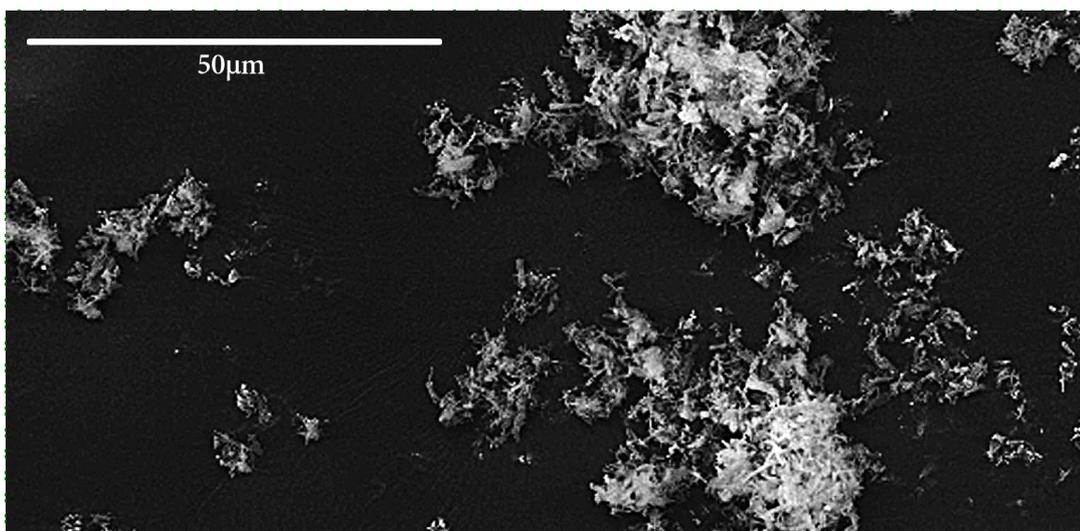


Abbildung 113: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines bei 140 °C in längerer Reaktionszeit hergestellten Produktes. Der Ansatz wurde nach der Eduktzugabe ca. 30 min im Umluftofen auf 140 °C gehalten.

phosphatphasen (der Phase mit geringerem  $d$ -Wert). Eine schlecht ausgebildete, mikrostrukturierte Phase wird bei den gleichen Bedingungen auch mit Triethylamin erwartet (siehe Abb. 109).

In der rechten Spalte von Abb. 112 sind die Ansätze in geringerer Vergrößerung gezeigt um eine Aussage zur Homogenität der Produkte zu ermöglichen. Es ist zu sehen, dass wenige größere Brocken von amorphem Material auch im Produkt bei 150 °C () vorhanden sind. In dieser Probe liegen aber in der Masse schon sehr gut ausgebildete Kristalle von  $\text{AlPO}_4-5$  vor, die im Elektronenmikroskop die typischen hexagonale Stäbchentextur zeigen. Bei 160 °C (Abb. 112, rechts mitte) liegt schließlich ein reines Produkt vor, die Kristalle sind 10-20  $\mu\text{m}$  lang und teilweise sehr dünn. Man beachte hier die geringere Vergrößerung des unteren Bildes dieser Spalte; der gezeigte Kristall ist beinahe 20  $\mu\text{m}$  lang und damit doppelt so lang wie die Kristalle des Ansatzes bei 150 °C. Das entspricht einer Volumenzunahme auf etwa das achtfache – durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur um zehn Kelvin! Das lässt sich nur dadurch erklären, dass die Keimbildung das eigentliche Hemmnis darstellt. Das Kristallwachstum selbst ist dagegen extrem schnell. Der Zeitpunkt der Keimbildung bestimmt dann in einer Synthese mit bestimmter Synthesedauer die Kristallgröße. Diese Keimbildung ist also offensichtlich in erheblichem Maße temperaturabhängig.

Interessanterweise weisen die größeren Kristalle dieses Ansatzes teilweise Löcher auf. Hierbei kann es sich jedoch auch um Artefakte aus der Bedampfung für die Elektronenmikroskopie handeln. Die Goldschicht war in diesem Falle leider besonders dick geraten. Hinzu kommt, dass größere Kristalle eher Schäden durch mechanische Beanspruchungen bei der Synthese oder der Probenpräparation erleiden, als kleinere Kristalle.

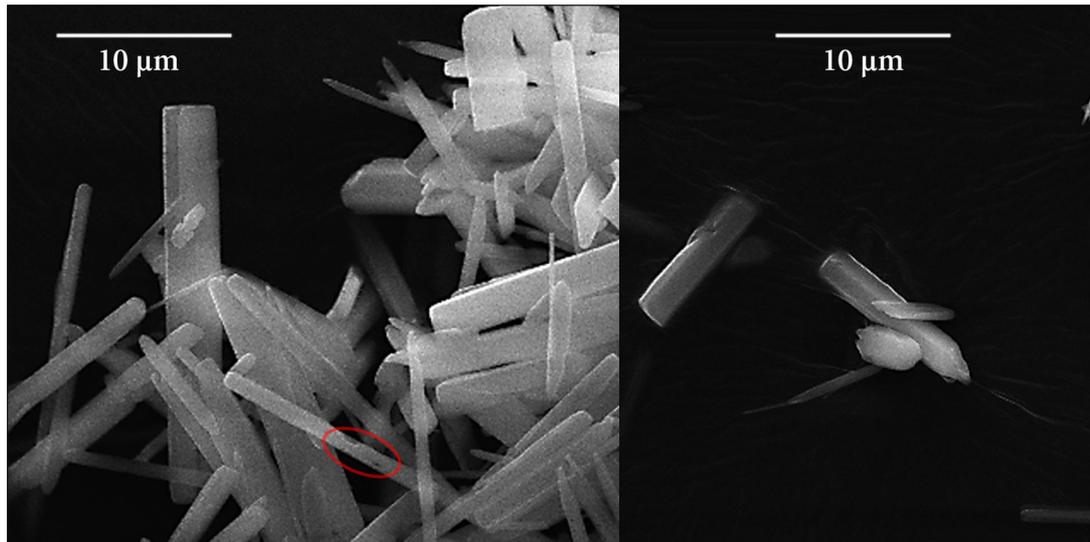


Abbildung 114: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Ansatzes bei 170 °C. Größere Kristalle weisen bisweilen zehntel Mikrometer große Löcher auf (links rot markiert).

Stärker vergrößerte Aufnahmen von Kristallen eines Ansatzes, der bei 170 °C synthetisiert wurde, sind in Abbildung 114 wiedergegeben. Die Produkte der Ansätze bei 160 °C und 170 °C sehen sich sehr ähnlich. In beiden Fällen sind sehr gut ausgebildete nadelförmige Kristalle mit hexagonalem Querschnitt zu sehen. Die Kristalle sind jeweils um 20 µm lang. Während die Länge der Nadeln in etwa gleich verteilt ist, variieren aber die Durchmesser sehr stark.

Die dünnsten Kristalle in Abbildung 114 haben einen Durchmesser von weniger als 0,5 µm, bei einer Länge von bis zu 10 µm, während die dicksten Kristalle einen Durchmesser von etwa drei Mikrometern haben und eine Länge von bis zu 20 µm aufweisen. Unterschiedliche Kristallgrößen sind für die Glycolsynthese zu erwarten, da durch die kontinuierliche Eduktzugabe nicht alle Kristallkeime zur gleichen Zeit entstehen müssen. Das sehr unterschiedliche Aspektverhältnis der Kristalle ist jedoch ungewöhnlich. Während der Kristallisation muss es zu einer Änderung der Wachstumsbedingungen kommen (möglicherweise durch die stetige Zugabe von Strukturdirector zum Synthesegemisch), wodurch sich die bevorzugte Wachstumsrichtung der Kristalle ändert. Ein solches Verhalten ist für  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  von GANSCHOW et al.<sup>[84, 141]</sup> und von KIYOZUMI und Mitarbeitern<sup>[142]</sup> beschrieben worden und auch für andere Zeolithsynthesen bekannt.<sup>[143]</sup>

In den von GANSCHOW et al. beschriebenen Synthesen entstehen in einer Mikrowellensynthese bei 150 °C in den ersten zehn Minuten hexagonale Plättchen von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , die im weiteren Verlauf der Reaktion nur noch in *c*-Richtung, also entlang der hexagonalen Achse wachsen. Der Wechsel der bevorzugten Wachstumsrichtung wird auf Konzentrationsänderungen im Synthesegemisch zurückzuführen sein. Ein ähnlicher Mechanismus könnte in der hier betrachteten Synthese ebenfalls greifen,

wenn man annimmt, dass die Kristallkeime zu unterschiedlichen Zeitpunkten entstehen und die sich verändernde Zusammensetzung des Reaktionsgemisches einen Wechsel der bevorzugten Wachstumsrichtung bewirken. Je später die Keimbildung stattfindet, desto kürzer ist dann der Zeitraum, in dem noch das Wachstum in *a*- und *b*-Richtung überwiegt. Später entstehende Kristalle wachsen überwiegend in *c*-Richtung, bleiben im Verhältnis schmaler und haben daher ein größeres Aspektverhältnis.

Auch in dieser Abbildung ist ein Kristall zu erkennen, der Löcher in der Größenordnung von wenigen zehntel Mikrometern aufweist. Auch SCHÜTH und Mitarbeiter erhielten  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalle mit tiefen und recht zahlreichen Löchern aus einem Ansatz mit Tripropylamin als SDA.<sup>[144]</sup> Die Autoren führen dies auf eine Unlöslichkeit des SDAs in ihren Ansätzen zurück. Bei den hier betrachteten Synthesen kann diese Erklärung jedoch nicht greifen, da der SDA vollständig sowohl im Ethylenglycol als auch im wässrigen Eduktgemisch gelöst vorliegt.

In der rechten Hälfte von Abbildung 114 ist ein zwei Mikrometer dicker, etwa zehn Mikrometer langer Kristall zu erkennen, der ähnlich einem Bleistift angespitzt scheint. Auch diese Kristallform wurde von GANSCHOW et. al für  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  gefunden, wenn bestimmte Fluoridsalze zum Reaktionsmedium gegeben werden.<sup>[84, 141]</sup> Verschiedene Gruppen beschreiben den Übergang von der „Bleistiftform“ zum langgezogenen, hexagonalen Prisma während des Wachstums der Kristalle: KIYOZUMI und Mitarbeiter<sup>[145]</sup> in einer in-situ-Untersuchung zum Kristallisationsverhalten von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , SCHÜTH und Mitarbeiter<sup>[146]</sup> bei der Kristallisation von SAPO-5 (das siliciumhaltige Alumophosphat des gleichen Strukturtyps). Bei dem in Abb. 114 gezeigten Kristall ist nur eine Seite „angespitzt“, was wahrscheinlich bedeutet, dass es sich um einen internen Kristallfehler handelt, der durch einen Bruch des Kristalls sichtbar wird.

Bei Synthesetemperaturen über 170 °C treten deutliche Anteile von Nebenprodukten auf. In Abbildung 112 ist unten das Produkt eines Ansatzes bei 180 °C gezeigt. Abbildung 115 stellt diese Bilder noch einmal etwas größer dar. Die  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalle sind nicht mehr so gut ausgebildet und liegen in diesem Ansatz zwischen größeren Mengen offensichtlich schlecht strukturierter Nebenprodukte vor. Die  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalle scheinen darüber hinaus, trotz der höheren Temperatur, kleiner auszufallen, als bei 160 und 170 °C. Interessanterweise wird in diesem Ansatz zunächst keine dichte Phase als Nebenprodukt erhalten (bei längerer Reaktionszeit entsteht C- $\text{AlPO}_4$ ). Stattdessen entsteht wiederum die auch bei niedriger Temperatur erhaltene unbekannt Struktur.

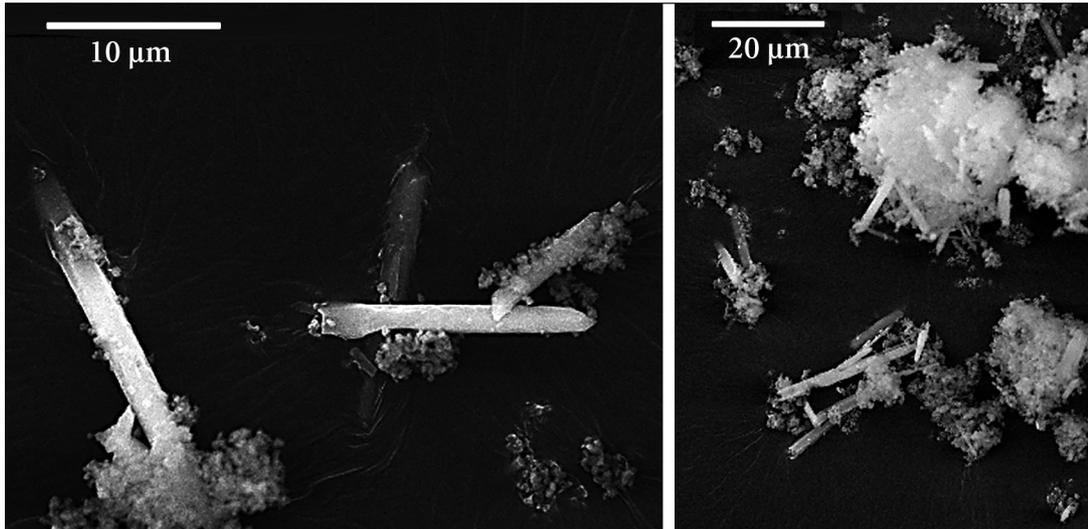


Abbildung 115: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines bei 180 °C erhaltenen  $\text{AlPO}_4$ -Produktes.

Als SDA wurde Tripropylamin verwendet. Beide Aufnahmen stammen von derselben Probe.

Abbildung 116 zeigt Bilder eines Ansatzes der bei 150 °C hergestellt und nach der Zugabe 30 min auf Reaktionstemperatur gehalten wurde. In der stark vergrößerten linken Aufnahme sind büschelartig verwachsene Aggregate zu erkennen, die wahrscheinlich der unbekanntem mikrostrukturierten Phase zuzuordnen sind. Das rechte Bild zeigt diese Büschel, einen unregelmäßig gewachsenen  $\text{AlPO}_4$ -5-Kristall und unstrukturierte Brocken von wahrscheinlich röntgenamorphem Material im Produktgemisch. Wie das Aggregat im linken Bild unten zeigt, wachsen die Aggregate offensichtlich von einem regelmäßigen Keim aus und verzweigen sich dann unregelmäßig, so dass letztlich Gebilde entstehen, die in ihrer fraktalen Struktur sehr an urzeitliche Seelilien oder Algenbüschel erinnern. Stark büschelartig verwachsene Kristallaggregate wurden bereits in dieser Arbeit beschrieben. Sie treten relativ häufig bei strukturdirigierten Synthesen auf. Es wurden allerdings auch hantel-

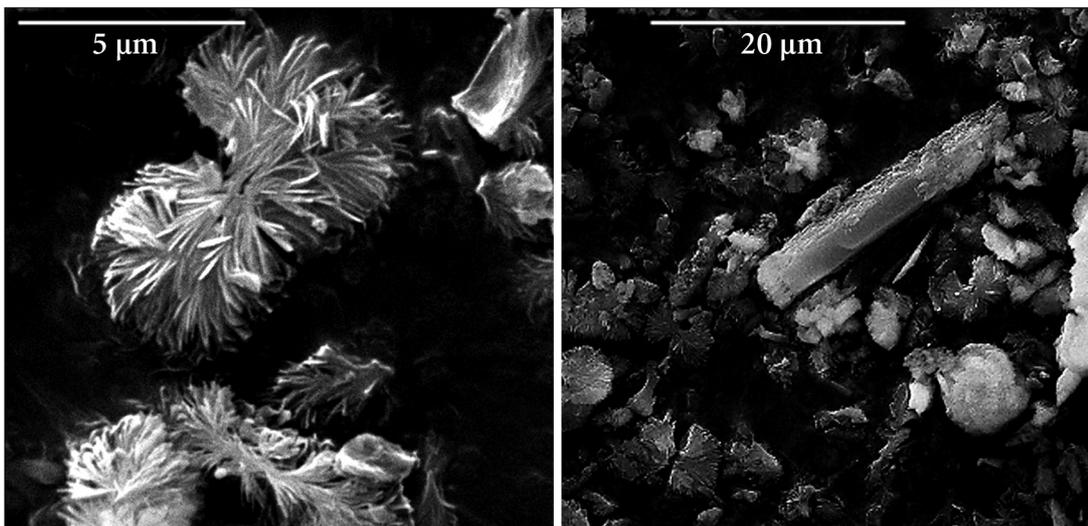


Abbildung 116: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines bei 150 °C nach 50 min Reaktionszeit erhaltenen  $\text{AlPO}_4$ -Produktes.

Als SDA wurde Tripropylamin verwendet. Beide Aufnahmen stammen von derselben Probe.

förmige  $\text{AlPO}_4-5$ -Kristallaggregate wurden schon beschrieben. Sie entstehen beispielsweise, wenn Laserfarbstoffe zum Synthesegemisch gegeben werden.<sup>[75]</sup> Ein intrinsisches elektrisches Feld, welches durch die Ausrichtung von Farbstoffmolekülen mit Dipolmoment in den Kanälen entsteht, wird als Ursache für solche Wachstumsmuster diskutiert.<sup>[77, 126-128]</sup> Es verwundert nicht, dass das Diffraktogramm dieses Produktes eine sehr schlechte Strukturierung ausweist.

### 5.3 Zusammenfassende Diskussion

Die von C. PANZ<sup>[50]</sup> vorgestellte Synthesemethode für Aluminiumphosphate konnte reproduziert werden. Für das Gelingen der Synthese im offenen System erwies sich die Konstanz und Kontrollierbarkeit der Reaktionstemperatur als wesentliche Voraussetzung. Bestimmte Aluminiumphosphate wie  $\text{AlPO}_4-5$  kristallisieren – verglichen mit anderen Zeotypen – teilweise extrem schnell. Diese Reaktivität macht jedoch auch eine genaue Kontrolle der Reaktionsparameter notwendig.<sup>[147, 148]</sup> Der Einfluss der Synthesebedingungen auf die Aluminiumphosphatsynthese hinsichtlich Produktreinheit, -kristallinität und -morphologie ist daher in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung gewesen.<sup>[149-155]</sup> Dabei ist eine Vielfalt an Methoden entwickelt worden, von der konventionellen Hydrothermalsynthese,<sup>[64]</sup> über Mikrowellensynthesen<sup>[65]</sup> bis hin zu offenen Synthesen<sup>[33, 85]</sup> und solchen, die anstelle von Wasser verschiedene organische Lösungsmittel benutzen.<sup>[81]</sup>

Die in dieser Arbeit weiterentwickelte Synthese greift auf ein Ethylenglycol-Wasser-Gemisch als Lösungsmittel zurück. Mit den hier vorgenommenen Änderungen in Ablauf und Aufbau der Synthese können die Ergebnisse, trotz einer hohen Dynamik der Reaktion, gut reproduziert werden. Dabei bleiben alle positiven Eigenschaften einer offenen Synthese erhalten. So gestattet sie es, jederzeit Proben zu entnehmen, und zu definierten Zeitpunkten in den Verlauf der Synthese einzugreifen. Aus dem siedenden Reaktionsgemisch kann der Wasseranteil des Eduktgemisches verdampfen; so können empfindliche Moleküle, die als Gäste während der Kristallisation eingeschlossen werden sollen, vor Hydrolysereaktionen bewahrt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsparameter so weit stabilisiert werden, dass eine systematische Untersuchung möglich wird. Darüber hinaus kann ein phasenreines Produkt erhalten werden, welches aus sehr gut ausgebildeten Kristallen mit bis zu 20  $\mu\text{m}$  Größe besteht. Die Kristalle haben eine breite Größenverteilung, wobei insbesondere das Aspektverhältnis betroffen ist. Breite Größenverteilungen ergeben sich auch bei klassischen Hydrothermal- oder Solvothermalsynthesen durch die relativ geringe Aufheizrate; nur die raschen Aufheizraten der Mikrowellensynthese können eine schmale Größenverteilung sicherstellen.<sup>[65]</sup> In der Glycolsynthese resultiert die breite Verteilung des Aspektverhältnisses aus der sukzessiven Eduktzugabe. Die Aufheizraten der Glycolsynthese dürften diejenige einer Mikrowellensynthese deutlich übersteigen, denn hier wird jeweils nur ein verschwindend kleines Volumen schlagartig auf Reaktionstemperatur gebracht. Dabei umgeht die Glycolsynthese die Schwierigkeiten einer Mikrowellensynthese, wie die Bildung von Hot-Spots oder die schwierige Temperaturkontrolle, die nur durch aufwändige und sorgfältig konstruierte – mithin teure – Geräte umgangen werden können.

Die Probleme der Mikrowellensynthese offenbaren sich besonders, wenn an eine Ansatzvergrößerung gedacht wird. Die Leistung der marktverfügbaren Geräte reicht dann schnell nicht mehr aus, um das Reaktionsvolumen mit den geforderten Aufheizraten auf die Reaktionstemperatur zu bringen (ganz zu schweigen von der Schwierigkeit die Energie in einem vergrößerten Ansatz noch gleichmäßig zu dissipieren). Die Glycolsynthese dürfte deutlich leichter zu skalieren sein. Voraussetzung dafür ist im Wesentlichen eine ausreichende Heizleistung und Wärmeübertragung auf das Reaktionsgemisch. Mit dem verwendeten Aufbau sind problemlos Ansätze im Gramm-Maßstab möglich. Auch ein kontinuierlicher Betrieb im (offenen) Reaktor ist denkbar. Durch die schnelle Verfügbarkeit der Produkte, gegebenenfalls sogar der kontinuierlichen Kontrolle des Produktes während der Synthese, lassen sich die Reaktionsbedingungen auch beim Skalieren auf die veränderten Bedingungen anpassen. Eine solche Möglichkeit gibt es in dieser Form nur bei einer offenen Synthese. Damit eignet sich diese Methode zur schnellen und wohlfeilen Synthese großer Mengen von Aluminiumphosphaten. Die gute Reproduzierbarkeit der Synthese erlaubt auch systematische Untersuchungen zu den Bedingungen, die Kristallisation, Morphologie und Produktidentität beeinflussen.

Es wurden Synthesen mit Triethylamin und Tripropylamin durchgeführt und die Abhängigkeit der Synthesen von der Reaktionstemperatur, sowie dem Gehalt an Strukturdirector geprüft. Die Synthesetemperatur wurde dabei als wichtigster Reaktionsparameter identifiziert. Sie bestimmt über die Morphologie (im Wesentlichen die Kristallgröße) und die Natur des Reaktionsproduktes. Die Ergebnisse beim Einsatz der Amine sind deckungsgleich. Mit Triethylamin wurde eine höhere Bereitschaft zur Bildung dichter Phasen festgestellt. Zu diesem Ergebnis kamen auch SCHÜTH und Mitarbeiter für klassische Hydrothermalsynthesen.<sup>[144]</sup> Die Autoren beobachteten bei der Verwendung von Tripropylamin die Kristallisation von  $\text{AlPO}_4\text{-36}$ . WARK et al. untersuchten mit Tripropylamin als SDA in einer Mikrowellensynthese ein Synthesefeld mit den Veränderlichen Temperatur und Reaktionszeit. Sie fanden die dichte Phase  $\text{T-AlPO}_4$  als Produkt bei hohen Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen erhielten die Autoren die mikrostrukturierten Aluminiumphosphate  $\text{VPI-5}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  als Nebenprodukte. Interessanterweise wird in der Glycolsynthese keine der von den genannten Autoren gefundenen mikrostrukturierten Nebenprodukte erhalten. Die Natur der in dieser Arbeit entstandenen, schlecht strukturierten Aluminiumphosphatphasen bleibt bislang ungeklärt.

Interessant ist auch, dass, im Gegensatz zu den Ergebnissen von WARK et al.<sup>[65]</sup>, das Optimum für die Synthese von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  mit der Glycolsynthese bei 160-170 °C liegt – sowohl für Triethylamin als auch für Tripropylamin als Strukturdirector. WARK et al. kamen für die Mikrowellensynthese auf ein eng umgrenztes Optimum zwischen 150 °C und 155 °C abhängig von der Reaktionsdauer (Bildung und Wiederauflösung

von Nebenprodukten). Meistens wird  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  in der konventionellen Autoklavensynthese bei 180-200 °C hergestellt. Diese Temperaturen führen sowohl in der hier vorgestellten Synthese als auch in der Mikrowellensynthese von WARK et al. zur Bildung dichter Phasen. Letztere erhalten dabei im Wesentlichen die Tridymitform  $\text{T-AlPO}_4$ , während in der Glycolsynthese ein Gemisch von  $\text{T-AlPO}_4$  und dem Cristobalitanalogon  $\text{C-AlPO}_4$  beobachtet wird.

Das unterschiedliche Verhalten der Systeme zeigt, wie empfindlich die Synthesen auf Änderungen in den Reaktionsparametern reagieren. Es erscheint daher angebracht, die Reaktionsbedingungen auch in-situ zu überprüfen. So ändern sich während der Kristallisation bei allen vorgestellten Synthesen die Konzentrationen an freiem SDA, gelösten Bestandteilen des Eduktgels (über deren Natur ihrerseits noch spekuliert wird) und Wasser (durch Kondensation des Netzwerkes in Solvothermal-synthesen).

Die Morphologie der hergestellten Produkte ist unter den Ansätzen erstaunlich homogen.  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  kristallisiert danach stets in Form langer Nadeln mit hexagonalem Querschnitt. Andere Formen, die von verschiedenen Autoren gefunden werden, wie hexagonale Plättchen<sup>[65]</sup> oder „Fässer“<sup>[155]</sup> werden beim  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  aus der Glycolsynthese nicht beobachtet. Die Kristalle sind mit einem Aspektverhältnis von 1:5 bis 1:20 teilweise sehr lang und dünn. Wie bereits angemerkt wurde, ist die Ursache hierfür wohl ein bereits beschriebenes Phänomen, nach dem die bevorzugte Wachstumsrichtung sich im Verlauf der Synthese ändert. Dies wurde von Cox und Mitarbeitern systematisch untersucht.<sup>[152]</sup> Die Autoren fanden bei niedrigen Wassergehalten des Synthesegels eine Bevorzugung der hexagonalen Plättchen und ein verstärktes Längenwachstum mit steigendem Wassergehalt. Iwasaki et al. stellten dasselbe für verdünntere Lösungen fest und fügten dem hinzu, dass ein Zusatz von Silicium geeignet ist, das Aspekt-Verhältnis zu beeinflussen (es bildet sich dann  $\text{SAPO-5}$ ).<sup>[145]</sup>

Der Wassergehalt des Synthesegemisches in der Glycolsynthese ist, sofern man tatsächlich mit siedenden Lösungen arbeitet, an die Temperatur gekoppelt. Eine höhere Synthesetemperatur führt automatisch zu einem geringeren Wassergehalt des Gemisches. Ein Einfluss der Synthesetemperatur auf das Aspektverhältnis der Kristalle konnte allerdings nicht beobachtet werden. Ein Vergleich der offenen Synthese mit den Ergebnissen von Autoklavensätzen ist nur schwer möglich, und wird zudem durch Ethylenglycol als zusätzliches, protisches Lösungsmittel erschwert. Es bleibt zu prüfen, ob eine Veränderung des Wassergehaltes des Eduktgemisches die Morphologie des Produktes beeinflusst.

Prinzipiell gibt es eine Reihe von Ansätzen, die Morphologie von Zeolithen zu steuern. Eine sehr interessante Möglichkeit ist die Mikroemulsionstechnik, in der die Tröpfchen einer Emulsion als Mikrometer große „Autoklaven“ benutzt werden. Der begrenzte Reaktionsraum und das entsprechend begrenzte Angebot an Edukt führt zu einer sehr schmalen Größenverteilung der Produktkristalle.<sup>[156, 157]</sup> Die Anwendbarkeit für Zeotypsynthesen wurde mittlerweile von verschiedenen Autoren bestätigt.<sup>[158-160]</sup> McCLESKEY und Mitarbeitern<sup>[158]</sup> erhielten bei einer entsprechenden  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Synthese ebenfalls sehr lange und dünne Nadeln (die Autoren sprechen gar von „Fasern“).

Eine sehr interessante Eigenschaft ist die geringe Reaktionsdauer in der Glycolsynthese. In wenigen Minuten können gut ausgebildete, bis 20  $\mu\text{m}$  lange  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalle im Gramm-Maßstab erhalten werden. Dagegen werden Autoklavenansätze mindestens einige Stunden geheizt, Mikrowellensynthesen von zwischen einigen Minuten bis zu einer Stunde. Der Unterschied zwischen diesen beiden Methoden besteht sicherlich zunächst in der höheren Aufheizrate der Mikrowellensynthese.

Die ausgesprochen schnelle Kristallisation bei der Glycolsynthese bei gleichzeitig geringerer Temperatur als in den klassischen Autoklavenansätzen, lässt sich sicherlich auf die höhere Dynamik zurückführen. In der Glycolsynthese wird das Reaktionsmedium nicht nur ständig (horizontal) gerührt, sondern auch durch das Sieden des Gemisches vertikal durchmischt. Diffusionswege werden deutlich verkürzt und das Gemisch ist über die gesamte Reaktionszeit homogen, während sich das Synthesegel in ungerührten Autoklavenansätzen absetzt und das Gemisch somit inhomogen wird.<sup>[142, 145]</sup>

Während bei der Diskussion der Zinkphosphatsynthesen festgestellt wurde, dass Gemische der verschiedenen Produkte die absolute Ausnahme sind, fallen in der  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Synthese oft gemischte Produkte an. Dies gilt auch für klassische Autoklavenansätze und ist insofern keine Folge der Dynamik der Reaktion. Vielmehr äußert sich hier die unterschiedliche Wirt-Gast-Beziehung in diesen Systemen. Während die Komplexe (ebenso wie von anderen Autoren eingesetzte Amine im Zinkphosphatsystem) als sehr spezifische Strukturdirektoren mit dem Wirtgerüst wechselwirken und so ebenso spezifische Strukturen dirigieren, wirken die Amine im Aluminiumphosphatsystem eher als Lückenfüller. Sie fungieren als unspezifische Platzhalter, die nach der Synthese auch ohne weiteres entfernt (entsprechend gegen  $\text{N}_2$  oder Wasser ausgetauscht) werden können.  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  kann mit einer ganzen Reihe unterschiedlicher Strukturdirektoren hergestellt werden, und die Strukturdirektoren selbst können für eine Anzahl verschiedener mikrostrukturierter Aluminiumphosphate verwendet werden, jeweils abhängig von den Reaktionsbedingungen.

Diese Unterschiede in der Stärke und Spezifität der Wirt-Gast-Beziehung sind sicherlich auch auf das ungeladene Gerüst des  $\text{AlPO}_4$  zurückzuführen. Interessanterweise ergeben sich aber mit den gleichen Metallkomplexen, die in dieser Arbeit für die Synthese von Zincophosphaten verwendet wurden, in Aluminiumphosphaten ähnlich starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Daraus muss als Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkung auf mehreren Effekten beruht: der Basizität der Netzwerksauerstoffatome, der Bereitschaft, unterbrochene Netzwerke zu bilden sowie auch der Natur der strukturdirigierenden Agenten.



## 6 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Zincophosphate mit dem *Tris*-ethylendiamin-Cobalt(III)-Komplex als strukturdirigierendem Agens hergestellt, strukturell aufgeklärt und analysiert. Dabei wurden intensiv die Wirt-Gast-Wechselwirkungen untersucht. Die der dirigierenden Wirkung des Gastes zugrunde liegenden strukturellen Eigenschaften wurden herausgearbeitet und eine allgemein anwendbare Methode zur quantitativen Einordnung der strukturdirigierenden Wirkung von Gastspezies vorgestellt.

Die Zinkphosphat-Wirtstrukturen sind jeweils komplexe Netzwerke unterschiedlicher Dimensionalität aus miteinander über die Ecken verknüpften  $\text{ZnO}_{4/2}$ - und  $\text{PO}_{4/2}$ -Tetraedern. Obwohl auch Zincophosphate mit Zn–O–Zn-Brücken bekannt sind, bevorzugen die Netzwerke eine alternierende Verknüpfung, die auch in allen in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen zu finden ist. In Hohlräume der Zinkphosphatstruktur sind die in den Synthesen eingesetzten Komplexe als Gäste eingelagert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Zinkphosphat-Wirtstrukturen sich sehr gut an den jeweiligen Gast anpassen, wobei heraus gestellt wurde, dass dies eine wechselseitige Beziehung ist. In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, dass Konformationswechsel des Komplexes mit nur sehr geringen Energiebeträgen behaftet sind. Entsprechend erfolgen sie sehr leicht. Wasserstoffbrückenbindungen zu Spezies in der Umgebung – Anionen, Wasser oder Vorstufen des Zinkphosphatgerüsts – können die jeweilige Konformation sehr leicht beeinflussen.

Es konnte festgestellt werden, dass die Wirt-Gast-Beziehung in diesen Systemen sehr spezifisch ist. Änderungen in der Konformation der eingesetzten Komplexe, führen zwangsläufig zu Änderungen in der Struktur des Composites. Dies kann in relativ einfachem Maße geschehen – wie im Vergleich zwischen UH-4 und UH-7 deutlich wird – oder sogar einen Wechsel der Dimensionalität des Netzwerkes zur Folge haben, wie bei UH-3 und LMU-6.

Die stärksten und sicherlich strukturell wirksamsten Wechselwirkungen sind die N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Komplex und den Sauerstoffatomen des Zinkphosphatgerüsts (insbesondere denen der Zn–O–P-Brücken). Die Übertragung von sterischen Eigenschaften des Strukturleiters, auch der Symmetrie, wird durch ein Zusammenspiel von sterisch fixierten Wasserstoffbrückenbindungen und dem raumfüllenden Einfluss der aliphatischen Bereiche der

Strukturdirektoren erreicht. Dies konnte durch eine genaue, statistische Analyse der Strukturen untermauert werden. Das Ergebnis wird auch durch theoretische Arbeiten gestützt.

Die Synthese reagiert nicht nur auf die Reaktionstemperatur und die Konzentrationen beteiligter Reaktanden, sondern, wie die Beispiele UH-3 und UH-7 belegen, auch auf den Zusatz weiterer organischer Bestandteile, in diesem Falle Ethanol. Diese organischen Moleküle beeinflussen zunächst die Löslichkeit der anorganischen Bestandteile im Synthesegemisch, weshalb nicht die ansonsten gebildete dichte Phase Hopeit als Produkt verbleibt. Möglicherweise greifen die organischen Moleküle auch direkt in die Keimbildung ein. Sie werden jedoch nicht mit in die Strukturen aufgenommen. Solche Co-Templatisierung ist auch von anderen Zeotyp-Synthesen bekannt.<sup>[161]</sup> Oft führt diese allerdings nur zur Beeinflussung von Kristallinität und Morphologie.

Im Vergleich der Strukturen wurde gezeigt, dass mit steigender Temperatur der thermodynamischen Stabilität folgend und gemäß der Ostwald'schen Stufenregel Strukturen höherer Dichte und größerem Kondensationsgrad entstehen. Dies geht einher mit einer in gleichem Maße steigenden Konnektivität des Netzwerkes, was sich nicht zuletzt an der Zunahme der Dimensionalität äußert, die von Ketten bei Raumtemperatur über Schichten bei 80 °C zu einem dreidimensional – ungewöhnlicherweise über Zn-Cl-Zn-Brücken – verknüpften Netzwerk bei 150 °C zunimmt.

Ein besonders interessanter Fall ist das UH-3, welches bei Raumtemperatur unter Ethanolzusatz kristallisiert, jedoch nur dann, wenn das Synthesegemisch zuvor auf 80 °C erhitzt war. Es entsteht eine dreidimensionale Gerüststruktur. Bei gleichen Bedingungen ohne zwischenzeitliches Erhitzen kristallisiert mit UH-7 eine schwach kondensierte Kettenstruktur.

Eine weitere Besonderheit von UH-3 ist die chaotische Textur, welche die Bündel der Kristalle aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Verhalten offensichtlich auf eine Wechselwirkung zwischen dem Habitus der einzelnen, recht gut ausgebildeten Kristalle und dem – aus der Zeotypchemie bereits bekannten – büschelartigen Verwachsungsmuster zurückzuführen ist. Aufgrund einer mathematisch belegten Gesetzmäßigkeit, kann sich mit dem Kristallhabitus des UH-3 kein regelmäßiges, büschelartiges Aggregat bilden.

Die strukturelle Aufklärung der Phasen, die in dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnten, insbesondere von dem mutmaßlich chiralen UH-5, aber auch von dem Abbauprodukt von UH-3 steht noch aus und dürfte weitere interessante Einblicke in die Wirt-Gast-Wechselwirkungen der hier vorgestellten Systeme bringen. Um diese

weiter einordnen zu können, ist ein Vergleich mit anderen Systemen wie den Silicaten oder den Aluminiumphosphaten, in denen schwache oder unspezifische Wechselwirkungen beobachtet werden, notwendig. Auch kann eine größere Datenbasis die Signifikanz der hier festgestellten Unterschiede erhärten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine von C. Panz vorgestellte offene Synthesemethode für das Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4-5$  zunächst reproduziert und für eine systematische Untersuchung von wichtigen Reaktionsparametern optimiert. Die für den Erfolg der Reaktion wesentlichen Voraussetzungen konnten ermittelt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die offene Synthese in Ethylenglycol trotz der großen Dynamik, die aus der Methode selbst resultiert, gute und reproduzierbare Ergebnisse zu liefern vermag, wenn die Reaktionsbedingungen kontrollierbar gehalten werden.

Es wurde ein halbmechanischer Aufbau vorgestellt, der den kontrollierten Ablauf der Synthese sicherstellen kann. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, den Einfluss der Synthesebedingungen systematisch zu prüfen. Darüber hinaus kann die Methode routinemäßig zur leicht durchführbaren, milden und ausgesprochen schnellen Synthese von Aluminiumphosphaten genutzt werden. Die kurze Reaktionsdauer, sowie der geringe Wassergehalt des Reaktionsmediums legen die Anwendung der Glycolsynthese für die Darstellung von Aluminiumphosphaten mit funktionalen Gästen nah. Der Einbau von Gästen in die Kanäle von  $\text{AlPO}_4-5$  ist sehr interessant für viele optische Anwendungen. Nicht zuletzt aufgrund ihrer Funktionalität sind optisch aktive, organische Gäste jedoch empfindlich und in den klassischen Hydrothermalsynthesen meist nicht beständig. Die Glycolsynthese kann den Einbau empfindlicher Gäste ermöglichen,<sup>[50, 35]</sup> da Hydrolysereaktionen aufgrund des Wassergehaltes zurückgedrängt werden und sie sich durch kurze Reaktionszeiten und eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit (die Gäste müssen nicht sehr lange ungeschützt in der Lösung verbleiben) sowie relativ zu Autoklavenansätzen niedrige Temperaturen auszeichnet. Darüber hinaus bietet sie alle Vorteile einer offenen Synthese.

Der Einfluss von Reaktionstemperatur und Gehalt an SDA wurde überprüft. Dabei wurde die Reaktionstemperatur als der deutlich empfindlichere Syntheseparameter ausgemacht. Die Menge an Strukturdirector kann dagegen in weiten Bereichen verändert werden, ohne dass es zu Änderungen in der Produktidentität käme.

Es hat sich herausgestellt, dass die Aluminiumphosphatsynthese bei Änderung der Reaktionsparameter sehr leicht zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führt. Obwohl das Synthesefenster für die Bildung von  $\text{AlPO}_4-5$  selbst recht groß ist, kann

ein phasenreines Produkt nur in einem schmalen Temperaturbereich von  $\pm 5$  °C um 160 °C erhalten werden.

## Literatur

- [1] E. Schrödinger in „*What is Life?*“, Cambridge University Press, Cambridge, **1944**.
- [2] S.J. Gould in „*Full House. The Spread of Excellence from Plato to Darwin*“, Harmony Books/Crown Publishers, New York, **1996**.
- [3] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.*, **4**, **1992**, 756-768.
- [4] G.K. Johnson, I. R. Tasker, D. A. Howell und J. V. Smith, *J. Chem. Therm.*, **19**, **1987**, 617–632.
- [5] A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **111**, **1999**, 3269.
- [6] M. E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, **1991**, 1675.
- [7] E.M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.*, **52**, **1980**, 2191.
- [8] S.M. Csicsery, *Zeolites*, **4**, **1984**, 202.
- [9] S.M. Csicsery, *Chem. Ber.*, **1985**, 473.
- [10] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.*, **100**, **1988**, 232.
- [11] G. A. Ozin, A. Kupermann, A. Stein, *Angew. Chem.*, **101**, **1989**, 373.
- [12] J. M. Newsam, *Science*, **232**, **1986**, 1093.
- [13] D. E. Vaughan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49A**, **1989**, 95.
- [14] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, **31**, **1972**, 578.
- [15] F. Janowski, W. Heyer, „*Poröse Gläser*“, Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, **1982**.
- [16] P. Behrens, *Adv. Mater.*, **5**, **1993**, 127.
- [17] J. S. Beck, *U. S. Patent 5'057'296*, **15.10.1991**.
- [18] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 10834.
- [19] T. J. Atkins, J. E. Richman, W. F. Oettle, *Org. Synth.*, **58**, **1995**, 86-98.
- [20] E. J. Sakellarios, *Helv.*, **29**, **1946**, 1675-1683.
- [21] H. Koyama, T. Yashino, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, **1972**, 481-484.
- [22] R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.*, **7**, **1976**, 1499.
- [23] K. Wieghardt, W. Schmidt, B. Nuber, J. Weiss, *Chem. Ber.*, **112**, **1979**, 2220-2230.
- [24] G. T. Kerr, G. T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, **1961**, 4675.
- [25] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature*, **271**, **1978**, 512.

- [26] J. Kornatowski, G. Zadrozna in „*Host–Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*“, F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 64-83.
- [27] G. D. Stucky, J. E. McDougall, *Science*, 247, **1990**, 669.
- [28] D. R. Rolison, *Chem. Revs.*, 90, **1990**, 867.
- [29] R. Hoppe, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, E. S. Shpiro, O. P. Tkachenko, *Zeolites*, 13, **1993**, 222.
- [30] G. van de Goor, *Dissertation*, Universität Konstanz , **1995**.
- [31] F. Marlow, G. van de Goor, P. Behrens, *Adv. Mater.*, 11, **1999**, 238.
- [32] H. Gies, B. Marler, *Zeolites*, 12, **1992**, 42.
- [33] P. Behrens, C. Panz, C. Kühn, B. M. Pillep, A. M. Schneider in „*Host–Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*“, F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 7-28.
- [34] N. D. Hutson, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, **2000**, 2252.
- [35] O. Musolf, *Dissertation*, Universität Hannover, **2004**.
- [36] R. Jäger, *Dissertation*, Universität Hannover, **2002**.
- [37] C. Seebacher, C. Hellriegel, F. W. Deeg, C. Bräuchle in „*Host–Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*“, F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 7-28.
- [38] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.*, 106, **1994**, 667-668.
- [39] C. Gleitzer, *Eur. J. Solid State Chem.*, 28, **1991**, 77.
- [40] H. W. Lii, *J. Chem. Soc., Dalton Tans.*, **1996**, 819.
- [41] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature*, 349, **1991**, 508.
- [42] P. Reinert, A. Khatyr, J. Patarin, B. Marler in *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.*, M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins (Hrsg.), MRS, Warrendale (PA), **1999**, 1757.
- [43] P. K. Dutta, K. S. N. Reddy, L. Salvati, M. Jacupka, *Nature*, 374, **1995**, 44.
- [44] K. S. N. Reddy, L. M. Salvati, P. K. Dutta, P. B. Abel, K. I. Suh, R. R. Ansari, *J. Phys. Chem.*, 100, **1996**, 9870.
- [45] M. J. Castagnola, P. K. Dutta, *Microp. Mesop. Mater.*, 34, **2000**, 61.
- [46] R. Singh, P. K. Dutta, *Langmuir*, 16, **2000**, 4148.
- [47] S. Feng, T. Bein, *Nature*, 368, **1994**, 834.
- [48] F. Liebau, *Zeolites*, 3, **1983**, 191.
- [49] M. E. Davis, *CHEMTECH*, 9, **1994**, 22.
- [50] C. Panz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilian-Universität München, **1999**.
- [51] G. Y. Yang, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.*, 40, **2001**, 2214.
- [52] K. Morgan, G. Gainsford, N. Milestone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 425-426.
- [53] A. P. Wilkinson, M. J. Gray, S. M. Stalder, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 431, **1996**, 21-26.

- [54] M. J. Gray, J. D. Jasper, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.*, **9**, **1997**, 976-980.
- [55] S. M. Stalder, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.*, **9**, **1997**, 2168-2173.
- [56] D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. Whit, A. Bertrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2059.
- [57] D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Solid State Chem.*, **125**, **1996**, 228-233.
- [58] R. Garcia, E. F. Philip, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, P. A. Cox, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, **2001**.
- [59] D. J. Williams, J. S. Kruger, A. F. McLeroy, A. P. Wilkinson, J. C. Hanson, *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 2241-2249.
- [60] V. Hufnagel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilian-Universität München, **2000**.
- [61] M. Ehrl, F. W. Deeg, C. Bräuchle, O. Franke, A. Sobbi, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle, *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 47.
- [62] D. E. de Vos, F. Thibeault-Starzyk, P. P. Knobs-Gerrits, R. F. Parton, P. A. Jacobs, *Macromol. Symp.*, **80**, **1994**, 157.
- [63] I. Braun, G. Ihlein, F. Laeri, J. U. Nöckel, G. Schulz-Eckloff, F. Schüth, U. Vietze, Ö. Weiß, D. Wöhrle, *Appl. Phys. B*, **70**, **2000**, 335.
- [64] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, **1982**, 1146.
- [65] M. Ganschow, G. Schulz-Eckloff, M. Wark, M. Wendschuh-Josties, D. Wöhrle, *J. Mater. Chem.*, **11**, **2001**, 1823-1827.
- [66] P. Behrens, G. D. Stucky in „*Comprehensive Supramolecular Chemistry*“, **7**, **1996**, 721.
- [67] C. Schomburg, D. Wöhrle, G. Schulz-Eckloff, *Zeolites*, **17**, **1996**, 232.
- [68] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, *Adv. Mater.*, **3**, **1991**, 361.
- [69] I. Braun, M. Bockstette, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle, *Zeolites*, **19**, **1997**, 128.
- [70] K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, *Adv. Mater.*, **9**, **1997**, 567-571.
- [71] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, **1995**, 311.
- [72] R. Hoppe, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle, C. Kirschhock, H. Fuess, *Langmuir*, **10**, **1994**, 1517.
- [73] R. Hoppe, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle, C. Kirschhock, H. Fuess, L. Uytterhoeven, R.A. Schoonheydt, *Adv. Mater.*, **7**, **1995**, 61.
- [74] R. Hoppe, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle, M. Ehrl, C. Bräuchle, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69**, **1991**, 199.
- [75] G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, U. Vietze, F. Laeri, *Adv. Mater.*, **10**, **1998**, 1117-1119.
- [76] J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, *Adv. Mater.*, **4**, **1992**, 273.

- [77] L. Benmohammadi, A. Erodabasi, K. Koch, F. Laeri, N. Owschimikow, U. Vietze, G. Ihlein, F. Schüth, Ö. Weiß, I. Braun, M. Ganschow, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle, J. Wiersig, J. U. Nöckel in „*Host–Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*“, F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 584-617.
- [78] F. Marlow, K. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101, **1997**, 1731-1734.
- [79] D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature*, 317, **1985**, 157.
- [80] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, F. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 755-756.
- [81] Q. Huo, R. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 783-784.
- [82] J. Caro, F. Marlow, K. Hoffmann, C. Striebel, J. Kornatowski, I. Girnus, M. Noack, P. Kölsch, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, **1997**, 2171.
- [83] I. Girnus, K. Jancke, R. Vetter, J. Richter-Mendau, J. Caro, *Zeolites*, 15, **1995**, 33-39.
- [84] M. Ganschow, I. Braun, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle in „*Host–Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*“, F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 44-63.
- [85] Q. Huo, R. Xu, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, 168-169.
- [86] J. A. Rodgers, W. T. A. Harrison, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 2853-2856.
- [87] G. Y. Yang, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 8389-8390.
- [88] Clemens Kühn, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2000**.
- [89] Stefan Klingelhöfer, *Dissertation*, Universität Hannover, in Vorbereitung.
- [90] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, A32, **1976**, 786-792.
- [91] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Cryst.*, B32, **1976**, 1957-1959.
- [92] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41, **1985**, 244-247.
- [93] I. D. Brown, „*Structure and Bonding in Crystals*“, Vol. II, **1981**, 14/1-14/31.
- [94] F. Mohri, *Acta Cryst.*, B56, **2000**, 626-638.
- [95] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A46, **1990**, 467-473.
- [96] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, D49, **1993**, 18-23.
- [97] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32, **1999**, 837-838.
- [98] J. Yu, Y. Wang, Z. Shi, R. Xu, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 2972-2978.
- [99] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, **1964**, 441.
- [100] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, **1976**, 751-767.
- [101] G. A. Cook, „*Argon, Helium and the Rare Gases*“, 1, **1961**, 13.
- [102] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Cryst.*, B41, **1985**, 274 - 279.
- [103] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, L. Prasad, *Acta Cryst.*, B43, **1987**, 106 -110.
- [104] T. Steiner, *Angew. Chem.*, 114, **2002**, 50-80.
- [105] J. Kroon, J. A. Kanters, *Nature*, 248, **1974**, 667-669.
- [106] A. Glaue, *Dissertation*, Ludwig-Maximilian-Universität München, **1999**.

- [107] IUPAC Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, *Inorg. Chem.*, **9**, **1970**, 1-5.
- [108] T. S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, **1961**, 3908.
- [109] A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.*, **68**, **1964**, 3629.
- [110] E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, **1959**, 2620.
- [111] T. S. Piper, A. G. Karipides, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, **1964**, 5039-5040.
- [112] T. B. Freedman, X. Cao, D. A. Young, L. A. Nafie, *J. Phys. Chem. A*, **106**, **2002**, 3560-3565.
- [113] International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography*, **A**, **1995**.
- [114] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.*, **12**, **1931**, 593.
- [115] V. L. Varand, S. V. Larionov, N. N. Kundo, *Russ. J. Gen. Chem.*, **69**, **1999**, 263-264.
- [116] J. A. Broomhead, F. P. Dwyer, J. W. Hogarth, *Inorg. Synth.*, **6**, **1960**, 183-186.
- [117] I. Stewart, *Spektrum d. Wissenschaft*, **8**, **1994**, 10.
- [118] F. W. Wilson, *Ann. Math.*, **84**, **1966**, 529-536.
- [119] P. A. Schweitzer, *Ann. Math.*, **100**, **1974**, 386-400.
- [120] T. Pratchett „Der Igel ist auf jeden Fall besser dran.“ in „MacBest“, Heyne Verlag, München, **1992**.
- [121] H. Streble, „Was find ich am Strande?“, Frankh (Kosmos), Stuttgart, **1990**.
- [122] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **3**, **1991**, 27.
- [123] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature*, **349**, **1991**, 508.
- [124] S. Kowalak, A. Jankowska, E. Baran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2001**, 575-576.
- [125] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [126] R. Kniep, S. Busch, *Angew. Chem.*, **108**, **1996**, 2787-2791.
- [127] S. Busch, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **1998**.
- [128] S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1643-1653.
- [129] D. Chidambaram, S. Natarajan, *Mater. Res. Bull.*, **33**, **1998**, 1275-1281.
- [130] Y. Zhao, J. Ju, X. Chen, X. Li, Y. Wang, R. Wang, M. Li, Z. Mai, *J. Solid State Chem.*, **166**, **2002**, 369-374.
- [131] A. Whitaker, *Acta Crystallographica B*, **31**, **1975**, 2026-2035.
- [132] M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, **1995**, 35-44.
- [133] A. J. Ramirez-Cuesta, P. C. H. Mitchell, P. M. Rodger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, **1998**, 2249-2255.
- [134] D. Chidambaram, S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **147**, **1999**, 154.

- [135] G. A. Jeffrey, „*An Introduction to Hydrogen Bonding*“, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [136] M. M. Helmkamp, M. F. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 25, **1995**, 161-192.
- [137] W. Liu, Y. Liu, Z. Shi, W. Pang, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 1451.
- [138] R. Jäger, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm, D. Lenoir, *Chem. Eur. J.*, 10, **2004**, 247-256.
- [139] O. W. Flörke, *Z. Kristallogr.*, 125, **1967**, 134.
- [140] Natl. Bur. Stand. (U.S.), *Circ. 539*, 10, **1960**, 4.
- [141] M. Ganschow, *Dissertation*, Universität Bremen, **2001**.
- [142] T. Kodaira, K. Miyazawa, T. Ikeda, Y. Kiyozumi, *Microp. Mesop. Mater.*, 29, **1999**, 329.
- [143] F. Fajula, *Guidelines for mastering the Properties of Molecular Sieves*, D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich (Hrsg.), Plenum, New York, **1990**, 53.
- [144] Ö. Weiß, G. Ihlein, F. Schüth, *Microp. Mesop. Mater.*, 35-36, **2000**, 617-620.
- [145] A. Iwasaki, T. Sano, T. Kodaira, Y. Kiyozumi, *Microp. Mesop. Mater.*, 64, **2003**, 145-153.
- [146] S. A. Schunk, D. G. Demuth, B. Schulz-Dobrick, K. K. Unger, F. Schüth, *Microp. Mater.*, 6, **1996**, 273-285.
- [147] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature*, 365, **1993**, 239.
- [148] S. Feng, T. Bein, *Science*, 265, **1994**, 1839.
- [149] S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, **1991**, 137.
- [150] S. Quin, W. Pang, H. Kessler, J. L. Guth, *Zeolites*, 9, **1989**, 440.
- [151] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85, **1994**, 75.
- [152] Y. Wang, C. D. Williams, C. V. A. Duke, J. J. Cox, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 2857-2862.
- [153] H. Weyda, H. Lechert, *Zeolites*, 10, **1990**, 251.
- [154] B. L. Newalker, B. V. Kamath, R. V. Jasra, S. G. T. Bhat, *Zeolites*, 18, **1997**, 286.
- [155] S. H. Jhung, J. S. Chang, Y. K. Hwang, S. E. Park, *J. Mater. Chem.*, 14, **2004**, 280-285.
- [156] M. P. Pileni, *Langmuir*, 13, **1997**, 3266-3276.
- [157] T. J. Atkins, J. E. Richman, W. F. Oettle, *Nature*, 402, **1999**, 393-395.
- [158] M. Z. Yates, K. C. Ott, E. R. Birnbaum, T. M. McCleskey, *Angew. Chem.*, 114, **2002**, 494-496.
- [159] P. K. Dutta, M. Jakubca, K. S. N. Reddy, L. Salvati, *Nature*, 374, **1995**, 44-46.
- [160] R. Singh, P. K. Dutta, *Langmuir*, 16, **2000**, 4148-4153.

[161] M. Hartl, *Dissertation*, Universität Hannover, 2002.



# Anhang

<b>A Verzeichnis der Tabellen, Abbildungen und Formeln im Text .....</b>	<b>215</b>
A.1 Tabellen .....	215
A.2 Abbildungen .....	215
A.3 Formeln .....	219
<b>B Verwendete Computerprogramme und Routinen .....</b>	<b>220</b>
B.1 Liste verwendeter Softwareprodukte .....	220
B.2 Algorithmus zur Erstellung der Distanzhistogramme .....	221
<b>C Datenanhang .....</b>	<b>223</b>
C.1 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	223
C.2 $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3][\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	226
C.3 UH-3 .....	231
C.4 UH-4 .....	240
C.5 UH-7 .....	247
C.6 UH-5 .....	255
C.7 sonstige Daten .....	256
C.7.1 zu Kapitel 2.2.3 : Abstandshistogramme .....	256
<b>Liste der Veröffentlichungen .....</b>	<b>257</b>
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>259</b>



## A Verzeichnis der Tabellen, Abbildungen und Formeln im Text

### A.1 Tabellen

[1]	Konzentrationen in der UH-3 Mutterlösung nach der Kristallisation.....	66
[2]	Konzentrationsänderungen in den Mutterlösungen während der Kristallisation von LMU-6 und UH-3.....	66
[3]	Typischer Ansatz zur Darstellung von UH-4.....	67
[4]	Ansatz zur Darstellung von UH-7.....	68
[5]	Ansatz zur Darstellung von UH-5.....	69
[6]	Verteilung der Wasserstoffatome im Netzwerk des UH-3 .....	91
[7]	Besetzungsfaktoren der Kristallwassermoleküle im UH-3 .....	97
[8]	UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-3 und $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	104
[9]	Atompositionen im UH-4, sowie der Struktur mit zusätzlicher $C_2$ -Symmetrie .....	114
[10]	Wasserstoffbrückenbindungsängen in UH-4 und der hypothetischen Struktur in $C2/c$ .....	117
[11]	Verteilung der Wasserstoffatome in der Zinkphosphatteilstruktur des UH-4.....	130
[12]	UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-4 und $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	132
[13]	Vergleich der N-H...A-Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes im UH-4 und UH-7 .....	142
[14]	Wasserstoffpositionen im UH-7 nach der Verfeinerung.....	146
[15]	UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-7 und $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	151
[16]	UV-Vis-Absorptionsmaxima von UH-5 und $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	158
[17]	Ansätze in einem Synthesefeld für $[\text{Co}(\text{en})_3]$ -ZnPOs .....	161

### A.2 Abbildungen

[1]	Die strukturdirigierende Wirkung von Cobaltaminkomplexen in der Synthese von Zinophosphaten.....	37
[2]	Das Porensystem des $\text{AlPO}_4$ -5 entlang $c$ betrachtet. ....	38
[3]	Zur Nomenklatur der Konformere eines Komplexes mit drei zwei- zähligen Liganden. ....	40
[4]	Distanzplot des $[\text{Co}(\text{tach})_2]^{3+}$ -Komplexes im UH-1. ....	45
[5]	Anteil der verschiedenen Elemente an der van-der-Waals-Oberfläche des $[\text{Co}(\text{tach})_2]^{3+}$ -Komplexes im UH-1. ....	46
[6]	Distanzhistogramme für die Atome des Komplexes im UH-1.....	48
[7]	Histogramme über die Zahl kürzester Kontakte im UH-1.....	49

[8]	Histogramme über die Elemente in direkter Nachbarschaft des Komplexes im UH-1.....	50
[9]	Aufschlüsselung der Kontakte der Komplexatome zu Wasserstoffatomen in der Umgebung.....	50
[10]	Histogramme über die Winkel $DH\cdots X$ für die verschiedenen Wasserstoffatome im UH-1.....	53
[11]	Auftragung der Distanzen $H\cdots A$ gegen die Winkel $D-H\cdots A$ des Komplexes im UH-1.....	54
[12]	Durchführung der Glycolsynthese nach C. PANZ.....	57
[13]	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von UH-3.....	65
[14]	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von UH-4.....	68
[15]	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von UH-5.....	68
[16]	Aufbau für die Darstellung von $AlPO_4-5$ mit der offenen Synthese in Ethylenglycol.....	75
[17]	Kristallstruktur von UH-3: Die asymmetrische Einheit.....	77
[18]	Die Netzwerktopologie von UH-3 entlang $c$ betrachtet.....	78
[19]	Die Netzwerktopologie von UH-3 entlang $a$ betrachtet.....	79
[20]	Ausschnitt aus der Struktur von UH-3 entlang $a$ betrachtet.....	80
[21]	Ausschnitt aus der Struktur von UH-3 entlang $b$ betrachtet.....	81
[22]	Ausschnitt aus der Struktur von UH-3 entlang $c$ betrachtet.....	82
[23]	Einbettung des Komplexes in das Netzwerk von UH-3 (etwa entlang $c$ ). .....	83
[24]	Raumrichtungen der bindenden Kontakte der NH-Atome des Komplexes im UH-3.....	84
[25]	Einbettung des Komplexes in das Netzwerk von UH-3 (etwa entlang $a$ ). .....	85
[26]	Relative Lage der zwei Komplexe eines 20er Ringes im UH-3.....	85
[27]	Distanzplot für den $[Co(en)_3]^{3+}$ -Komplex im UH-3.....	86
[28]	Distanz-Histogramme für die Atome des $[Co(en)_3]^{3+}$ -Komplexes im UH-3.....	87
[29]	Distanz-Histogramme für die N und C Atome des Komplexes.....	88
[30]	Histogramme über die Zahl nächster Nachbarn der NH- und CH-Atome.....	88
[31]	Auftragung der Distanzen $H\cdots A$ gegen die Winkel $D-H\cdots A$ des Komplexes im UH-3.....	89
[32]	Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für die Sauerstoffatome im UH-3.....	90
[33]	Restelektronendichteverteilung um die Atome O5, O19 und O11.....	91
[34]	Restelektronendichteverteilung um die Atome O12, O51 und O53.....	93
[35]	Restelektronendichteverteilung um die Atome O14 und O7.....	94
[36]	Restelektronendichteverteilung um Atom O20.....	95
[37]	Restelektronendichteverteilung um die Atome O13, O51 und O54.....	96
[38]	Die Koordination an Zn3.....	96

[39]	Die Kristallwassermoleküle des UH-3 und ihre Umgebung. ....	98
[40]	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UH-3-Aggregaten. ....	99
[41]	Zum mathematischen „Satz vom Igel“: Aufnahme eines Herzseeigels.....	100
[42]	Röntgenpulverdiffraktogramme von UH-3. ....	102
[43]	Das UV-Vis-Spektrum von UH-3. ....	104
[44]	Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-3. ....	105
[45]	Thermogravimetrie von UH-3. ....	107
[46]	Lichtmikrosk. Aufnahmen der UH-3-Proben nach der Thermogravimetrie. ....	108
[47]	Kristallstruktur von UH-4: die asymmetrische Einheit. ....	109
[48]	Die Struktur von UH-4 entlang <i>c</i> . ....	111
[49]	Die Struktur von UH-4 entlang <i>b</i> . ....	111
[50]	Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Zinkphosphatstruktur im UH-4. ....	112
[51]	Verdrehung des Tetraeders um P3 gegen die Kettenrichtung. ....	113
[52]	Histogramm der Abweichungen der Positionen in UH-4 zur hypothetischen $C_2$ -Symmetrie.....	114
[53]	Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ , übertragen auf das UH-4. ....	115
[54]	Der Komplex im UH-4 in seiner Zincophosphatumgebung. ....	118
[55]	Einbettung des Komplexes in die Zincophosphat- Teilstruktur des UH-4. ....	119
[56]	Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zur Wirtstruktur im UH-4. ....	120
[57]	Wasserstoffbrücken-bindungen zur vierten Zincophosphatkette. ....	120
[58]	Raumrichtungen der bindenden Kontakte der NH-Atome des Komplexes im UH-4. ....	121
[59]	Distanzplot für den $[Co(en)_3]^{3+}$ -Komplex im UH-4. ....	122
[60]	Distanz-Histogramme für die Atome des $[Co(en)_3]^{3+}$ -Komplexes im UH-4. ....	123
[61]	Histogramme über die Zahl nächster Nachbarn der NH- und CH-Atome. ...	124
[62]	Auftragung der Distanzen $H \cdots A$ gegen die Winkel $D-H \cdots A$ des Komplexes im UH-4. ....	125
[63]	Ergebnisse der Bindungsvaleanzrechnung für die Sauerstoffatome im UH-4. ....	126
[64]	Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Zinkphosphatstruktur des UH-4. ....	126
[65]	Restelektronendichte zwischen den Atomen O12, O10 und O9. ....	127
[66]	Restelektronendichte um O2 ohne Verfeinerung als Split-Lage. ....	128
[67]	Die strukturelle Situation der zwei Split-Lagen für O2. ....	128
[68]	Restelektronendichte zwischen den Atomen O11, O2 und O1. ....	129

[69]	Das Pulver-Röntgendiffraktogramm von UH-4. ....	131
[70]	Das UV-Vis-Spektrum von UH-4. ....	132
[71]	Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-4. ....	132
[72]	Zur Beziehung zwischen den Elementarzellen von UH-7 und UH-4. ....	135
[73]	Kristallstruktur von UH-7: die asymmetrische Einheit. ....	136
[74]	Raumrichtungen der bindenden Kontakte der NH-Atome des Komplexes im UH-7. ....	137
[75]	Die Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zur Zinkphosphatteilstruktur: Vergleich zwischen UH-7 und UH-4. ....	138
[76]	Strukturelle Änderungen beim Übergang von UH-4 zu UH-7. ....	139
[77]	Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes zur Wirtstruktur im UH-7. ....	141
[78]	Distanzplot für den $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex im UH-7. ....	143
[79]	Distanz-Histogramme für die Atome des $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes im UH-7. ....	143
[80]	Histogramme über die Zahl der Kontakte der NH- und CH-Atome. ....	144
[81]	Auftragung der Distanzen $\text{H}\cdots\text{A}$ gegen die Winkel $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ des Komplexes im UH-7. ....	145
[82]	Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für die Sauerstoffatome im UH-7. ....	145
[83]	Restelektronendichte zwischen den Atomen O1, O2 und O12. ....	147
[84]	Restelektronendichte zwischen den Atomen O9, O10 und O11. ....	148
[85]	Das Pulverdiffraktogramm von UH-7. ....	149
[86]	Vergleich der Diffraktogramme von UH-7 und UH-4. ....	150
[87]	Das UV-Vis-Spektrum von UH-7. ....	150
[88]	Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-7. ....	151
[89]	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von UH-5. ....	153
[90]	Größenverteilung der Aggregate in einer Probe von UH-5. ....	153
[91]	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von UH-5 unter stärkerer Vergrößerung. ....	153
[92]	Lichtmikroskopische Aufnahmen eines anderen Ansatzes mit größeren Aggregaten von UH-5. ....	154
[93]	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen größerer UH-5 Partikel. ....	155
[94]	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Aggregaten von der Wandung des Reaktionsgefäßes. ....	155
[95]	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Inneren eines aufgebrochenen UH-5-Aggregates. ....	156
[96]	Das Pulver-Röntgendiffraktogramm von UH-5. ....	157
[97]	Das UV-Vis-Spektrum von UH-5. ....	158
[98]	Das Infrarot-Absorptionsspektrum von UH-5. ....	159
[99]	Ausschnitt aus der Struktur von Hopeit: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . ....	163

[100] Beginnende Kristallisation des Produktes in einem LMU-6-Ansatz. ....	163
[101] Einfluss der Temperatur auf die Synthese der Zincophosphate. ....	164
[102] Übersicht über die $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Zincophosphate.....	167
[103] Distanzplots für die SDA-Komplexe in den bekannten $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -ZnPOs.....	172
[104] Vergleich der Distanzhistogramme verschiedener Zincophosphate. ....	173
[105] Vergleich der Distanzhistogramme für SDA-Komplexe in verschiedenen Wirtssystemen.....	174
[106] Reaktionsparameter bei der offenen $\text{AlPO}_4$ -5-Synthese. ....	181
[107] Einfluss der Synthesetemperatur auf die Produkte der Glycolsynthese. ....	184
[108] Einfluss der Synthesetemperatur auf die Ausbeute der Glycolsynthese.....	185
[109] Synthesefeld für Al-P-O-Phasen aus der Glycolsynthese.....	186
[110] Diffraktogramme der dichten Phasen aus der Glycolsynthese. ....	187
[111] Diffraktogramme der bei niedrigen Temperaturen entstehenden Phasen. ....	188
[112] Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{AlPO}_4$ -Produkten aus der Glycolsynthese bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen.....	189
[113] Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines bei 140 °C in längerer Reaktionszeit hergestellten Produktes. ....	190
[114] Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Ansatzes bei 170 °C. ....	191
[115] Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines bei 180 °C erhaltenen $\text{AlPO}_4$ -Produktes.....	193
[116] Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines bei 150 °C nach 50 min Reaktionszeit erhaltenen $\text{AlPO}_4$ -Produktes.....	193

### A.3 Formeln

[1] Bindungswalenz nach Brown/Altermatt [1985] .....	42
[2] Bindungswalenz nach Mohri [2000] .....	42
[3] Die Kubelka-Munk-Funktion .....	61

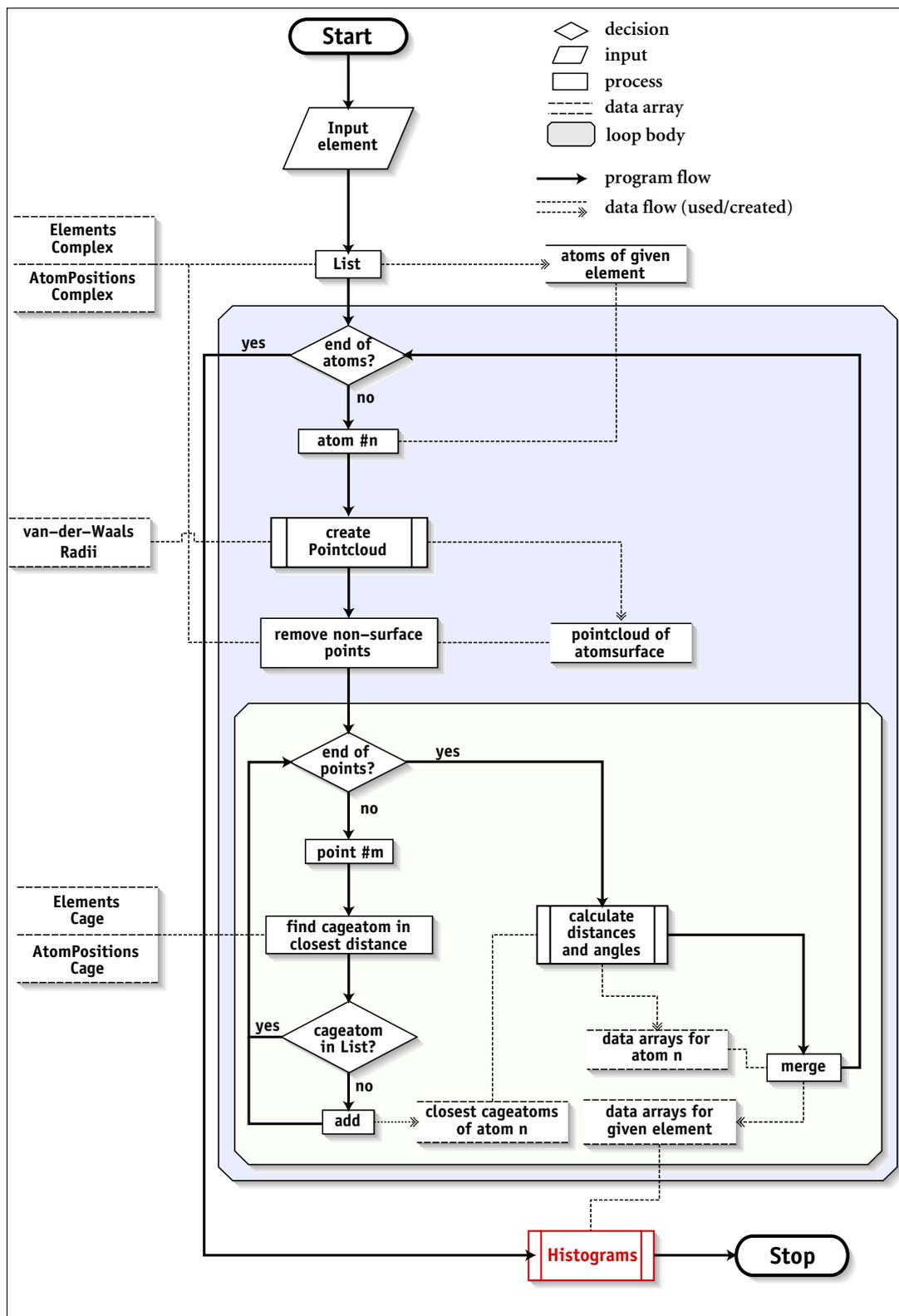
## B Verwendete Computerprogramme und Routinen

### B.1 Liste verwendeter Softwareprodukte

- [I] Wavemetrics, Inc., *Igor Pro*, **5**, Scientific Computation and Visualisation, Lake Oswego, Oregon, 1988-2003.
- [II] Crystal Impact GbR, *Diamond*, **2.1c**, Exploration and drawing of crystal structures, 1996-1999.
- [III] G. M. Sheldrick, *SHELXS*, **97**, A computer program for the solution of crystal structures., Universität Göttingen, 1997.
- [IV] G. M. Sheldrick, *SHELXL*, **97.2**, A computer program for refinement of crystal structures., Universität Göttingen, 1997.
- [V] Louis J. Farrugia, *WinGX32*, **1.63.02**, An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, University of Glasgow, 1997-2000.
- [VI] P.McArdle, *Oscail*, **8**, Integriertes Interface für die ShelX Programme Crystallography Centre, Chemistry Department, Galway, Ireland, 1995-1999.

## B.2 Algorithmus zur Erstellung der Distanzhistogramme

### B.2.1 Fließschema des Programmes zur Erstellung der Datenreihen für die Histogramme



Das Programm wurde in der integrierten an die Sprache C angelehnten Programmierumgebung des Programms Igor Pro<sup>[1]</sup> erstellt. Die zwei wichtigsten Schleifen wurden zur besseren Übersicht farblich hervorgehoben.



## C Datenanhang

### C.1 [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O

#### C.1.1 Einkristall-Strukturlösung

##### Parameter der Einkristallanalyse von [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O:

Summenformel	[Co(C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O
molare Masse	399.64 g/mol
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>c</i> 1
<i>a</i>	11.419(3) Å
<i>c</i>	15.476(4) Å
Zellvolumen	1747.61 Å <sup>3</sup>
$\rho$	1.519 g/cm <sup>3</sup>
Kristallabmessungen	0.33 mm, 0.26 mm, 0.48 mm
<i>R</i> <sub>int</sub>	8.1 %
<i>R</i> <sub>1(all)</sub>	3.89 %
<i>wR</i> <sup>2</sup>	6.83 %
Goof <i>S</i>	0.903
Reflexe	24984 (1164 unabhängige)
<i>h</i>	-14 bis 14
<i>k</i>	-14 bis 14
<i>l</i>	-19 bis 19
Vollständigkeit	99 %

##### Atompositionen im [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O:

Atom	sof	x	y	z	U <sub>(eq)</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Co1	1/3	2/3	1/3	0.11963(2)	0.0313(1)
N1	1	0.51182(19)	0.3016(2)	0.04751(10)	0.0386(6)
N2	1	0.5322(2)	0.1867(2)	0.19187(11)	0.0448(7)
C1	1	0.3913(2)	0.1758(3)	0.07489(14)	0.0477(8)
C2	1	0.3978(3)	0.1662(3)	0.17155(15)	0.0510(8)
O1	1/6	0	0	0	0.164(4)
O2	3/4	0.1122(5)	0.2117(6)	0.1309(4)	0.139(3)
O3	1/6	0	0	1/4	0.263(7)
Cl1	1	0.39149(7)	0.49336(7)	0.12453(3)	0.0538(3)

**Positionen der Wasserstoffatome im  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ :**

Atom	sof	x	y	z	$U_{(\text{iso})} [\text{Å}^2]$
H11A	1	0.4981	0.3723	0.0526	0.051(8)
H11B	1	0.5292	0.2942	-0.0082	0.047(7)
H11C	1	0.3119	0.1782	0.0569	0.071(9)
H11D	1	0.3893	0.0982	0.0486	0.052(7)
H12A	1	0.5345	0.1102	0.1822	0.056(8)
H12B	1	0.5482	0.2079	0.2483	0.080(10)
H12C	1	0.3842	0.2351	0.1987	0.057(8)
H12D	1	0.3257	0.0783	0.1896	0.085(10)
H1	$\frac{1}{3}$	-0.07(3)	-0.01(3)	0.056(8)	0.246
H2A	$\frac{3}{4}$	0.116(4)	0.175(3)	0.1806(16)	0.039(10)
H2B	$\frac{3}{4}$	0.197(6)	0.27(2)	0.121(12)	0.9(3)
H3	$\frac{1}{3}$	0.078(2)	0.078(2)	$\frac{1}{4}$	0.395

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ :**

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
Co1	0.0366(2)	0.0366(2)	0.0207(2)	0	0	0.0183(1)
N1	0.0431(11)	0.0445(11)	0.0297(8)	0.0032(7)	-0.0009(7)	0.0230(10)
N2	0.0519(13)	0.0481(13)	0.0309(9)	0.0088(8)	0.0024(8)	0.0224(10)
C1	0.0390(13)	0.0526(16)	0.0430(11)	0.0000(10)	-0.0022(9)	0.0165(12)
C2	0.0429(14)	0.0564(16)	0.0449(12)	0.0090(11)	0.0093(10)	0.0183(13)
O1	0.179(7)	0.179(7)	0.134(8)	0	0	0.090(3)
O2	0.087(3)	0.147(5)	0.177(6)	-0.008(4)	0.022(3)	0.053(3)
O3	0.326(13)	0.326(13)	0.137(9)	0	0	0.163(7)
Cl1	0.0756(5)	0.0681(5)	0.0342(3)	-0.0028(3)	-0.0050(3)	0.0483(4)

**Bindungslängen im  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ :**

Bindung	$d [\text{Å}]$	Bindung	$d [\text{Å}]$	Bindung	$d [\text{Å}]$
Co1–N1	1.966(3)	N1–H11A	0.8994	C2–H12C	0.9705
Co1–N2	1.960(2)	N1–H11B	0.8981	C2–H12D	0.968
N1–C1	1.470(4)	N2–H12A	0.8995	O1–H1	1.2(2)
N2–C2	1.466(5)	N2–H12B	0.9002	O3–H3	0.89(2)
C1–C2	1.505(3)	C1–H11C	0.9619	O2–H2A	0.89(3)
		C1–H11D	0.9649	O2–H2B	0.87(17)

Wasserstoffbrückenbindungen im  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ :

Bindung	$d_{\text{D-H}} [\text{Å}]$	$d_{\text{H}\cdots\text{A}} [\text{Å}]$	$d_{\text{D}\cdots\text{A}} [\text{Å}]$	$\angle \text{D-H}\cdots\text{A}/^\circ$
N11-H11A $\cdots$ Cl1	0.90	2.51	3.333(2)	151.9
N11-H11B $\cdots$ Cl1_\$1	0.90	2.71	3.443(2)	139.8
N11-H11B $\cdots$ Cl1_\$2	0.90	2.78	3.3472(19)	122.0
N12-H12A $\cdots$ Cl1_\$3	0.90	2.45	3.327(2)	165.6
N12-H12B $\cdots$ Cl1_\$4	0.90	2.58	3.2582(19)	132.9
O1-H1 $\cdots$ O2_\$6	1.15(14)	1.8(2)	2.914(5)	159(25)
O2-H2A $\cdots$ O3	0.892(18)	2.06(3)	2.790(6)	138(3)
O2-H2B $\cdots$ Cl1	0.88(2)	2.38(14)	3.204(5)	156(30)
O3-H3 $\cdots$ O2_\$5	0.89(2)	2.298(11)	2.790(6)	114.6(5)
O3-H3 $\cdots$ O2	0.89(2)	2.298(11)	2.790(6)	114.6(5)

## C.2 $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl·5 H<sub>2</sub>O

### C.2.1 Einkristall-Strukturlösung

#### Parameter der Einkristallanalyse von $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl·5 H<sub>2</sub>O:

Summenformel	[Co(C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>3</sub> ][C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ]Cl·5 H <sub>2</sub> O
molare Masse	512.84 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i>	8.173(3) Å
<i>b</i>	8.283(3) Å
<i>c</i>	8.518(3) Å
$\alpha$	102.33(4)°
$\beta$	101.14(4)°
$\gamma$	95.31(4)°
Zellvolumen	547.36 Å <sup>3</sup>
$\rho$	1.556 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Kristallabmessungen	0.33 mm, 0.19 mm, 0.33 mm
$R_{\text{int}}$	3.0 %
$R_{\text{I(all)}}$	3.44 %
$wR^2$	7.45 %
Goof <i>S</i>	1.055
Reflexe	9619 (4892 unabhängige)
<i>h</i>	-10 bis 10
<i>k</i>	-11 bis 10
<i>l</i>	-11 bis 11
Vollständigkeit	91 %

#### Atompositionen im $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl·5 H<sub>2</sub>O:

Atom	sof	x	y	z	$U_{\text{(eq)}} [\text{Å}^2]$
Co1	1	0.29243(3)	0.48887(3)	0.08723(3)	0.0198(1)
N1	1	0.2525(3)	0.4439(3)	-0.1536(3)	0.0273(8)
N2	1	0.5396(3)	0.5287(3)	0.1145(4)	0.0273(8)
N3	1	0.3001(3)	0.2464(3)	0.0562(4)	0.0285(7)
N4	1	0.0466(3)	0.4640(3)	0.0725(4)	0.0300(8)
N5	1	0.3020(3)	0.7295(3)	0.0997(3)	0.0280(7)
N6	1	0.3130(3)	0.5217(3)	0.3259(3)	0.0276(8)
C1	1	0.1944(4)	0.2622(3)	-0.2242(4)	0.0346(9)
C2	1	0.5979(4)	0.7122(4)	0.1578(5)	0.0412(9)
C3	1	0.2967(4)	0.1691(3)	-0.1173(4)	0.0355(9)
C4	1	0.0147(3)	0.5307(4)	0.2386(4)	0.0374(10)
C5	1	0.4651(4)	0.7916(3)	0.0660(4)	0.0347(9)
C6	1	0.1445(4)	0.4784(4)	0.3614(4)	0.0352(9)

Atompositionen im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	U <sub>(eq)</sub> [Å <sup>2</sup> ]
C11	1	0.7244(3)	0.1761(3)	0.3193(4)	0.0267(8)
C12	1	0.6330(3)	0.2216(3)	0.4610(3)	0.0254(7)
C13	1	0.7124(3)	0.3938(3)	0.5660(3)	0.0240(7)
C14	1	0.6191(4)	0.4466(3)	0.7049(4)	0.0301(8)
O11	1	0.4575(2)	0.2230(2)	0.4017(3)	0.0335(6)
O12	1	0.7099(3)	0.5081(2)	0.4629(3)	0.0319(6)
O13	1	0.6568(3)	0.1906(3)	0.1798(3)	0.0385(7)
O14	1	0.8656(3)	0.1297(3)	0.3589(3)	0.0446(8)
O15	1	0.6442(4)	0.3726(3)	0.8191(3)	0.0533(9)
O16	1	0.5222(3)	0.5537(3)	0.6954(3)	0.0401(7)
O1	1	0.3316(3)	0.9196(3)	0.4506(3)	0.0406(7)
O2	1	0.8086(3)	0.1356(3)	0.9132(4)	0.0510(9)
O3	1	0.0131(4)	0.8966(3)	0.5083(4)	0.0567(10)
O4	1	0.6019(4)	0.8711(4)	0.6602(5)	0.0721(12)
O5	1	0.0664(3)	1.0085(3)	0.1489(3)	0.0477(8)
Cl1	1	0.98457(10)	0.72027(9)	0.80124(12)	0.0471(3)

Positionen der Wasserstoffatome im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O:

Atom	sof	x	y	z	U <sub>(iso)</sub> [Å <sup>2</sup> ]
H1A	1	0.1738	0.5036	-0.1917	0.033
H1B	1	0.3481	0.4741	-0.184	0.033
H1C	1	0.2103	0.2307	-0.3361	0.042
H1D	1	0.0757	0.2366	-0.2261	0.042
H2A	1	0.5895	0.4828	0.1948	0.033
H2B	1	0.5683	0.4806	0.0204	0.033
H2C	1	0.7042	0.7345	0.1265	0.05
H2D	1	0.6137	0.7567	0.2755	0.05
H3A	1	0.3946	0.2291	0.1208	0.034
H3B	1	0.2113	0.1986	0.0861	0.034
H3C	1	0.2471	0.0529	-0.1443	0.043
H3D	1	0.4105	0.174	-0.1354	0.043
H4A	1	-0.003	0.5204	0.0011	0.036
H4B	1	0.0025	0.3557	0.0359	0.036
H4C	1	-0.098	0.4863	0.244	0.045
H4D	1	0.0237	0.6514	0.2618	0.045
H5A	1	0.216	0.7482	0.0252	0.034
H5B	1	0.2931	0.7838	0.2006	0.034

**Positionen der Wasserstoffatome im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O (fortgesetzt):**

Atom	sof	x	y	z	U <sub>(iso)</sub> [Å <sup>2</sup> ]
H5C	1	0.4887	0.9122	0.1033	0.042
H5D	1	0.4616	0.7611	-0.0512	0.042
H6A	1	0.3853	0.4566	0.3651	0.033
H6B	1	0.354	0.6287	0.3765	0.033
H6C	1	0.1418	0.5362	0.4725	0.042
H6D	1	0.1218	0.3592	0.3519	0.042
H11	1	0.4047	0.134	0.4022	0.05
H12	1	0.7504	0.6018	0.5189	0.048
H12A	1	0.6469	0.1399	0.5289	0.03
H13	1	0.8299	0.3885	0.6155	0.029
H101	1	0.388(4)	0.886(5)	0.532(4)	0.049
H102	1	0.234(3)	0.933(5)	0.482(5)	0.049
H201	1	0.748(5)	0.115(5)	0.983(5)	0.061
H202	1	0.770(5)	0.220(4)	0.886(6)	0.061
H301	1	-0.056(5)	0.964(5)	0.478(5)	0.068
H302	1	-0.005(6)	0.876(6)	0.598(4)	0.068
H401	1	0.495(3)	0.887(6)	0.619(4)	0.086
H402	1	0.595(6)	0.769(3)	0.671(7)	0.086
H501	1	-0.004(4)	1.041(5)	0.205(4)	0.057
H502	1	0.007(4)	0.965(5)	0.051(3)	0.057

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O:**

Atom	U <sub>(1,1)</sub>	U <sub>(2,2)</sub>	U <sub>(3,3)</sub>	U <sub>(2,3)</sub>	U <sub>(1,3)</sub>	U <sub>(1,2)</sub>
Co1	0.0188(1)	0.0216(1)	0.0187(2)	0.0044(1)	0.0037(1)	0.0035(1)
N1	0.0274(11)	0.0324(12)	0.0234(16)	0.0069(10)	0.0069(10)	0.0069(9)
N2	0.0230(12)	0.0355(13)	0.0254(16)	0.0086(10)	0.0066(10)	0.0077(9)
N3	0.0318(12)	0.0247(11)	0.0273(15)	0.0052(9)	0.0040(10)	0.0035(9)
N4	0.0222(12)	0.0335(13)	0.0330(18)	0.0060(11)	0.0047(11)	0.0039(9)
N5	0.0303(12)	0.0258(11)	0.0270(15)	0.0043(9)	0.0049(11)	0.0066(9)
N6	0.0292(12)	0.0303(12)	0.0234(16)	0.0057(10)	0.0055(10)	0.0072(9)
C1	0.0418(14)	0.0335(13)	0.0233(17)	-0.0017(10)	0.0043(12)	0.0042(11)
C2	0.0275(13)	0.0374(15)	0.055(2)	0.0113(13)	0.0041(13)	-0.0048(11)
C3	0.0441(15)	0.0268(12)	0.0344(19)	-0.0011(11)	0.0136(13)	0.0087(10)
C4	0.0258(12)	0.0538(17)	0.036(2)	0.0081(13)	0.0156(12)	0.0099(11)
C5	0.0392(14)	0.0256(12)	0.0399(19)	0.0084(11)	0.0114(13)	0.0000(10)
C6	0.0381(14)	0.0473(15)	0.0253(18)	0.0118(12)	0.0153(12)	0.0067(12)

**Anis. Auslenkungsparam. der Atome im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O (fortges.):**

Atom	U <sub>(1,1)</sub>	U <sub>(2,2)</sub>	U <sub>(3,3)</sub>	U <sub>(2,3)</sub>	U <sub>(1,3)</sub>	U <sub>(1,2)</sub>
C11	0.0289(11)	0.0235(11)	0.0277(17)	0.0061(9)	0.0070(11)	0.0026(9)
C12	0.0238(11)	0.0291(11)	0.0262(16)	0.0126(10)	0.0047(10)	0.0061(9)
C13	0.0236(11)	0.0313(11)	0.0202(15)	0.0094(9)	0.0073(10)	0.0067(9)
C14	0.0368(13)	0.0321(13)	0.0278(17)	0.0110(11)	0.0152(12)	0.0105(10)
O11	0.0231(8)	0.0335(9)	0.0451(14)	0.0160(8)	0.0039(8)	0.0021(7)
O12	0.0430(10)	0.0285(9)	0.0232(12)	0.0065(7)	0.0097(9)	-0.0057(7)
O13	0.0469(11)	0.0461(11)	0.0225(13)	0.0069(8)	0.0089(10)	0.0064(9)
O14	0.0415(11)	0.0614(13)	0.0401(15)	0.0154(10)	0.0175(10)	0.0273(10)
O15	0.0866(18)	0.0591(14)	0.0376(16)	0.0284(11)	0.0380(14)	0.0369(13)
O16	0.0405(10)	0.0413(10)	0.0490(15)	0.0166(9)	0.0229(10)	0.0175(8)
O1	0.0402(11)	0.0438(11)	0.0347(15)	0.0085(9)	0.0039(10)	0.0018(9)
O2	0.0559(13)	0.0562(14)	0.0521(18)	0.0217(12)	0.0208(12)	0.0249(11)
O3	0.0635(16)	0.0633(15)	0.056(2)	0.0272(13)	0.0219(14)	0.0247(12)
O4	0.0686(17)	0.0514(14)	0.090(3)	0.0363(16)	-0.0195(16)	0.0079(12)
O5	0.0384(11)	0.0649(15)	0.0407(16)	0.0067(11)	0.0139(11)	0.0142(10)
Cl1	0.0465(4)	0.0377(4)	0.0479(6)	0.0094(3)	-0.0116(4)	0.0076(3)

**Bindungslängen im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O:**

Bindung	d [Å]	Bindung	d [Å]	Bindung	d [Å]
Co1–N1	1.961(3)	N4–H4A	0.9005	O14–C11	1.257(4)
Co1–N2	1.976(3)	N4–H4B	0.8995	O15–C14	1.251(4)
Co1–N3	1.978(3)	N5–H5A	0.9003	O16–C14	1.248(4)
Co1–N4	1.977(3)	N5–H5B	0.9008	C11–C12	1.537(4)
Co1–N5	1.967(3)	N6–H6A	0.9006	C12–C13	1.522(4)
Co1–N6	1.964(3)	N6–H6B	0.8998	C13–C14	1.537(4)
N1–C1	1.491(4)	C1–H1C	0.9703	C12–H12A	0.9805
N2–C2	1.494(4)	C1–H1D	0.9699	C13–H13	0.9804
N3–C3	1.474(5)	C2–H2C	0.97	O11–H11	0.8203
N4–C4	1.487(4)	C2–H2D	0.9701	O12–H12	0.8202
N5–C5	1.486(4)	C3–H3C	0.97	O1–H102	0.90(3)
N6–C6	1.494(4)	C3–H3D	0.9703	O1–H101	0.87(4)
C1–C3	1.499(4)	C4–H4C	0.97	O2–H201	0.88(4)
C2–C5	1.499(5)	C4–H4D	0.9697	O2–H202	0.85(4)
C4–C6	1.502(5)	C5–H5C	0.9701	O3–H302	0.85(4)
N1–H1A	0.9002	C5–H5D	0.9701	O3–H301	0.87(4)
N1–H1B	0.8999	C6–H6C	0.9705	O4–H401	0.91(3)
N2–H2A	0.9004	C6–H6D	0.9706	O4–H402	0.87(3)

**Bindungslängen im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O (fortgesetzt):**

Bindung	<i>d</i> [Å]	Bindung	<i>d</i> [Å]	Bindung	<i>d</i> [Å]
N2–H2B	0.8999	O11–C12	1.428(3)	O5–H501	0.84(3)
N3–H3A	0.8999	O12–C13	1.421(3)	O5–H502	0.86(3)
N3–H3B	0.8998	O13–C11	1.246(4)		

**Wasserstoffbrückenbindungen im  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>][C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]Cl · 5 H<sub>2</sub>O:**

Bindung	<i>d</i> <sub>D–H</sub> [Å]	<i>d</i> <sub>H···A</sub> [Å]	<i>d</i> <sub>D···A</sub> [Å]	< D–H···A/°
N1–H1A···Cl1	0.90	2.48	3.341(3)	160.7
N1–H1B···O16	0.90	2.05	2.927(3)	164.9
N1–H1B···O15	0.90	2.63	3.351(4)	137.6
N2–H2A···O12	0.90	2.26	3.072(4)	149.6
N2–H2A···O13	0.90	2.51	3.166(3)	129.7
N2–H2B···O15	0.90	2.00	2.895(4)	176.8
N3–H3A···O13	0.90	2.17	3.016(4)	155.4
N3–H3A···O11	0.90	2.36	3.030(4)	131.2
N3–H3B···O5	0.90	2.10	2.950(4)	156.3
N4–H4A···Cl1	0.90	2.61	3.456(3)	156.6
N4–H4B···O2	0.90	2.22	3.074(4)	157.7
N5–H5A···Cl1	0.90	2.37	3.245(3)	164.8
N5–H5B···O1	0.90	2.13	3.018(4)	167.3
N6–H6A···O11	0.90	2.14	2.977(3)	153.9
N6–H6A···O12	0.90	2.59	3.250(4)	130.8
N6–H6B···O1	0.90	2.39	3.220(4)	153.2
O11–H11···O1	0.82	1.97	2.771(3)	164.4
O12–H12···Cl1	0.82	2.70	3.323(3)	134.4
O1–H101···O4	0.872(18)	1.90(2)	2.679(4)	148(3)
O1–H102···O3	0.895(18)	1.87(2)	2.739(4)	163(4)
O2–H202···O15	0.853(18)	1.82(2)	2.654(3)	167(4)
O3–H301···O14	0.874(18)	1.95(2)	2.772(4)	156(4)
O3–H302···Cl1	0.850(19)	2.38(2)	3.183(3)	157(4)
O4–H401···O1	0.910(17)	1.844(10)	2.679(4)	151(3)
O4–H402···O16	0.872(19)	1.89(2)	2.743(3)	165(4)
O4–H402···O12	0.872(19)	2.84(5)	3.399(4)	124(4)
O5–H502···O2	0.863(19)	2.53(4)	3.042(4)	119(3)
O5–H501···O14	0.847(18)	1.912(19)	2.752(3)	171(4)
O5–H502···Cl1	0.863(19)	2.57(3)	3.292(3)	142(3)

## C.3 UH-3

## C.3.1 Einkristall-Strukturlösung

## Parameter der Einkristallanalyse von UH-3:

Summenformel	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3][\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})\text{H}_6(\text{PO}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
molare Masse	988.32 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$	10.372(2) Å
$b$	15.062(4) Å
$c$	21.554(5) Å
$\beta$	115.41(2)°
Zellvolumen	3041.5 Å <sup>3</sup>
$\rho$	2.158 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Kristallabmessungen	0.26 mm, 0.13 mm, 0.06 mm
$R_{\text{int}}$	9.3 %
$R_{\text{I(all)}}$	7.19 %
$wR^2$	8.43 %
Goof $S$	0.827
Reflexe	43158 (5853 unabhängige)
$h$	-12 bis 12
$k$	-18 bis 18
$l$	-26 bis 26
Vollständigkeit	98 %

## Atompositionen im UH-3:

Atom	sof	x	y	z	$U_{\text{(eq)}} [\text{Å}^2]$
Zn1	1	1.15836(6)	-0.09107(3)	-0.09107(3)	0.23141(3)
Zn2	1	0.68023(6)	0.14088(3)	0.14088(3)	0.25574(3)
Zn3	1	0.49123(7)	0.46897(4)	0.46897(4)	0.09252(3)
P4	1	0.92176(14)	0.05231(8)	0.05231(8)	0.22561(7)
P5	1	0.87128(15)	0.26664(8)	0.26664(8)	0.38883(7)
P6	1	0.4476(14)	-0.00198(8)	-0.00198(8)	0.25208(6)
P7	1	0.66284(14)	0.27896(8)	0.27896(8)	0.14232(6)
P8	1	1.30139(15)	0.09456(8)	0.09456(8)	0.44376(7)
O1	1	0.9114(5)	0.3407(3)	0.3407(3)	0.3541(2)
O2	1	0.7911(4)	0.3299(2)	0.3299(2)	0.19182(19)
O3	1	0.2878(4)	0.0002(2)	0.0002(2)	0.22925(18)
O4	1	0.9922(4)	-0.0381(2)	-0.0381(2)	0.23666(19)
O5	1	1.0363(4)	0.1245(2)	0.1245(2)	0.26741(18)
O6	1	0.8084(4)	0.0494(2)	0.0494(2)	0.25232(19)
O7	1	0.8659(4)	0.0834(2)	0.0834(2)	0.15183(17)
O8	1	0.7574(4)	0.2058(3)	0.2058(3)	0.34112(19)

**Atompositionen im UH-3 (fortgesetzt):**

Atom	sof	x	y	z	$U_{(eq)}$ [Å <sup>2</sup> ]
O9	1	0.4996(4)	0.0907(2)	0.0907(2)	0.24697(19)
O10	1	0.5987(4)	0.221(2)	0.221(2)	0.17923(18)
O11	1	1.005(4)	0.2154(3)	0.2154(3)	0.43859(17)
O12	1	0.8213(5)	0.3047(3)	0.3047(3)	0.4428(2)
O13	1	0.4821(4)	-0.066(2)	-0.066(2)	0.20277(19)
O14	1	0.7145(4)	0.219(2)	0.219(2)	0.09732(18)
O15	1	0.5486(4)	0.3382(2)	0.3382(2)	0.09023(17)
O16	1	0.65(5)	0.5352(3)	0.5352(3)	0.0974(2)
O17	1	0.5278(4)	-0.045(2)	-0.045(2)	0.32176(17)
O18	1	0.3152(4)	0.4448(2)	0.4448(2)	0.0108(18)
O19	1	1.1484(4)	0.1212(3)	0.1212(3)	0.39853(19)
O20	1	0.3933(5)	0.3173(3)	0.3173(3)	-0.0381(2)
O51	$\frac{3}{4}$	0.3438(8)	-0.0569(4)	-0.0569(4)	0.0629(3)
O52	$\frac{3}{4}$	0.4481(13)	0.117(6)	0.117(6)	-0.0309(6)
O53	$\frac{1}{4}$	0.594(2)	0.3301(14)	0.3301(14)	0.4533(9)
O54	$\frac{1}{4}$	0.5488(19)	0.0019(12)	0.0019(12)	0.0976(8)
O55	1	0.8335(8)	-0.0467(4)	-0.0467(4)	0.0591(3)
O60	1	0.6162(8)	0.1109(4)	0.1109(4)	0.4176(4)
Co1	1	0.16385(7)	0.283(4)	0.283(4)	0.15274(3)
N11	1	0.2413(5)	0.2657(3)	0.2657(3)	0.0846(2)
N12	1	0.3547(4)	0.2664(3)	0.2664(3)	0.2272(2)
N13	1	0.1857(4)	0.4122(3)	0.4122(3)	0.1501(2)
N14	1	0.9687(4)	0.1955(3)	0.1955(3)	0.5815(2)
N15	1	0.131(5)	0.1541(2)	0.1541(2)	0.145(2)
N16	1	0.1034(4)	0.2947(3)	0.2947(3)	0.2265(2)
C11	1	0.0716(6)	0.4489(3)	0.4489(3)	0.0858(3)
C12	1	0.2612(6)	0.1686(3)	0.1686(3)	0.0761(3)
C13	1	-0.0643(6)	0.4016(3)	0.4016(3)	0.0752(3)
C14	1	0.1384(6)	0.1201(3)	0.1201(3)	0.082(3)
C15	1	0.2279(6)	0.3065(3)	0.3065(3)	0.2933(3)
C16	1	0.3453(6)	0.248(3)	0.248(3)	0.2932(3)

## Positionen der Wasserstoffatome im UH-3:

Atom	sof	x	y	z	$U_{(\text{iso})} [\text{\AA}^2]$
H5	½	1.067(9)	0.115(5)	0.115(5)	0.037
H7	½	0.797(9)	0.048(5)	0.048(5)	0.035
H11	½	1.038(8)	0.183(7)	0.183(7)	0.042
H12	¾	0.761(8)	0.347(4)	0.347(4)	0.059
H13	¾	0.444(7)	-0.045(3)	-0.045(3)	0.041
H14	1	0.77(5)	0.177(3)	0.177(3)	0.041
H19A	½	1.137(3)	0.127(6)	0.127(6)	0.051
H19B	½	1.093(3)	0.143(6)	0.143(6)	0.051
H20	1	0.446(6)	0.314(2)	0.314(2)	0.066
H51A	¾	0.428(4)	-0.032(6)	-0.032(6)	0.071
H51B	¾	0.286(7)	-0.024(5)	-0.024(5)	0.071
H52A	¾	0.494(17)	0.16(7)	0.16(7)	0.142
H52B	¾	0.431(17)	0.079(7)	0.079(7)	0.142
H53A	¼	0.61(3)	0.351(13)	0.351(13)	0.061
H53B	¼	0.62(3)	0.274(6)	0.274(6)	0.061
H54A	¼	0.465(12)	0.004(17)	0.004(17)	0.055
H54B	¼	0.54(2)	0.038(13)	0.038(13)	0.055
H55A	1	0.847(11)	-0.005(4)	-0.005(4)	0.125
H55B	1	0.878(11)	-0.093(4)	-0.093(4)	0.125
H60A	1	0.632(12)	0.144(6)	0.144(6)	0.141
H60B	1	0.634(13)	0.159(4)	0.159(4)	0.141
H11A	1	0.1809	0.289	0.289	0.032
H11B	1	0.3256	0.294	0.294	0.032
H11C	1	0.0944	0.4384	0.4384	0.035
H11D	1	0.0617	0.5123	0.5123	0.035
H12A	1	0.3983	0.2207	0.2207	0.029
H12B	1	0.4072	0.3155	0.3155	0.029
H12C	1	0.3517	0.1485	0.1485	0.036
H12D	1	0.2605	0.1574	0.1574	0.036
H13A	1	0.1801	0.4372	0.4372	0.031
H13B	1	0.2719	0.4251	0.4251	0.031
H13C	1	-0.0958	0.42	0.42	0.034
H13D	1	-0.1392	0.415	0.415	0.034
H14A	1	0.9055	0.2245	0.2245	0.03
H14B	1	0.9606	0.2166	0.2166	0.03
H14C	1	0.0496	0.1318	0.1318	0.037
H14D	1	0.1554	0.0566	0.0566	0.037

**Positionen der Wasserstoffatome im UH-3 (fortgesetzt):**

Atom	sof	x	y	z	$U_{(iso)} [\text{Å}^2]$
H15A	1	0.1974	0.1268	0.1268	0.028
H15B	1	0.0446	0.142	0.142	0.028
H15C	1	0.2037	0.2898	0.2898	0.035
H15D	1	0.2582	0.368	0.368	0.035
H16A	1	0.0447	0.3417	0.3417	0.028
H16B	1	0.0548	0.2458	0.2458	0.028
H16C	1	0.435	0.2619	0.2619	0.036
H16D	1	0.3231	0.186	0.186	0.036

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im UH-3:**

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
Zn1	0.0186(3)	0.0154(3)	0.034(3)	0.0011(2)	0.0138(3)	0.0011(2)
Zn2	0.0194(3)	0.0154(3)	0.0307(3)	0.0006(2)	0.0138(3)	0.0003(2)
Zn3	0.0337(4)	0.028(3)	0.0254(3)	-0.0002(3)	0.0122(3)	-0.0124(3)
P4	0.0197(7)	0.0131(6)	0.0305(7)	0.0028(5)	0.0145(6)	0.0029(5)
P5	0.0271(8)	0.0205(6)	0.0263(7)	-0.0012(5)	0.0129(6)	0.0015(5)
P6	0.0178(7)	0.0127(5)	0.0263(7)	0.0024(5)	0.012(5)	0.0009(5)
P7	0.0224(7)	0.0129(6)	0.0239(7)	0.0009(5)	0.0103(6)	0.0005(5)
P8	0.0232(7)	0.0204(6)	0.0271(7)	-0.0013(5)	0.0098(6)	0.0034(5)
O1	0.051(3)	0.042(2)	0.044(2)	0.0192(19)	0.014(2)	-0.006(2)
O2	0.025(2)	0.0244(18)	0.045(2)	-0.011(16)	0.0143(18)	-0.0027(16)
O3	0.0196(19)	0.0213(17)	0.046(2)	0.0061(16)	0.0155(17)	-0.0015(15)
O4	0.024(2)	0.013(16)	0.053(2)	0.0058(15)	0.0241(18)	0.0041(14)
O5	0.038(2)	0.0198(17)	0.033(2)	-0.0008(15)	0.0117(18)	-0.0115(16)
O6	0.031(2)	0.0215(18)	0.051(2)	0.0065(16)	0.0293(19)	0.009(15)
O7	0.036(2)	0.0234(18)	0.0272(19)	0.0011(15)	0.012(17)	0.0053(16)
O8	0.045(3)	0.045(2)	0.036(2)	-0.015(18)	0.014(2)	-0.015(2)
O9	0.024(2)	0.0152(17)	0.056(2)	0.0028(16)	0.0247(18)	-0.0017(14)
O10	0.028(2)	0.0268(19)	0.041(2)	0.0133(16)	0.0188(17)	0.001(16)
O11	0.039(2)	0.038(2)	0.0241(19)	0.0051(17)	0.0103(17)	0.017(19)
O12	0.054(3)	0.055(3)	0.043(2)	-0.009(2)	0.026(2)	0.02(2)
O13	0.045(3)	0.026(19)	0.035(2)	-0.0028(16)	0.021(2)	0.0092(17)
O14	0.054(3)	0.0225(18)	0.03(2)	0.0013(16)	0.0226(19)	0.0113(18)
O15	0.04(2)	0.0202(18)	0.0256(19)	0.0069(14)	0.0082(17)	0.0095(16)
O16	0.043(3)	0.053(3)	0.052(3)	0.013(2)	0.022(2)	-0.021(2)
O17	0.028(2)	0.0297(19)	0.034(2)	0.0096(16)	0.0178(17)	0.012(16)
O18	0.035(2)	0.034(2)	0.033(2)	-0.007(16)	0.0115(18)	0.0118(17)
O19	0.035(2)	0.056(3)	0.031(2)	-0.006(2)	0.0082(18)	0.025(2)

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im UH-3 (fortgesetzt):**

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
O20	0.084(4)	0.032(2)	0.037(2)	-0.0024(19)	0.016(2)	0.028(2)
O51	0.072(5)	0.052(4)	0.056(4)	-0.001(3)	0.031(4)	-0.01(3)
O52	0.128(9)	0.076(6)	0.194(11)	-0.063(7)	0.11(8)	-0.032(6)
O53	0.05(12)	0.078(13)	0.042(10)	0.005(9)	0.036(10)	0.008(11)
O54	0.046(11)	0.055(11)	0.031(9)	-0.007(8)	0.011(8)	-0.029(9)
O55	0.112(5)	0.094(5)	0.06(3)	-0.046(3)	-0.007(3)	0.044(4)
O60	0.12(6)	0.069(4)	0.109(5)	0.007(4)	0.065(5)	-0.014(4)
Co1	0.019(4)	0.0123(3)	0.0256(3)	0.0007(3)	0.0123(3)	0.0007(3)
N11	0.03(3)	0.022(2)	0.036(2)	-0.0015(18)	0.021(2)	-0.0003(19)
N12	0.021(2)	0.018(2)	0.034(2)	-0.0053(17)	0.013(2)	-0.0001(17)
N13	0.025(2)	0.021(2)	0.038(2)	-0.0007(19)	0.02(2)	-0.0002(18)
N14	0.025(2)	0.021(2)	0.029(2)	-0.0016(17)	0.012(2)	-0.001(18)
N15	0.029(3)	0.0143(19)	0.036(2)	0.0032(17)	0.021(2)	0.0025(17)
N16	0.025(2)	0.017(2)	0.033(2)	0.0024(17)	0.017(2)	0.0017(17)
C11	0.038(3)	0.019(2)	0.035(3)	0.008(2)	0.02(3)	0.004(2)
C12	0.033(3)	0.029(3)	0.029(3)	-0.005(2)	0.015(3)	0.004(2)
C13	0.027(3)	0.021(3)	0.037(3)	0.008(2)	0.012(2)	0.009(2)
C14	0.037(3)	0.02(3)	0.037(3)	-0.009(2)	0.018(3)	-0.002(2)
C15	0.035(3)	0.026(3)	0.028(3)	-0.001(2)	0.014(3)	0.006(2)
C16	0.033(3)	0.025(3)	0.03(3)	0.004(2)	0.01(3)	0.006(2)

**Bindungslängen im UH-3:**

Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]
Zn1–O1	1.958(4)	O5–H5	0.869	N11–C12	1.499(7)
Zn1–O2	1.920(4)	O7–H7	0.876	N12–C16	1.493(7)
Zn1–O3	1.936(3)	O11–H11	0.870	N13–C11	1.490(7)
Zn1–O4	1.946(4)	O12–H12	0.861	N14–C13	1.495(6)
Zn2–O6	1.938(4)	O13–H13	0.865	N15–C14	1.484(7)
Zn2–O8	1.929(4)	O14–H14	0.873	N16–C15	1.475(7)
Zn2–O9	1.953(4)	O19–H19A	0.905	C11–C13	1.507(9)
Zn2–O10	1.922(3)	O19–H19B	0.842	C12–C14	1.520(9)
Zn3–O15	2.064(3)	O20–H20	0.885	C15–C16	1.504(9)
Zn3–O16	1.889(5)	O51–H51B	0.900(7)	N11–H11B	0.901
Zn3–O17	1.952(4)	O51–H51A	0.900(7)	N11–H11A	0.900
Zn3–O18	1.952(4)	O52–H52A	0.890(16)	N12–H12B	0.899
Zn3–O60	2.377(7)	O52–H52B	0.890(11)	N12–H12A	0.900

**Bindungslängen im UH-3 (fortgesetzt):**

Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]
P4-O4	1.515(4)	O53-H53A	0.880(14)	N13-H13A	0.900
P4-O5	1.577(4)	O53-H53B	0.880(16)	N13-H13B	0.900
P4-O6	1.516(5)	O54-H54A	0.870(18)	N14-H14A	0.900
P4-O7	1.514(4)	O54-H54B	0.900(2)	N14-H14B	0.900
P5-O1	1.498(5)	O55-H55B	0.880(8)	N15-H15A	0.900
P5-O8	1.500(4)	O55-H55A	0.880(6)	N15-H15B	0.900
P5-O11	1.547(4)	O60-H60B	0.940(7)	N16-H16A	0.900
P5-O12	1.571(5)	O60-H60A	0.930(10)	N16-H16B	0.900
P6-O3	1.513(5)			C11-H11C	0.971
P6-O9	1.518(4)	Co1-N11	1.971(5)	C11-H11D	0.970
P6-O13	1.586(4)	Co1-N12	1.957(4)	C12-H12D	0.969
P6-O17	1.515(4)	Co1-N13	1.963(5)	C12-H12C	0.970
P7-O2	1.510(4)	Co1-N14	1.973(4)	C13-H13D	0.970
P7-O10	1.514(4)	Co1-N15	1.966(3)	C13-H13C	0.970
P7-O14	1.578(4)	Co1-N16	1.951(4)	C14-H14C	0.970
P7-O15	1.523(4)			C14-H14D	0.970
P8-O16	1.492(5)			C15-H15C	0.969
P8-O18	1.511(4)			C15-H15D	0.969
P8-O19	1.517(5)			C16-H16C	0.970
P8-O20	1.583(5)			C16-H16D	0.970

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-3:**

Bindung	$d_{D-H}$ [Å]	$d_{H\cdots A}$ [Å]	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$\angle D-H\cdots A/^\circ$
O5-H5 $\cdots$ O19	0.87	1.70	2.554(5)	164.8
O7-H7 $\cdots$ O55	0.87	2.17	2.715(6)	120.0
O7-H7 $\cdots$ O54	0.87	2.48	3.223(17)	143.5
O11-H11 $\cdots$ O19	0.86	1.64	2.464(5)	159.1
O12-H12 $\cdots$ O51	0.86	1.90	2.666(8)	147.8
O13-H13 $\cdots$ O51	0.87	1.93	2.730(7)	152.8
O13-H13 $\cdots$ O54	0.87	2.20	2.829(18)	129.5
O14-H14 $\cdots$ O7	0.87	1.69	2.536(5)	164.7
O19-H19A $\cdots$ O5	0.90	1.72	2.554(5)	153.0
O19-H19B $\cdots$ O11	0.84	1.65	2.464(5)	161.7
O20-H20 $\cdots$ O15	0.88	1.69	2.554(5)	164.7
N11-H11A $\cdots$ O11	0.90	2.22	3.061(6)	154.9
N11-H11B $\cdots$ O15	0.90	2.49	3.322(6)	154.5

## Wasserstoffbrückenbindungen im UH-3 (fortgesetzt):

Bindung	$d_{D-H}$ [Å]	$d_{H\cdots A}$ [Å]	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$\angle D-H\cdots A/^\circ$
N12-H12A $\cdots$ O9	0.90	2.18	2.982(5)	147.3
N12-H12A $\cdots$ O10	0.90	2.54	3.192(6)	130.0
N12-H12B $\cdots$ O13	0.90	2.26	3.053(5)	147.0
N12-H12B $\cdots$ O17	0.90	2.62	3.432(5)	150.6
N13-H13A $\cdots$ O6	0.90	2.11	2.931(5)	150.8
N13-H13B $\cdots$ O17	0.90	1.96	2.840(6)	166.8
N14-H14A $\cdots$ O14	0.90	2.20	3.082(6)	166.6
N14-H14B $\cdots$ O12	0.90	2.39	3.171(6)	145.6
N14-H14B $\cdots$ O11	0.90	2.44	3.273(6)	154.3
N15-H15A $\cdots$ O3	0.90	2.17	2.962(5)	145.8
N15-H15B $\cdots$ O7	0.90	2.13	3.011(6)	165.6
N16-H16A $\cdots$ O4	0.90	2.17	2.938(5)	143.4
N16-H16A $\cdots$ O2	0.90	2.45	3.042(6)	123.8
N16-H16B $\cdots$ O5	0.90	2.06	2.891(5)	153.2
O51-H51A $\cdots$ O52	0.90(2)	2.22(11)	2.689(12)	112(9)
O51-H51B $\cdots$ O55	0.89(2)	2.04(3)	2.929(9)	174(9)
O52-H52A $\cdots$ O20	0.89(2)	2.61(15)	3.062(10)	113(12)
O52-H52B $\cdots$ O54	0.89(2)	1.46(7)	2.310(20)	156(16)
O53-H53A $\cdots$ O14	0.88(2)	2.29(17)	2.901(17)	127(17)
O53-H53B $\cdots$ O60	0.89(2)	2.63(11)	3.420(20)	149(18)
O54-H54B $\cdots$ O52	0.88(2)	2.20(7)	3.050(20)	163(19)
O55-H55A $\cdots$ O7	0.88(2)	1.84(2)	2.715(6)	177(10)
O55-H55B $\cdots$ O1	0.88(2)	2.25(7)	3.023(7)	147(10)
O60-H60A $\cdots$ O8	0.93(2)	2.13(5)	2.997(8)	155(10)
O60-H60B $\cdots$ O53	0.94(2)	2.62(7)	3.420(20)	144(8)

## C.3.2 Pulverröntgenbeugung am UH-3

Gemessen in Reflexion mit Cu-K $\alpha_{1+2}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598$  Å). Das Diffraktogramm konnte bislang nicht indiziert werden. Wiedergegeben sind die Intensitäten der Messung einer geringen Probenmenge in dünner Schicht mit variabler Divergenzblende. Die Intensitäten bei höheren Winkeln sind dadurch überhöht.

$2\theta$	rel. Intensität / %	$2\theta$	rel. Intensität / %
7.502	18.58	11.597	8.40
9.157	100.00	13.580	6.86
10.460	7.35	14.957	5.00
10.900	18.16	15.202	9.91
11.226	3.29	15.482	9.03

Daten der Pulverröntgenbeugung am UH-3 (fortgesetzt):

$^{\circ}2\theta$	rel. Intensität / %	$^{\circ}2\theta$	rel. Intensität / %
15.794	7.51	26.707	9.71
16.593	5.65	26.850	15.26
16.879	6.73	27.566	63.54
17.022	9.46	28.206	14.01
17.217	8.59	28.610	7.54
17.506	3.21	29.089	12.00
18.133	4.92	29.568	8.65
19.244	11.23	30.071	29.67
19.753	5.45	30.403	14.53
19.998	4.18	30.453	15.48
20.393	11.51	32.392	6.03
20.692	9.93	32.964	7.75
20.918	22.57	33.269	8.67
21.637	16.52	33.512	7.69
21.828	30.66	34.032	7.61
22.468	13.10	34.370	10.89
23.412	8.72	34.461	16.86
23.684	28.97	34.757	9.60
23.829	28.72	35.337	10.62
24.376	17.25	35.576	6.04
25.061	9.22	36.243	10.12
25.280	7.84	37.004	7.78
25.858	12.84	37.329	6.41
26.585	6.63		

### C.3.3 Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für UH-3

Valenzsumme  $S$  für alle Atome in UH-3. Berechnet nach BROWN und ALTERMATT mit  $r_0(\text{P-O}) = 1.617 \text{ \AA}$  und  $r_0(\text{Zn-O}) = 1.704 \text{ \AA}$ .<sup>[92]</sup> Für die Sauerstoffatome gibt  $S_o$  die Valenzsumme ohne Berücksichtigung der OH-Wasserstoffatome wieder,  $S_m$  die Valenzsumme mit OH-Atomen; die Bindungswalenz der O $\cdots$ H-Brückenbindungen wurde nach MOHRI berechnet mit  $r_0(\text{O-H}) = 0.974 \text{ \AA}$ .<sup>[94]</sup>

Atom	S	Atom	S
Zn1	2.118	P5	5.093
Zn2	2.141	P6	5.044
Zn3	2.170	P7	5.060
P4	5.070	P8	5.138

Atom	$S_o$	$S_m$	Atom	$S_o$	$S_m$
O1	1.951	1.952	O14	1.185	2.215
O2	1.948	1.948	O15	1.719	1.889
O3	1.933	1.933	O16	2.012	2.012
O4	1.915	1.915	O17	1.977	1.977
O5	1.207	1.873	O18	1.846	1.846
O6	1.932	1.932	O19	1.299	2.153
O7	1.527	2.330	O20	1.145	2.134
O8	2.000	2.000	O51	1.883	2.097
O9	1.897	1.897	O52	1.692	1.692
O10	1.924	1.924	O53	1.865	1.862
O11	1.333	2.052	O54	1.449	1.578
O12	1.188	2.276	O55	2.031	2.107
O13	1.163	2.231	O60	1.862	1.862

## C.4 UH-4

### C.4.1 Einkristall-Strukturlösung

#### Parameter der Einkristallanalyse:

Summenformel	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3][\text{Zn}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_3]$
molare Masse	729.83 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$	12.777(3) Å
$b$	12.149(2) Å
$c$	15.547(4) Å
$\beta$	112.37(3)°
Zellvolumen	2231.8 Å <sup>3</sup>
$\rho$	2.172 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Kristallabmessungen	0.21 mm, 0.19 mm, 0.25 mm
$R_{\text{int}}$	6.2 %
$R_{1(\text{all})}$	4.41 %
$wR^2$	6.20 %
Goof $S$	0.896
Reflexe	31927 (4350 unabhängige)
$h$	-15 bis 15
$k$	-14 bis 14
$l$	-19 bis 19
Vollständigkeit	99 %

#### Atompositionen im UH-4:

Atom	sof	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$ [Å <sup>2</sup> ]
Zn1	1	0.32350(3)	0.58714(3)	0.09318(2)	0.0197(1)
Zn2	1	0.16603(3)	0.62722(3)	0.42577(2)	0.0221(1)
Cl1	1	0.41802(7)	0.43682(7)	0.07620(6)	0.0282(3)
Cl2	1	0.08787(7)	0.46130(7)	0.43724(6)	0.0284(2)
P1	1	0.07316(7)	0.63810(7)	-0.05424(6)	0.0222(3)
P2	1	0.41690(7)	0.82241(7)	0.07677(6)	0.0191(2)
P3	1	0.26185(7)	0.54454(7)	0.27825(6)	0.0200(2)
O1	1	0.0381(3)	0.6409(2)	0.0324(2)	0.0507(11)
O2A	$\frac{3}{4}$	-0.0044(4)	0.5511(4)	-0.1171(3)	0.0337(16)
O2B	$\frac{1}{4}$	-0.0043(10)	0.4141(11)	0.1528(9)	0.032(4)
O3	1	0.19521(19)	0.5997(2)	-0.02410(15)	0.0301(8)
O4	1	0.05678(19)	0.7545(2)	-0.09061(17)	0.0355(8)
O5	1	0.2852(3)	0.5962(2)	0.2004(2)	0.0579(13)
O6	1	0.18841(19)	0.61924(18)	0.30978(15)	0.0235(7)
O7	1	0.29396(19)	0.8570(2)	0.04280(15)	0.0285(7)
O8	1	0.43534(19)	0.70401(19)	0.10837(17)	0.0305(8)

## Atompositionen im UH-4 (fortgesetzt):

Atom	sof	x	y	z	$U_{(eq)}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
O9	1	0.4623(2)	0.8327(2)	-0.00370(16)	0.0329(8)
O10	1	0.4871(2)	0.8972(2)	0.15719(16)	0.0313(8)
O11	1	0.2038(2)	0.42938(19)	0.24760(18)	0.0344(8)
O12	1	0.3710(2)	0.5179(2)	0.36161(18)	0.0449(9)
Co1	1	0.24439(3)	0.07647(3)	0.25200(3)	0.0153(1)
N1	1	0.3081(2)	-0.0349(2)	0.34904(17)	0.0211(8)
N2	1	0.1005(2)	0.0837(2)	0.2708(2)	0.0276(9)
N3	1	0.3869(2)	0.0851(2)	0.23126(19)	0.0230(8)
N4	1	0.1895(2)	-0.0489(2)	0.16740(17)	0.0214(8)
N5	1	0.1869(2)	0.1811(2)	0.14816(19)	0.0283(9)
N6	1	0.2927(2)	0.1971(2)	0.34384(19)	0.0276(9)
C1	1	0.1945(3)	-0.1500(3)	0.2224(2)	0.0282(11)
C2	1	0.3040(3)	-0.1448(3)	0.3049(2)	0.0273(10)
C3	1	0.2082(3)	0.2099(3)	0.3876(2)	0.0405(14)
C4	1	0.2816(4)	0.2329(3)	0.1338(3)	0.0415(12)
C5	1	0.0944(3)	0.1886(3)	0.3172(3)	0.0390(12)
C6	1	0.3680(4)	0.1474(3)	0.1437(3)	0.0407(12)

## Positionen der Wasserstoffatome im UH-4:

Atom	sof	x	y	z	$U_{(iso)}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
H1	1	0.0342	0.5778	0.0497	0.061
H2	$\frac{1}{4}$	-0.066(8)	0.572(13)	-0.109(11)	0.04
H9	1	0.4397	0.8905	-0.0319	0.039
H11	$\frac{3}{4}$	0.1378	0.4382	0.2122	0.041
H12	1	0.446(4)	0.457(4)	0.353(3)	0.054
H1A	1	0.2687	-0.0366	0.3862	0.037(10)
H1B	1	0.3803	-0.0176	0.3841	0.017(8)
H1C	1	0.1306	-0.1534	0.2414	0.021(8)
H1D	1	0.1933	-0.2147	0.1856	0.031(10)
H2A	1	0.0941	0.0256	0.3042	0.053(13)
H2B	1	0.0422	0.0823	0.2155	0.070(16)
H2C	1	0.3679	-0.1539	0.2865	0.041(11)
H2D	1	0.3065	-0.2025	0.3487	0.038(10)
H3A	1	0.4109	0.0167	0.226	0.038(11)
H3B	1	0.4402	0.1178	0.2804	0.046(12)
H3C	1	0.2109	0.2844	0.4104	0.036(10)
H3D	1	0.2251	0.1602	0.4398	0.050(12)

**Positionen der Wasserstoffatome im UH-4 (fortgesetzt):**

Atom	sof	x	y	z	$U_{(iso)} [\text{Å}^2]$
H4A	1	0.2327	-0.057	0.1336	0.037(10)
H4B	1	0.1178	-0.0368	0.128	0.027(9)
H4C	1	0.257	0.263	0.0715	0.051(12)
H4D	1	0.3119	0.2926	0.1776	0.061(14)
H5A	1	0.1452	0.2335	0.1607	0.072(16)
H5B	1	0.1427	0.1453	0.0964	0.058(14)
H5C	1	0.0419	0.1811	0.3482	0.055(12)
H5D	1	0.0692	0.2489	0.2735	0.060(14)
H6A	1	0.2995	0.2601	0.3161	0.058(14)
H6B	1	0.3605	0.1807	0.388	0.036(11)
H6C	1	0.3457	0.0984	0.0905	0.056(13)
H6D	1	0.4381	0.1832	0.1493	0.057(13)

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im UH-4:**

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
Zn1	0.0198(2)	0.0240(2)	0.0166(2)	-0.0010(2)	0.0082(2)	-0.0006(2)
Zn2	0.0198(2)	0.0297(2)	0.0182(2)	-0.0037(2)	0.0087(2)	-0.0028(2)
Cl1	0.0238(4)	0.0253(5)	0.0348(4)	-0.0016(4)	0.0104(4)	0.0029(3)
Cl2	0.0268(4)	0.0315(4)	0.0279(4)	-0.0002(4)	0.0117(4)	-0.0056(4)
P1	0.0162(4)	0.0265(5)	0.0241(4)	-0.0055(4)	0.0079(3)	-0.0009(3)
P2	0.0180(4)	0.0204(4)	0.0189(4)	0.0017(3)	0.0070(3)	-0.0003(3)
P3	0.0239(4)	0.0204(4)	0.0184(4)	-0.0012(3)	0.0110(4)	0.0029(3)
O1	0.068(2)	0.0456(17)	0.0643(19)	0.0239(15)	0.0541(18)	0.0197(16)
O2A	0.026(2)	0.032(3)	0.036(3)	-0.0035(19)	0.0037(19)	-0.0088(18)
O2B	0.023(5)	0.033(8)	0.036(7)	-0.010(6)	0.007(5)	-0.007(5)
O3	0.0232(12)	0.0443(16)	0.0209(11)	-0.0076(11)	0.0064(10)	0.0056(11)
O4	0.0217(13)	0.0391(15)	0.0454(15)	0.0167(13)	0.0123(12)	-0.0003(11)
O5	0.111(3)	0.0403(17)	0.0549(18)	0.0079(14)	0.068(2)	0.0111(17)
O6	0.0293(12)	0.0238(12)	0.0218(11)	-0.0002(9)	0.0146(10)	0.0066(10)
O7	0.0221(12)	0.0425(15)	0.0200(11)	0.0022(11)	0.0070(10)	0.0088(11)
O8	0.0221(12)	0.0238(13)	0.0402(14)	0.0082(11)	0.0058(11)	-0.0016(10)
O9	0.0357(14)	0.0425(16)	0.0292(13)	0.0052(11)	0.0222(12)	0.0086(12)
O10	0.0329(14)	0.0354(15)	0.0276(12)	-0.0065(11)	0.0137(11)	-0.0142(11)
O11	0.0303(13)	0.0218(13)	0.0426(16)	-0.0062(11)	0.0043(12)	0.0025(11)
O12	0.0290(14)	0.0531(18)	0.0404(15)	-0.0178(14)	-0.0005(12)	0.0169(13)
Co1	0.0165(2)	0.0183(2)	0.0119(2)	0.0005(2)	0.0065(2)	0.0009(2)
N1	0.0202(14)	0.0255(15)	0.0178(13)	0.0022(11)	0.0074(12)	0.0008(11)
N2	0.0241(15)	0.0361(17)	0.0257(15)	0.0020(14)	0.0129(13)	0.0043(13)
N3	0.0214(14)	0.0232(15)	0.0266(14)	0.0001(13)	0.0115(12)	-0.0022(12)

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im UH-4 (fortgesetzt):**

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
N4	0.0186(14)	0.0281(15)	0.0167(13)	-0.0018(11)	0.0057(12)	-0.0002(11)
N5	0.0350(17)	0.0307(17)	0.0230(15)	0.0072(13)	0.0152(14)	0.0090(14)
N6	0.0347(17)	0.0239(16)	0.0233(15)	-0.0040(13)	0.0099(14)	0.0000(13)
C1	0.033(2)	0.0208(18)	0.0309(18)	-0.0006(15)	0.0122(16)	-0.0047(15)
C2	0.0334(19)	0.0185(18)	0.0269(17)	0.0045(15)	0.0081(15)	0.0021(15)
C3	0.057(3)	0.042(2)	0.0238(19)	-0.0050(17)	0.0168(19)	0.020(2)
C4	0.052(2)	0.040(2)	0.037(2)	0.0168(19)	0.022(2)	-0.001(2)
C5	0.046(2)	0.040(2)	0.042(2)	-0.0011(19)	0.029(2)	0.0104(19)
C6	0.050(2)	0.040(2)	0.049(2)	0.011(2)	0.038(2)	-0.0004(19)

**Bindungslängen im UH-4:**

Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]
P1–O1	1.573(3)	O1–H1	0.8202	N1–H1A	0.8994
P1–O2A	1.522(5)	O2A–H2	0.878 (21)	N1–H1B	0.8997
P1–O2B	1.581(13)	O2B–H2	1.33(13)	N2–H2A	0.8983
P1–O3	1.521(3)	O9–H9	0.82	N2–H2B	0.8983
P1–O4	1.508(3)	O11–H11	0.82	N3–H3B	0.8996
P2–O7	1.514(3)	O12–H12	1.26(5)	N3–H3A	0.9002
P2–O8	1.509(3)			N4–H4A	0.9007
P2–O9	1.572(3)			N4–H4B	0.8994
P2–O10	1.530(3)			N5–H5A	0.8979
P3–O5	1.491(3)	Co1–N1	1.958(3)	N5–H5B	0.8999
P3–O6	1.515(3)	Co1–N2	1.970(3)	N6–H6B	0.8993
P3–O11	1.570(3)	Co1–N3	1.969(3)	N6–H6A	0.8988
P3–O12	1.534(3)	Co1–N4	1.960(3)	C1–H1C	0.9691
Zn1–Cl1	2.2597(11)	Co1–N5	1.964(3)	C1–H1D	0.9689
Zn1–O3	1.939(2)	Co1–N6	1.974(3)	C2–H2C	0.9687
Zn1–O5	1.911(3)	N1–C2	1.493(4)	C2–H2D	0.9693
Zn1–O8	1.964(3)	N2–C5	1.481(5)	C3–H3C	0.9679
Zn2–Cl2	2.2865(11)	N3–C6	1.495(5)	C3–H3D	0.9677
Zn2–O6	1.933(2)	N4–C1	1.484(4)	C4–H4C	0.969
Zn2–O4	1.951(3)	N5–C4	1.455(6)	C4–H4D	0.969
Zn2–O7	1.938(2)	N6–C3	1.487(5)	C5–H5C	0.9678
		C1–C2	1.497(5)	C5–H5D	0.9672
		C3–C5	1.472(6)	C6–H6C	0.9697
		C4–C6	1.481(7)	C6–H6D	0.9693

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-4:**

Bindung	$d_{D-H}$ [Å]	$d_{H...A}$ [Å]	$d_{D...A}$ [Å]	$\angle D-H...A/^\circ$
O1-H1...O2A	0.82	2.00	2.791(5)	162.1
O2A-H2...O11	0.88(2)	2.21(15)	2.594(5)	106(12)
O9-H9...O12	0.82	1.91	2.680(4)	156.3
O10-H10...O12	1.18(4)	1.26(4)	2.435(3)	178(0)
O11-H11...O2A	0.82	1.79	2.594(5)	168.2
N1-H1A...O3	0.90	2.10	2.959(3)	159.4
N1-H1B...Cl1	0.90	2.47	3.259(3)	146.0
N2-H2A...O2A	0.90	2.26	3.049(5)	145.9
N2-H2B...Cl2	0.90	2.75	3.541(3)	147.7
N3-H3A...O10	0.90	2.23	3.049(4)	150.3
N3-H3B...O8	0.90	2.13	3.025(4)	176.5
N4-H4A...O7	0.90	2.13	2.968(3)	154.3
N4-H4B...Cl2	0.90	2.43	3.292(3)	160.4
N4-H4B...Cl2*	0.90	2.99	3.476(3)	116.0
N5-H5A...O4	0.90	2.39	2.997(4)	124.7
N5-H5B...Cl2	0.90	2.64	3.491(3)	158.1
N6-H6A...O11	0.90	2.42	3.193(4)	144.0
N6-H6B...O8	0.90	2.60	3.267(4)	131.2

**C.4.2 Pulverröntgenbeugung am UH-4**

Gemessen in Reflexion mit Cu-K $\alpha_{1+2}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598$  Å). Wiedergegeben sind die Intensitäten einer Messung mit fester Divergenzblende. Einige Maxima entsprechen überlagerten Reflexen. Diese sind mit „M“ gekennzeichnet.

$2\theta$	rel. Intensität / %	h	k	l	
10.473	34.10	1	1	0	
13.857	100.00	-1	1	2	
14.625	21.75	0	2	0	
15.015	34.20	2	0	0	
15.411	4.16	-2	0	2	
15.883	39.30	0	2	1	
18.669	20.73	-1	1	3	
19.178	9.89	0	2	2	
20.215	21.60	-2	2	1	M
20.997	7.55	2	2	0	
21.294	7.87	-2	2	2	M
22.268	22.13	-3	1	1	M
22.687	5.59	-1	2	3	M

Daten der Pulverröntgenbeugung am UH-4 (fortgesetzt):

$^{\circ}2\theta$	rel. Intensität / %	h	k	l	
22.846	60.37	0	3	1	M
23.277	17.87	1	3	0	M
23.502	22.79	2	2	1	
23.639	44.31	-2	0	4	M
24.001	31.41	-2	2	3	M
24.166	8.45	-1	1	4	
24.823	21.79	0	0	4	M
24.998	6.77	-1	3	2	
26.110	4.90	-2	3	1	
26.523	7.63	-3	0	4	
26.602	6.46	3	1	1	
26.683	11.12	2	3	0	M

#### C.4.3 Ergebnisse der Bindungvalenzrechnung für UH-4

Valenzsumme  $S$  für alle Atome in UH-3. Berechnet nach BROWN und ALTERMATT mit  $r_0(\text{P-O}) = 1.617 \text{ \AA}$  und  $r_0(\text{Zn-O}) = 1.704 \text{ \AA}$ .<sup>[92]</sup> Für die Sauerstoffatome gibt  $S_o$  die Valenzsumme ohne Berücksichtigung der OH-Wasserstoffatome wieder,  $S_m$  die Valenzsumme mit OH-Atomen; die Bindungvalenz der  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen wurde nach MOHRI berechnet mit  $r_0(\text{O-H}) = 0.974 \text{ \AA}$ .<sup>[94]</sup>

Atom	$S$	Atom	$S$
Zn1	2.132	P1	5.008
Zn2	2.079	P2	5.058
		P3	5.108

Atom	$S_o$	$S_m$	Atom	$S_o$	$S_m$
O1	1.125	2.307	O7	1.853	1.935
O2A	1.292	1.853	O8	1.833	1.958
O3	1.827	1.912	O9	1.131	2.314
O4	1.854	1.911	O10	1.266	1.831
O5	1.977	1.977	O11	1.134	2.075
O6	1.857	1.857	O12	1.251	1.728

**C.4.4 Vergleich der Atompositionen mit der Symmetrie der Raumgruppe C2/c**

Atom	Position in UH-4			Position mit C2-Achse			Abweichung [Å]
	x	y	z	x	y	z	
P3	0.262	0.545	0.278	0.250	0.545	0.250	0.46
O11	0.204	0.429	0.247	0.166	0.474	0.193	1.11
O12	0.371	0.518	0.362	0.334	0.474	0.307	1.11
Co1	0.244	0.076	0.252	0.250	0.076	0.250	0.08
Zn1	0.324	0.587	0.093	0.329	0.607	0.084	0.29
Zn2	0.166	0.627	0.426	0.171	0.607	0.416	0.29
Cl1	0.418	0.437	0.076	0.415	0.449	0.069	0.19
Cl2	0.088	0.461	0.437	0.085	0.449	0.431	0.19
P1	0.073	0.638	-0.054	0.078	0.658	-0.065	0.30
P2	0.417	0.822	0.077	0.422	0.842	0.065	0.30
O1	0.038	0.640	0.033	0.038	0.654	0.018	0.27
O2	-0.003	0.556	-0.122	-0.008	0.579	-0.140	0.40
O3	0.195	0.600	-0.024	0.201	0.621	-0.009	0.35
O4	0.435	0.704	0.108	0.439	0.725	0.099	0.29
O5	0.285	0.596	0.200	0.295	0.603	0.199	0.15
O6	0.188	0.619	0.310	0.215	0.603	0.301	0.41
O7	0.294	0.857	0.043	0.299	0.879	0.009	0.59
O8	0.057	0.755	-0.091	0.061	0.725	-0.099	0.39
O9	0.462	0.833	-0.004	0.462	0.846	-0.018	0.27
O10	0.487	0.897	0.157	0.492	0.921	0.140	0.40
N1	0.308	-0.035	0.349	0.309	-0.042	0.341	0.15
N2	0.100	0.084	0.271	0.107	0.084	0.270	0.08
N3	0.387	0.085	0.231	0.393	0.084	0.230	0.08
N4	0.190	-0.049	0.167	0.191	-0.042	0.159	0.15
N5	0.187	0.181	0.148	0.197	0.189	0.152	0.17
N6	0.293	0.197	0.344	0.303	0.189	0.348	0.17
C1	0.194	-0.150	0.223	0.195	-0.147	0.209	0.22
C2	0.304	-0.145	0.305	0.305	-0.147	0.291	0.22
C3	0.208	0.210	0.388	0.213	0.221	0.377	0.23
C4	0.282	0.233	0.134	0.287	0.221	0.123	0.23
C5	0.094	0.189	0.317	0.113	0.168	0.337	0.46
C6	0.368	0.147	0.144	0.387	0.168	0.163	0.46

## C.5 UH-7

## C.5.1 Einkristall-Strukturlösung

## Parameter der Einkristallanalyse:

Summenformel	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3][\text{Zn}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_3]$
molare Masse	729.83 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$	8.3935(9) Å
$b$	9.3422(11) Å
$c$	15.179(2) Å
$\alpha$	104.42(1)°
$\beta$	105.13(1)°
$\gamma$	92.81(1)°
Zellvolumen	1104.51 Å <sup>3</sup>
$\rho$	2.194 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Kristallabmessungen	0.11 mm, 0.03 mm, 0.44 mm
$R_{\text{int}}$	6.4 %
$R_{\text{I(all)}}$	4.22 %
$wR^2$	8.71 %
Goof $S$	0.953
Reflexe	15928 (4070 unabhängige)
$h$	-10 bis 10
$k$	-11 bis 11
$l$	-18 bis 18
Vollständigkeit	92 %

## Atompositionen im UH-7:

Atom	sof	x	y	z	$U_{\text{(eq)}} [\text{Å}^2]$
Zn1	1	0.13116(5)	0.21049(4)	0.59026(3)	0.0160(1)
Zn2	1	0.65062(5)	0.07841(4)	0.92082(3)	0.0151(1)
Cl1	1	0.18587(11)	0.44284(10)	0.57080(7)	0.0227(3)
Cl2	1	0.91447(10)	0.16231(10)	0.93537(7)	0.0240(3)
P1	1	0.52942(10)	-0.24369(9)	0.92535(7)	0.0134(3)
P2	1	0.22792(10)	-0.06049(10)	0.44500(7)	0.0152(3)
P3	1	0.44849(11)	0.22836(10)	0.77081(7)	0.0151(3)
O1	1	0.6460(3)	-0.2964(3)	1.0076(2)	0.0262(9)
O2	1	0.4647(3)	-0.3778(3)	0.8395(2)	0.0222(8)
O3	1	0.6126(3)	0.1741(3)	1.04183(19)	0.0210(8)
O4	1	0.6414(3)	-0.1356(3)	0.9019(2)	0.0207(8)
O5	1	0.2710(3)	0.2091(3)	0.7115(2)	0.0299(9)
O6	1	0.4903(3)	0.0965(3)	0.8086(2)	0.0218(8)

**Atompositionen im UH-7 (fortgesetzt):**

Atom	sof	x	y	z	$U_{(eq)}$ [Å <sup>2</sup> ]
O7	1	0.1509(3)	0.0821(3)	0.4736(2)	0.0229(8)
O8	1	-0.0953(3)	0.1936(3)	0.6019(2)	0.0247(8)
O9	1	0.6625(3)	0.0956(4)	0.4635(2)	0.0308(10)
O10	1	0.3380(3)	-0.0401(3)	0.3826(2)	0.0246(9)
O11	1	0.4300(4)	-0.2632(3)	0.2848(2)	0.0306(10)
O12	1	0.5196(4)	-0.3665(3)	0.1416(2)	0.0257(9)
Co1	1	0.92337(5)	0.67707(5)	0.74672(3)	0.0123(1)
N1	1	1.0533(4)	0.8555(3)	0.8403(2)	0.0179(9)
N2	1	1.1008(4)	0.5521(4)	0.7774(2)	0.0196(9)
N3	1	0.7295(4)	0.7865(3)	0.7168(2)	0.0190(9)
N4	1	1.0229(4)	0.7424(3)	0.6576(2)	0.0177(9)
N5	1	0.7873(4)	0.5079(4)	0.6456(2)	0.0219(9)
N6	1	0.8416(4)	0.6137(3)	0.8428(2)	0.0187(9)
C1	1	1.1694(5)	0.8560(4)	0.7116(3)	0.0241(11)
C2	1	1.1193(5)	0.9555(4)	0.7917(3)	0.0235(11)
C3	1	0.9172(5)	0.4817(5)	0.8620(3)	0.0300(14)
C4	1	0.6094(5)	0.5344(5)	0.6288(3)	0.0276(11)
C5	1	1.0936(5)	0.4986(5)	0.8616(4)	0.0333(14)
C6	1	0.6028(5)	0.6949(5)	0.6290(3)	0.0255(11)

**Positionen der Wasserstoffatome im UH-7:**

Atom	sof	x	y	z	$U_{(iso)}$ [Å <sup>2</sup> ]
H1	1	0.600(6)	-0.333(5)	1.042(3)	0.031
H9	1	0.5739	0.0412	0.4438	0.037
H11	1	0.387(6)	-0.171(6)	0.316(4)	0.037
H12	1	0.538(6)	-0.446(6)	0.155(4)	0.031
H1A	1	0.9888	0.9039	0.8738	0.021
H1B	1	1.1383	0.8293	0.8808	0.021
H1C	1	1.1975	0.9129	0.6712	0.029
H1D	1	1.265	0.8084	0.7361	0.029
H2A	1	1.0901	0.4733	0.7272	0.024
H2B	1	1.2004	0.6051	0.7897	0.024
H2C	1	1.2144	1.0229	0.8355	0.028
H2D	1	1.0345	1.0139	0.7675	0.028
H3A	1	0.6844	0.8059	0.7656	0.023
H3B	1	0.7622	0.8737	0.708	0.023
H3C	1	0.8579	0.3927	0.8137	0.036
H3D	1	0.9105	0.4721	0.9231	0.036

**Positionen der Wasserstoffatome im UH-7 (fortgesetzt):**

Atom	sof	x	y	z	$U_{(\text{iso})}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
H4A	1	1.055	0.6639	0.6212	0.021
H4B	1	0.9474	0.7817	0.6194	0.021
H4C	1	0.5664	0.5141	0.6784	0.033
H4D	1	0.5431	0.4698	0.5683	0.033
H5A	1	0.8178	0.4994	0.5921	0.026
H5B	1	0.8017	0.4229	0.6629	0.026
H5C	1	1.1377	0.4039	0.8577	0.04
H5D	1	1.1595	0.5699	0.9196	0.04
H6A	1	0.8673	0.6883	0.8967	0.022
H6B	1	0.7302	0.5921	0.8221	0.022
H6C	1	0.6277	0.7112	0.5731	0.031
H6D	1	0.4928	0.7223	0.6289	0.031

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im UH-7:**

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
Zn1	0.0148(2)	0.0183(2)	0.0139(2)	0.0025(2)	0.0040(2)	0.0037(2)
Zn2	0.0146(2)	0.0159(2)	0.0145(3)	0.0027(2)	0.0050(2)	0.0026(2)
Cl1	0.0272(4)	0.0192(4)	0.0232(5)	0.0054(4)	0.0099(4)	0.0038(3)
Cl2	0.0160(4)	0.0261(5)	0.0314(6)	0.0065(4)	0.0108(4)	0.0003(3)
P1	0.0123(4)	0.0147(4)	0.0136(5)	0.0024(4)	0.0057(3)	0.0031(3)
P2	0.0130(4)	0.0171(4)	0.0173(5)	0.0038(4)	0.0076(4)	0.0038(3)
P3	0.0158(4)	0.0157(4)	0.0139(5)	0.0049(4)	0.0037(4)	0.0016(3)
O1	0.0191(13)	0.0404(16)	0.0243(17)	0.0174(14)	0.0058(11)	0.0093(12)
O2	0.0237(13)	0.0175(12)	0.0196(16)	-0.0035(11)	0.0050(11)	0.0004(10)
O3	0.0145(11)	0.0301(14)	0.0191(16)	0.0040(12)	0.0077(11)	0.0085(10)
O4	0.0247(13)	0.0148(12)	0.0282(17)	0.0064(12)	0.0163(12)	0.0033(10)
O5	0.0236(14)	0.0402(17)	0.0238(18)	0.0147(14)	-0.0022(12)	0.0006(12)
O6	0.0229(13)	0.0183(13)	0.0225(16)	0.0087(12)	0.0009(11)	0.0011(10)
O7	0.0287(14)	0.0208(13)	0.0192(16)	0.0024(12)	0.0084(12)	0.0088(11)
O8	0.0185(12)	0.0205(13)	0.0303(18)	-0.0028(12)	0.0086(12)	-0.0008(10)
O9	0.0204(13)	0.0399(17)	0.0351(19)	0.0203(15)	0.0034(12)	0.0030(12)
O10	0.0257(13)	0.0269(14)	0.0254(17)	0.0049(12)	0.0165(12)	0.0037(11)
O11	0.0391(16)	0.0262(15)	0.0387(19)	0.0121(14)	0.0286(15)	0.0056(13)
O12	0.0413(16)	0.0171(13)	0.0177(17)	0.0019(12)	0.0096(13)	0.0028(12)
Co1	0.0107(2)	0.0147(2)	0.0119(3)	0.0032(2)	0.0040(2)	0.0022(2)
N1	0.0192(14)	0.0216(15)	0.0135(17)	0.0042(13)	0.0062(12)	0.0031(12)
N2	0.0144(13)	0.0254(16)	0.0199(19)	0.0049(14)	0.0071(13)	0.0045(12)
N3	0.0191(14)	0.0216(15)	0.0197(19)	0.0085(14)	0.0081(13)	0.0049(12)

**Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome im UH-7 (fortgesetzt):**

Atom	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
N4	0.0203(14)	0.0207(15)	0.0131(18)	0.0040(13)	0.0067(13)	0.0050(12)
N5	0.0218(15)	0.0200(15)	0.0204(19)	0.0046(14)	0.0010(13)	0.0015(12)
N6	0.0139(13)	0.0217(15)	0.0228(19)	0.0073(14)	0.0080(13)	0.0031(12)
C1	0.0220(18)	0.028(2)	0.024(2)	0.0065(18)	0.0109(17)	-0.0016(15)
C2	0.0258(19)	0.0219(19)	0.021(2)	0.0034(17)	0.0081(16)	-0.0081(15)
C3	0.034(2)	0.032(2)	0.037(3)	0.023(2)	0.018(2)	0.0112(18)
C4	0.0185(18)	0.032(2)	0.027(2)	0.0096(19)	-0.0023(16)	-0.0066(16)
C5	0.029(2)	0.040(2)	0.043(3)	0.028(2)	0.013(2)	0.0136(18)
C6	0.0175(17)	0.034(2)	0.022(2)	0.0116(19)	-0.0032(15)	0.0018(15)

**Bindungslängen im UH-7:**

Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]	Bindung	$d$ [Å]
P1-O1	1.573(3)	Co1-N1	1.954(3)	N1-H1A	0.900
P1-O2	1.521(3)	Co1-N2	1.969(4)	N1-H1B	0.900
P1-O3	1.522(3)	Co1-N3	1.977(3)	N2-H2A	0.900
P1-O4	1.514(3)	Co1-N4	1.963(3)	N2-H2B	0.901
P2-O7	1.524(3)	Co1-N5	1.964(3)	N3-H3B	0.899
P2-O8	1.517(3)	Co1-N6	1.965(3)	N3-H3A	0.901
P2-O9	1.572(3)	N1-C2	1.493(5)	N4-H4A	0.901
P2-O10	1.522(3)	N2-C5	1.498(6)	N4-H4B	0.900
P3-O5	1.502(3)	N3-C6	1.498(5)	N5-H5A	0.900
P3-O6	1.503(3)	N4-C1	1.491(5)	N5-H5B	0.901
P3-O11	1.553(3)	N5-C4	1.492(6)	N6-H6B	0.900
P3-O12	1.559(3)	N6-C3	1.472(6)	N6-H6A	0.900
Zn1-Cl1	2.3027(11)	C1-C2	1.504(6)	C1-H1C	0.970
Zn1-O5	1.911(3)	C3-C5	1.483(6)	C1-H1D	0.970
Zn1-O7	1.928(3)	C4-C6	1.502(7)	C2-H2C	0.970
Zn1-O8	1.957(3)			C2-H2D	0.970
Zn2-Cl2	2.2486(10)			C3-H3C	0.971
Zn2-O3	1.947(3)			C3-H3D	0.969
Zn2-O4	1.942(3)			C4-H4C	0.969
Zn2-O6	1.926(3)			C4-H4D	0.970
O1-H1	0.85(5)			C5-H5C	0.970
O9-H9	0.820			C5-H5D	0.971
O11-H11	1.01(6)			C6-H6C	0.970
O12-H12	0.83(6)			C6-H6D	0.970

## Wasserstoffbrückenbindungen im UH-7:

Bindung	$d_{D-H}$ [Å]	$d_{H...A}$ [Å]	$d_{D...A}$ [Å]	$\angle D-H...A/^\circ$
O1-H1...O12	0.849(19)	1.89(2)	2.722(4)	165(5)
O9-H9...O10	0.82	1.97	2.770(4)	163.2
O11-H11...O10	1.01(5)	1.53(5)	2.522(4)	167(5)
O12-H12...O2	0.83(5)	1.67(5)	2.481(4)	167(5)
N1-H1A...Cl2	0.90	2.53	3.287(3)	141.7
N1-H1B...O3	0.90	2.12	2.975(4)	158.1
N1-H1B...Cl2	0.90	2.92	3.392(3)	114.3
N2-H2A...Cl1	0.90	2.65	3.321(3)	131.7
N2-H2B...O2	0.90	2.13	2.939(4)	148.7
N3-H3A...O4	0.90	2.13	3.014(4)	165.6
N3-H3B...O10	0.90	2.37	3.111(4)	140.1
N4-H4A...Cl1	0.90	2.44	3.304(3)	162.3
N4-H4A...Cl1	0.90	2.98	3.410(3)	111.5
N4-H4B...O7	0.90	2.16	3.021(4)	159.0
N5-H5A...Cl1	0.90	2.65	3.490(3)	155.3
N5-H5B...O11	0.90	2.78	3.386(4)	125.5
N6-H6A...O4	0.90	2.57	3.039(4)	112.9
N6-H6A...Cl2	0.90	2.71	3.518(4)	150.0
N6-H6A...O1	0.90	2.80	3.300(4)	116.4
N6-H6B...O2	0.90	2.33	3.157(4)	151.8

## C.5.2 Pulverröntgenbeugung am UH-7

Gemessen in Reflexion mit Cu-K $\alpha_{1+2}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598$  Å). Wiedergegeben sind die Intensitäten der Messung einer geringen Probenmenge in dünner Schicht mit variabler Divergenzblende. Die Intensitäten bei höheren Winkeln sind dadurch überhöht. Einige Maxima entsprechen überlagerten Reflexen. Diese sind mit „M“ gekennzeichnet.

$2\theta$	rel. Intensität / %	h	k	l	
9.818	66.96	0	1	0	
10.990	52.21	-1	0	1	M
13.661	27.01	0	-1	2	
14.096	20.82	1	0	1	M
14.520	36.06	-1	-1	1	
15.002	100.00	-1	1	1	
15.627	24.96	1	1	0	
16.014	21.22	-1	-1	2	
17.903	3.54	0	1	2	
18.726	6.87	0	-1	3	
18.996	41.09	0	-2	1	M

## Daten der Pulverröntgenbeugung am UH-4 (fortgesetzt):

$^{\circ}2\theta$	rel. Intensität / %	h	k	l	
19.544	6.88	-1	-1	3	
19.737	46.68	0	2	0	
21.162	15.50	-2	0	1	
21.420	20.62	-1	2	0	
22.135	10.99	-2	0	2	
22.319	52.41	-1	-2	1	M
22.951	61.52	-2	1	1	M
23.072	79.68	-2	1	0	M
23.326	13.26	0	-2	3	
23.646	14.21	1	-2	2	
23.792	50.75	1	-1	3	M
23.898	34.70	-2	-1	2	
24.662	49.67	2	0	1	M
25.294	5.31	2	1	0	
25.669	10.60	-2	-1	3	
26.026	20.75	-1	2	2	
26.195	3.35	0	2	2	
26.742	4.12	1	2	1	
27.094	4.19	1	-2	3	
27.528	5.68	0	-2	4	M
27.866	12.82	-2	2	0	M
28.196	5.79	2	1	1	
28.418	5.27	2	0	2	M
29.003	9.77	0	-3	2	
29.281	33.05	-2	-2	2	M
29.815	40.59	0	3	0	M
30.521	30.34	-1	3	0	M
31.013	7.85	0	2	3	M
31.522	10.75	-1	-3	1	M
31.565	12.72	2	2	0	
32.100	25.97	-1	-3	3	M
33.439	23.49	-3	0	3	
34.368	14.07	2	-2	3	M
35.030	22.35	-1	3	2	M
35.798	30.67	0	1	5	M
35.882	18.35	1	3	1	M
36.438	13.75	-2	1	5	M
36.785	25.69	-2	-3	2	M
38.007	5.46	0	-2	6	M

## Daten der Pulverröntgenbeugung am UH-4 (fortgesetzt):

$^{\circ}2\theta$	rel. Intensität / %	h	k	l	
38.404	7.08	3	-1	2	M
38.553	11.43	2	-2	4	M
38.725	6.32	-1	3	3	
39.270	7.41	-3	-2	1	M
39.557	10.10	1	-4	1	M
39.715	7.98	-2	-2	6	M
40.303	4.93	-1	4	0	
42.390	11.44	0	4	1	M
43.058	10.09	1	4	0	M
43.425	5.56	2	-4	1	M
44.035	4.42	2	0	5	M
45.545	9.91	0	4	2	M
45.689	14.59	-4	-1	1	M
46.536	17.83	-4	2	1	
46.891	7.01	4	-1	1	M
48.934	5.14	1	3	4	
49.306	11.05	0	-5	1	M

### C.5.3 Ergebnisse der Bindungswalenzrechnung für UH-7

Valenzsumme  $S$  für alle Atome in UH-3. Berechnet nach BROWN und ALTERMATT mit  $r_0(\text{P-O}) = 1.617 \text{ \AA}$  und  $r_0(\text{Zn-O}) = 1.704 \text{ \AA}$ .<sup>[92]</sup> Für die Sauerstoffatome gibt  $S_o$  die Valenzsumme ohne Berücksichtigung der OH-Wasserstoffatome wieder,  $S_m$  die Valenzsumme mit OH-Atomen; die Bindungswalenz der  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen wurde nach MOHRI berechnet mit  $r_0(\text{O-H}) = 0.974 \text{ \AA}$ .<sup>[94]</sup> Die mit \* gekennzeichneten Werte für die Atome O2 und O12 gelten für eine symmetrische Brückenbindung  $\text{O2}\cdots\text{H}\cdots\text{O12}$ . Die Position des H-Atoms H12 wäre dann (0.5275, -0.4944, 0.1511); der  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstand ist dann zu beiden Sauerstoffatomen 1.240  $\text{ \AA}$ .

Atom	S	Atom	S
Zn1	2.098	P1	5.039
Zn2	2.141	P2	5.015
		P3	5.081

Atom	$S_o$	$S_m$	Atom	$S_o$	$S_m$
O1	1.126	2.219	O7	1.909	1.909
O2	1.296	1.614	O8	1.814	1.869
O2*		1.819	O9	1.130	2.312
O3	1.813	1.895	O10	1.292	1.857
O4	1.848	1.974	O11	1.187	1.903
O5	1.936	1.936	O12	1.196	2.440
O6	1.909	1.909	O12*		1.742

## C.6 UH-5

## C.6.1 Pulverröntgenbeugung am UH-5

Gemessen in Reflexion mit Cu-K $\alpha_{1+2}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ). Das Diffraktogramm konnte bislang nicht indiziert werden. Wiedergegeben sind die Intensitäten der Messung einer geringen Probenmenge in dünner Schicht mit variabler Divergenzblende. Die Intensitäten bei höheren Winkeln sind dadurch überhöht.

$^{\circ}2\theta$	rel. Intensität / %	$^{\circ}2\theta$	rel. Intensität / %
10.084	57.18	30.027	9.68
11.907	10.32	30.758	20.19
12.941	32.16	31.062	24.98
13.622	5.79	31.310	10.18
14.087	17.01	31.571	17.78
14.280	4.97	32.282	32.70
14.864	7.22	33.006	8.64
15.639	13.65	33.639	21.02
16.642	19.28	33.970	10.84
16.823	11.18	34.191	13.03
18.007	6.98	34.505	8.68
18.263	6.51	35.197	6.09
19.320	27.06	35.462	10.76
20.245	38.39	36.211	31.52
20.713	32.24	36.466	14.10
21.327	52.55	37.075	7.95
21.698	5.02	37.219	8.43
22.104	11.09	37.563	24.03
22.824	23.97	38.054	15.83
23.356	29.23	38.155	13.11
23.564	45.65	38.214	11.39
24.337	100.00	39.319	5.53
24.841	7.95	40.119	7.01
25.412	7.43	40.411	15.28
25.760	50.12	41.297	10.54
26.049	36.32	41.888	14.41
26.583	5.48	42.503	10.47
26.771	7.36	42.841	9.57
27.046	8.78	43.014	8.83
27.605	68.37	43.438	8.67
28.087	6.35	45.730	9.48
28.424	7.99	49.010	11.56

## C.7 sonstige Daten

### C.7.1 zu Kapitel 2.2.3 : Abstandshistogramme

Für die Erstellung von Distanzplots und Distanzhistogrammen wurden die jeweiligen van-der-Waals-Radien verwendet. In Ermangelung geeigneter Daten wurde für die Ionen  $P^{5+}$  und  $Si^{4+}$  der Radius des entsprechenden Edelgases Neon benutzt, sowie für Co der Radius von Nickel (vdW-Radien von BOND<sup>[99]</sup>, Ne von COOK<sup>[101]</sup>) benutzt.

Atom	vdW-Radius
H	1.20
C	1.70
N	1.55
O	1.52
F	1.47
$Si^{4+}$ (Ne)	1.60
$P^{5+}$ (Ne)	1.60
Cl	1.80
Co (Ni)	1.60
Zn	1.40

## Liste der Veröffentlichungen

- Clemens Kühn, Peter Behrens, „UH-1, a new layered zincophosphate structure“, Posterbeitrag zur 12. Deutschen Zeolithtagung, München, 1.-3. März 2000
- Clemens Kühn, Christian Panz, Peter Behrens, „Vorgabe der Symmetrieeigenschaften von Festkörpern durch strukturdirigierte Synthese“, Posterbeitrag zur 10. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh, Münster, 26.-29. September 2000
- Clemens Kühn, Christian Panz, Peter Behrens, „Zincophosphates as host structures for inorganic complexes“, Posterbeitrag zur 13. Deutschen Zeolithtagung, Erlangen, 7.-9. März 2001.
- Clemens Kühn, Olaf Oellrich, Peter Behrens, Christian Seebacher, Jens Peter Rau, Fred-Walter Deeg, Christoph Bräuchle, „AlPO<sub>4</sub>-5 crystals with glowing tips: What causes the luminescence ?“, Posterbeitrag zur 14. Deutschen Zeolithtagung, Frankfurt am Main, 6.-8. März 2002.
- Clemens Kühn, Stefan Klingelhöfer, Peter Behrens, „UH-3, a new zincophosphate framework with a very large ring. Conformational variety as a structure-directing effect.“, Kurzvortrag zur 15. Deutschen Zeolithtagung, Kaiserslautern, 5.-7. März 2003.
- Clemens Kühn, Olaf Oellrich, Christian Panz, Peter Behrens, „Advances in a novel method for the fast preparation of AlPO<sub>4</sub>-5“, Posterbeitrag zur 15. Deutschen Zeolithtagung, Kaiserslautern, 5.-7. März 2003.
- Clemens Kühn, Peter Behrens, „More conformational variety through structure directing synthesis.“, Kurzvortrag zur 9. European Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart, 3.-6. September 2003.
- P. Behrens, C. Panz, C. Kühn, B. M. Pillep, A. M. Schneider, „Guest Functionalized Crystalline Organic/Inorganic Nanohybrid Materials“ in „Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals“, F. La eri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark (Edts.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

P. Behrens, C. Kühn, Ch. Panz, S. Klingelhofer, „*Composites between Co(III)-amine complexes and zincophosphates: Structure-directing effects based on configurational and conformational isomerism*“, Posterbeitrag zur 14th International Zeolite Conference, Kapstadt, 25.-30. April 2004.

## Lebenslauf

- 19.10.72 geboren in Berlin
- von 08/79 bis 06/83 Grundschule „Auf dem Kelm“ in Lünen/NRW
- von 08/83 bis 07/88 Freiherr-vom-Stein-Gymnasium Lünen/NRW
- von 08/88 bis 05/92 Niedersächsisches Internatsgymnasium in Esens
- 26.05.1992 Abitur am genannten Gymnasium
- 10/92-10/93 Ableistung des Wehrdienstes bis 12/93 in Goslar,  
danach in Wittmund
- 10/93-01/00 Studium der Chemie an der Universität Hannover, davon
- 07/99 bis 01/00 Diplomarbeit zum Thema „Strukturdirigierte Synthese von  
Zincophosphaten“
- seit 02/00 als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Behrens,  
Hannover, dabei Anfertigung einer Promotionsarbeit über die  
Entwicklung neuer Verfahren zur Strukturdirigierenden Synthese von  
Aluminiumphosphaten und die strukturdirigierende Synthese von  
Zincophosphaten.









